

RAPPORT ANNUEL
SUR LES PROGRÈS
DE LA CHIMIE.



PARIS. IMPRIMÉ PAR BÉTHUNE ET PLON.



RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1842

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM,

PAR

J. BERZELIUS,

Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, ~~PAR~~ PH. PLANTAMOUR.



3^e ANNÉE.



PARIS,

FORTIN, MASSON ET C^{IE}, LIBRAIRES-ÉDITEURS,
4, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

—
1843.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

—◆ 1842 ◆—

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL. — VOLUMES SPÉCIFIQUES. — M. *Kopp* (1) a communiqué une critique très-profonde sur le mémoire de M. *Schræder* dont il a été question dans le rapport précédent, p. 14, et dans lequel M. *Schræder* se proposait de déterminer le changement des volumes spécifiques qui résultent des combinaisons mutuelles des éléments chimiques. Tout en rendant justice au grand mérite des déterminations de M. *Schræder*, M. *Kopp* prouve que la manière dont elles ont été exécutées ne donne aucune garantie sur l'exactitude des conclusions. Elles s'accordent bien avec les lois sur les changements des volumes de M. *Schræder*, mais elles s'accordent également bien avec plusieurs autres dont M. *Kopp* cite des exemples. Le caractère d'une base exacte d'une théorie devrait pouvoir être de nature à ne pas permettre à une foule d'autres opinions également probables de se faire valoir à la fois. Quant aux détails, je dois renvoyer au mémoire original, qui est conçu comme l'on doit désirer que tout savant juge des travaux des autres.

M. *Kopp* (2), dans une petite brochure particulière, a repris ce sujet des volumes atomiques, et a cherché à en déduire les pesanteurs spécifiques par le calcul. Il a trouvé que ces dernières approchent autant qu'on pouvait s'y attendre des pesées diverses effectuées par différents savants. Il les énumère toutes pour que le lecteur puisse juger lui-même des pesées qui lui paraissent avoir été exécutées avec le plus de soin. Cet ouvrage ne comporte pas d'extrait : il faut le lire dans son entier

(1) Poggendorf's Annalen, LII, 243.

(2) Ueber das specifische Gewicht der Chemischen Verbindungen, von Hermann Kopp, Frankfurt-sur-Mein, 1841.

pour être à même de juger de la confiance que méritent ces déterminations. Il se distingue, comme les ouvrages de M. *Kopp* en général, par l'absence complète de prévention pour une opinion en particulier. Il les examine et les critique toutes, et ne dissimule point son incertitude sur telle opinion qui l'arrête momentanément. Si nous devons une fois arriver à la vérité, c'est là le seul moyen qui pourra nous y conduire.

Nous nous bornerons à rapporter ici un seul point de cet ouvrage. M. *Kopp* a trouvé que l'opinion sur la composition des sels qui suppose qu'ils sont formés d'un métal combiné avec un corps hologène composé, résultant de la combinaison de tout l'oxygène avec le radical de l'acide, s'accorde mieux avec les bases dont il est parti, que l'opinion qui consiste à les envisager comme des composés de bases et d'acides.

Il me semble qu'il n'est pas encore temps de déterminer laquelle de ces deux opinions mérite la préférence; car on ne possède qu'une recherche dont on ne peut guère saisir d'avance le résultat définitif et qui comprenne le principe dans son ensemble. Précédemment (rapp. 1839, p. 219, éd. s.) j'ai déjà montré les difficultés qui se présentent lorsqu'on cherche à pénétrer dans les détails de la théorie à laquelle M. *Kopp* donne ici la préférence.

M. *Kopp* (1) a en outre étendu ses recherches sur le rapport qui existe entre la forme cristalline et le volume atomique. Il en a déjà été question dans le rapport précédent, p. 9, où nous avons vu que différents carbonates du règne animal ne présentent une isomorphie parfaite que lorsque leurs volumes atomiques sont égaux; mais qu'il y a égalité de forme, homéomorphie, lorsque les volumes atomiques sont à peu près semblables. Dans ce cas les angles et le rapport des axes ne sont plus parfaitement les mêmes. Ainsi, par exemple, le carbonate strontique et le carbonate plombique sont parfaitement isomorphes; mais le carbonate barytique et le carbonate calcique, dans la forme de l'aragonite, ne sont qu'homéomorphes avec les deux premiers. Quant à la forme rhomboédrique du spath calcaire ordinaire, qui est celle qu'affectent les carbonates doubles et simples de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde zincique, de l'oxyde manganéux et de l'oxyde ferreux, dont les volumes atomiques ne sont pas entièrement égaux, elle n'est qu'homéomorphe, avec quelques différences déterminables dans les angles des arêtes polaires. M. *Kopp* (2) a poursuivi ce sujet dans un mémoire postérieur, où il a prouvé, en citant des exemples pris parmi d'autres espèces de combinaisons, qu'il y a homéomorphie lorsque la différence du volume atomique de l'un des éléments n'est pas considérable, et qu'elle se rapproche de l'isomorphie, sans cependant se confondre tout à fait avec

(1) Pogg. Ann., LII, 262.

(2) Ibid., LIII, 446.

elle. Il expose trois cas principaux dans lesquels l'isomorphie existe, quoique les volumes atomiques des éléments fondamentaux ne soient pas exactement de même grandeur. Les sels d'argent et les sels de sodium présentent le premier cas ; dans ces sels il arrive que le volume du sodium, en vertu de la combinaison, se réduit à 150, tandis qu'il est réellement à celui de l'argent comme 299 : 150. Le second cas est représenté par l'oxyde stannique et l'acide titanique, l'oxyde chromique et l'oxyde ferrique. Ici, où il y a une si grande différence entre les volumes des radicaux, l'isomorphie existe néanmoins, parce que le volume atomique de l'oxygène est doublé dans l'acide titanique et dans l'oxyde ferrique. Le troisième cas a lieu lorsque, dans les combinaisons entre les oxydes, les volumes atomiques des radicaux ne sont pas égaux, mais que le volume de l'oxygène ou de l'eau qui en font partie est d'une grandeur qui rende la différence des sommes insignifiante. Les exemples qu'il cite sont : l'ilménite = $\text{Fe} \ddot{\text{T}}\text{i}$ et l'oxyde ferrique $\ddot{\text{F}}\text{e}$, le sulfate zincique $\text{Zn} \ddot{\text{S}} \ddot{\text{H}}^7$ et le sulfate niccolique $\text{Ni} \ddot{\text{S}} \ddot{\text{H}}^7$. Cette application de la théorie des volumes atomiques à l'explication de l'isomorphie de ces corps pourrait peut-être dans la suite ne pas renfermer la véritable interprétation de ce phénomène.

Qu'il me soit permis, à l'occasion du nom de *volume atomique*, de faire ici une observation que je ne crois pas sans importance pour les vues fondamentales de ce genre de recherches. L'idée d'atomes repose, sans contredit, sur une supposition hypothétique; mais cette supposition s'accorde en tous points avec les résultats de l'expérience auxquels nous sommes arrivés jusqu'à présent. Elle peut donc être exacte quoiqu'on ne puisse le démontrer directement, et il faut être conséquent dans les déductions que l'on fait de cette supposition. Si les atomes sont des corps d'une extrême petitesse et mécaniquement indivisibles, il faut aussi que, en dehors des combinaisons, ils aient une forme et une grandeur invariables. Lorsque nous déduisons les volumes atomiques des éléments fondamentaux de leurs pesanteurs spécifiques, la distance entre ces éléments, qui est déterminée par le degré de chaleur et qui varie suivant la plus ou moins grande force de cohésion, sans cependant être jamais annulée, constitue un élément principal dans cette détermination. Il paraît évident que cette distance ne peut pas être égale pour tous les corps, d'où il résulte que ce que nous appelons volume atomique est un rapport composé du volume atomique réel dans le cas où il existerait des différences dans la grandeur des différents atomes fondamentaux, et de la distance qui sépare les atomes dans une agrégation d'atomes. J'ai déjà essayé d'attirer l'attention sur ce sujet dans le Rapport 1840, p. 18. Il n'en résulte donc point l'idée de véritables volumes atomiques, mais seulement celle de l'espace différent qu'un même nombre d'atomes

d'éléments fondamentaux occupent à une température donnée, espace qui, comme nous le savons tous, peut diminuer par la pression.

Quand il s'agira de calculer les changements des volumes atomiques des éléments fondamentaux dans des combinaisons, au moyen des volumes atomiques de ces éléments obtenus comme il vient d'être dit, il y aura une nouvelle force qui sera entrée en jeu, la force de combinaison; et les atomes combinés chimiquement se seront rapprochés mutuellement plus que les atomes non combinés ne l'étaient. On a donc affaire ici avec des éléments fondamentaux réunis chimiquement, si toutefois il en existe, et avec la distance qui sépare les atomes de même nature retenus par la force de cohésion. M. Kopp (1), ayant égard à cette circonstance, observe qu'en se servant du nom de *volume atomique* il n'avait fait qu'adopter une expression usitée, tout en reconnaissant bien son impropriété. Le nom de *volume équivalent* a le même défaut, ce qui l'a engagé à proposer celui de *volume spécifique*, qui certainement est très-bon. Dans la quatrième édition allemande (2) de mes *Éléments de chimie* j'ai fait usage de l'expression *volume moléculaire*.

Dans un autre mémoire M. Kopp (3) a essayé de déterminer les changements de poids spécifique qui résultent du mélange de corps liquides. On sait en effet que la plupart des corps que l'on mélange ne possèdent pas après cette opération le poids spécifique que l'on déduit par un simple calcul du poids spécifique des corps mélangés et de leurs quantités relatives. Nous en voyons des exemples dans l'étain et le plomb qu'on fond ensemble et dans les mélanges d'alcool et d'eau. Cette différence tient, comme on sait, à ce qu'il se forme des combinaisons chimiques dont la pesanteur spécifique ne correspond pas à celle d'un simple mélange. On trouvera les détails dans le mémoire original. Il s'est aussi occupé des changements de la pesanteur spécifique de l'eau suivant les différentes températures. Des mélanges d'acide sulfurique et d'eau l'ont aussi conduit à donner la préférence à la manière d'envisager la constitution des sels dont il a été question plus haut, d'après laquelle on doit plutôt considérer l'acide sulfurique hydraté comme composé de $\text{H} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$ que de $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{H}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$, et cela parce que le volume atomique de l'acide sulfurique anhydre, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}$, ne s'accorde pas avec l'expérience. Qu'il me soit permis de renvoyer le lecteur aux observations que j'ai faites dans le Rapport 1859, p. 374 (éd. s.), à l'occasion des expériences de M. Frémy sur l'acide tar-

(1) Pogg. Ann., LIV, 202.

(2) La traduction de cette 4^e édition vient d'être faite à Bruxelles par M. Valerius, et se trouve à Paris à la librairie de Fortin, Masson et C^e.

(3) Ueber die modification der mittleren Eigenschaft oder über die Eigenschaft von Mischungen, in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile, von H. Kopp. Frankfurt-sur-Mein, 1841.

trique et ses différents états d'hydratation. J'y montrais qu'on ne peut point appliquer dans ce cas le phénomène que présente l'acide sulfurique à l'état anhydre, ni soutenir l'opinion qui envisage les acides hydratés comme étant composés, en nous servant de l'exemple de l'acide sulfurique, de $H + \overset{\cdot\cdot}{S}$.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS COMPOSÉS. — M. *Regnault* (1) a continué ses expériences sur la chaleur spécifique, et s'est occupé en dernier lieu des corps composés. Ces expériences ont été exécutées d'après la méthode que nous avons décrite dans le Rapport précédent, p. 1. Elles ont conduit M. *Regnault* à la conclusion générale que *la chaleur spécifique de tous les corps composés formés d'un même nombre d'atomes simples, combinés de la même manière, est en rapport inverse de leur pesanteur spécifique.*

M. *Neumann* était déjà arrivé au même résultat (Rapport 1852, p. 20, éd. s.); mais ses expériences n'avaient été étendues que sur un nombre de corps très-limité.

Je vais reproduire les résultats numériques de M. *Regnault* sous forme de tableau.

NOMS.	Moyenne de la chaleur spécifique.	Poids atomique admis.	Produit de leur multiplication.
1. ALLIAGES.			
Plomb et étain, Pb Sn.	0.04075	1014.9	41.54
— Pb Sn ²	0.04506	921.9	41.55
Plomb et antimoine, Pb Sb.	0.05880	1050.5	40.76
Bismuth et étain, Bi Sn.	0.04000	1052.8	41.51
— Bi Sn ²	0.04504	933.7	42.05
Bismuth, étain, antimoine, Pb Sn ² Sb.	0.04621	901.8	41.67
Bismuth, étain, zinc, antimoine, Zn Bi Sn ² Sb.	0.05657	755.6	41.61
Plomb, bismuth, étain, Pb Sn + Bi Sn.	0.04476	1025.9	45.85
— Pb Sn + Bi ² Sn.	0.06082	1085.2	66.00
Mercure, étain, Sn Hg.	0.07294	1000.	72.97
— Sn Hg ²	0.06591	912.1	60.12
Mercure, plomb, Pb Hg.	0.05827	1280.1	48.99
2. OXYDES = R			
Oxyde plombique en poudre.	0.05118	1394.5	71.54
— fondu.	0.05089	Id.	70.94
Oxyde mercurique.	0.05179	1565.8	70.74
Oxyde manganoux.	0.15701	445.9	70.01
Oxyde cuivrique.	0.14201	495.7	70.55
Oxyde niccolique.	0.16254	469.6	76.21
— chauffé au feu de forge.	0.15885	Id.	74.60

(1) Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, 1, 129.

NOMS.	Moyenne de la chaleur spécifique.	Poids atomique admis.	Produit de leur multiplication.
Magnésie.	0.24594	238.4	64.05
Oxyde zincique.	0.12480	503.2	62.77
3. OXYDES = $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{R}}$			
Oxyde ferrique natif.	0.16695	978.4	165.55
Colcothar vitrioli.	0.17369	Id.	171.90
— rougi plus fortement.	0.17167	Id.	168.0
— rougi encore plus fortement.	0.16707	Id.	164.44
Acide arsénieux.	0.12786	1240.1	158.56
Oxyde bismuthique.	0.06053	2960.7	179.22
Oxyde chromique.	0.17960	1003.6	180.01
Oxyde antimonique.	0.09009	1912.9	172.34
Alumine (corindon).	0.19762	642.4	126.87
— (saphir).	0.21752	Id.	159.61
4. OXYDES = $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{R}}$			
Oxyde stannique.	0.09526	953.5	87.25
Acide titanique.	0.17164	503.7	86.45
— rutilite.	0.17052	Id.	85.79
Acide antimonieux.	0.09555	1006.5	95.92
5. OXYDES = $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{R}}$			
Acide tungstique.	0.07985	1452.2	118.58
Acide molybdique.	0.15240	898.5	118.96
Acide silicique.	0.19152	577.5	110.48
Acide borique.	0.25745	456.0	103.52
6. OXYDES COMPLEXES.			
Oxyde ferroso-ferrique, $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{Fe}} + \overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{Fe}}$	0.16780	1417.6	257.87
7. SULFURES = $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{R}}$			
Sulfure ferreux.	0.15570	540.4	74.55
Sulfure niccolique.	0.12815	570.8	73.15
Sulfure cobaltique.	0.12512	570.0	73.3
Sulfure zincique.	0.12505	604.4	74.55
Sulfure plombique.	0.05086	1493.6	76.00
Sulfure stanneux.	0.08565	956.5	78.34
8. SULFURES = $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{R}}$			
Sulfure antimonique.	0.08405	2216.4	186.21
Sulfure bismuthique.	0.06002	5264.2	195.9
9. SULFURES = $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot}}{\text{R}}$			
Pyrite de fer natif.	0.15009	741.6	96.45
Or massif.	0.11952	1157.7	155.66
Sulfure molybdique.	0.12554	1001.0	123.46

NOMS.	Moyenne de la chaleur spécifique.	Poids atomique admis.	Produit de leur multiplication.
10. SULFURES = R S			
Sulfure cuivreux.	0.42148	992.0	420.24
Sulfure argenteux.	0.07460	1535.0	115.86
11. CHLORURES = R Cl			
Chlorure sodique.	0.21401	735.5	156.97
Chlorure potassique.	0.17295	932.5	161.19
Chlorure mercurieux.	0.03203	2974.2	154.8
Chlorure cuivreux.	0.15827	1254.0	156.85
Chlorure argentique.	0.09109	1794.2	163.42
12. CHLORURES = R Cl			
Chlorure barytique.	0.08957	1299.5	116.44
Chlorure strontianique.	0.11990	989.9	118.70
Chlorure calcique.	0.16420	698.6	114.72
Chlorure magnésique.	0.19460	601.0	118.54
Chlorure plombique.	0.06641	1737.1	115.55
Chlorure mercurique.	0.06889	1708.4	117.68
Chlorure zincique.	0.15618	845.8	215.21
Chlorure stanneux.	0.10161	1177.9	119.59
Chlorure manganeux.	0.14253	788.5	112.31
13. CHLORIDES = R Cl²			
Chloride stannique.	0.14739	1620.5	259.18
Chloride titanique.	0.19143	1188.9	221.65
14. CHLORIDES = R Cl³			
Surchloride arsénieux.	0.17604	2267.8	399.26
Surchloride phosphoreux.	0.20922	1720.1	359.86
15. BROMURES = R Br			
Bromure potassique.	0.11522	1468.2	166.21
Bromure argentique.	0.07391	2350.0	175.51
Bromure sodique.	0.15842	1269.2	175.65
16. BROMURES = R Br			
Bromure plombique.	0.05326	2272.8	121.0
17. IODURES = R I			
Iodure potassique.	0.08191	2068.2	169.58
Iodure sodique.	0.08684	1869.2	162.30
Iodure mercurieux.	0.03949	4109.5	162.54
Iodure argentique.	0.06139	2929.9	180.45
Iodure cuivreux.	0.06869	2569.7	162.81

NOMS.	Moyenne de la chaleur spécifique.	Poids atomique admis.	Produit de leur multiplication.
18. IODURES = R I			
Iodure plombique.	0.04267	2872.8	122.54
Iodure mercurique.	0.04197	2844.1	119.56
19. FLUORURES = R Fl			
Fluorure calcique.	0.21492	489.8	105.51
20. NITRATES = R $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$			
Nitrate potassique.	0.25875	1266.9	502.49
Nitrate sodique.	0.27821	1067.9	297.13
Nitrate argentique.	0.14532	2188.6	505.53
21. NITRATES = R $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$			
Nitrate barytique.	0.15328	1655.9	248.85
22. CHLORATES = R $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$			
Chlorate potassique.	0.20936	1352.4	321.04
23. PHOSPHATES = R³ $\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$			
Phosphate potassique.	0.19102	2072.1	395.79
Phosphate sodique.	0.22835	1674.1	382.22
Phosphate plombique, $\text{Pb}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	0.08208	5681.3	502.14
Biphosphate calcique.	0.19923	1248.5	248.64
Phosphate plombique, $\text{Pb}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$	0.07982	4935.8	597.96
24. ARSENIATES.			
Arséniate potassique, $\text{K} \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$	0.15651	2619.9	409.5
Sous-arséniate plombique, $\text{Pb}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$	0.07280	5623.5	409.57
25. SULFATES = R $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$			
Sulfate potassique.	0.19010	1091.1	207.4
Sulfate sodique.	0.23113	892.1	206.21
26. SULFATES = R $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$			
Sulfate barytique.	0.11293	1458.1	164.54
Sulfate strontique.	0.14279	1148.5	164.01
Sulfate plombique.	0.08725	1893.7	165.59
Sulfate calcique.	0.19636	857.2	168.49
Sulfate magnésique.	0.22159	759.5	168.50
27. CHROMATES.			
Chromate potassique, $\text{K} \overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$	0.18505	1241.7	229.85

NOMS.	Moyenne de la chaleur spécifique.	Poids atomique admis.	Produit de leur multiplication.
Bichromate potassique, $\dot{K} \ddot{C}r^2$	0.18957	1895.5	558.67
28. BORATES.			
Borate plombique, $\dot{P}b \ddot{B}o^2$	0.11409	2266.5	258.6
Borate potassique, $\dot{K} \ddot{B}o$	0.20478	1025.9	219.52
Borate sodique, $\dot{N}a \ddot{B}o$	0.25709	826.9	212.60
Borate plombique, $\dot{P}b \ddot{B}o$	0.09046	1850.5	165.54
29. CARBONATES = $\dot{R} \ddot{C}$			
Carbonate potassique.	0.21625	865.0	187.04
Carbonate sodique.	0.27275	666.0	181.65
30. CARBONATES = $\dot{R} \ddot{C}$			
Carbonate calcique, les deux formes.	0.20858	651.0	151.61
Marbre.	0.21585	—	156.2
Craie.	0.21465	—	152.45
Carbonate barytique.	0.11038	1251.9	515.57
Carbonate strontique.	0.14485	922.5	155.58
Carbonate ferreux.	0.19545	714.2	158.6
Carbonate plombique.	0.08596	1669.5	145.55
Dolomie.	0.21745	582.2	126.59
Hyacinthe, $\ddot{Z}r \ddot{S}i$	0.14558	1717.7	250.5
Wolfram.	0.09780	—	—

M. *Regnault* a conclu de ses expériences sur la chaleur spécifique des sels alcalins, que la potasse et la soude sont composées de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de radical. Cette circonstance mérite toute attention ; elle trouve une confirmation dans la propriété des métaux alcalins de se combiner avec 3 atomes de soufre, nombre d'atomes de l'élément électro-négatif, qui suppose en général 2 atomes de l'élément électro-positif. Le calcium, au contraire, ne peut pas se combiner avec plus de 4 atomes de soufre. La potasse est isomorphe avec l'oxyde d'ammonium, et ce dernier renferme 2 atomes d'ammonium. On ne doit pas négliger de faire remarquer des indications de ce genre, quoiqu'on ne soit pas autorisé par cela même à les admettre immédiatement. Le suroxyde sodique présenterait dès lors une difficulté, en étant de la forme peu commune $4Na + 5O = \dot{N}a \ddot{N}a$, qui jette une incertitude essentielle sur le choix de l'opinion qui mérite la préférence. De nouvelles recherches sur la composition de ce suroxyde deviennent donc importantes.

Lorsque, dans le tableau qui précède, on compare les nombres compris dans chaque classe de combinaisons semblables, on voit que les nombres, dans la dernière colonne, qui résultent de la multiplication de la chaleur spécifique par le poids atomique, présentent entre eux un accord qui est plus ou moins approximatif. C'est cependant de là que M. *Regnault* s'est cru autorisé à conclure la loi sur la chaleur spécifique que nous avons citée plus haut, savoir, que la chaleur spécifique est en rapport inverse du poids atomique. Les écarts sont quelquefois si considérables qu'on peut difficilement les attribuer à des erreurs d'observation; et, quoique l'accord existe dans certaines classes, les nombres s'éloignent cependant considérablement de la loi générale. On pourrait bien aussi craindre que, dans des expériences exécutées sur environ 150 substances et dans un espace de temps aussi court, on n'ait pas pu se procurer ces substances au plus haut degré de pureté ni répéter chaque expérience un nombre de fois suffisant. On est donc encore bien éloigné d'avoir éclairci ce sujet suffisamment pour pouvoir dire avec certitude si la combinaison chimique produit une différence dans la chaleur spécifique, et dans ce cas quelle en est la loi.

Les expériences de MM. *de La Rive* et *Marcet* sur la chaleur spécifique différente du charbon à l'état de diamant et à l'état de charbon de bois, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 5, ont engagé M. *Regnault* à faire de nouvelles recherches sur la chaleur spécifique du charbon à plusieurs états différents. Je citerai les résultats numériques :

	Chaleur spécifique; moyenne de 6 expériences.
Diamant.	0,14687
Charbon animal.	0,26085
Charbon de bois.	0,2413
Coak de canel coal.	0,20507
— de charbon de terre.	0,20085
— d'anhracite de Wales.	0,20171
— d'anhracite de Wilkesbarre. . . .	0,20100
Graphite natif.	0,20187
— produit dans un fourneau. . . .	0,19702
— produit dans une cornue à gaz. .	0,20560

MM. *de La Rive* et *Marcet* (1) ont aussi continué leurs expériences sur la chaleur spécifique des différentes espèces de charbon, et ont trouvé que la chaleur spécifique augmente d'autant plus que la texture du charbon est plus lâche.

(1) Pogg. Ann., LIV, 125.

	Chaleur spécifique.
Charbon d'une branche de tremble de deux ans.	= 0,2964
— chauffé au rouge-blanc et refroidi subitement dans l'eau.	0,2009
Charbon déposé par la vapeur d'essence de térébenthine dans un tube chauffé au rouge.	0,1804
Charbon de sucre fondu.	0,1592

M. *Schræder* (1), en s'appuyant sur le principe des volumes spécifiques, a essayé de mettre en évidence les causes des différences que présentent les expressions générales de la loi sur la chaleur spécifique des corps composés, auxquelles M. *Regnault* et M. *Neumann* ont été conduits par des séries de recherches citées précédemment. J'ai mentionné dans le Rapport précédent, p. 14, un travail de M. *Schræder*, où, dans une combinaison binaire, il attribue toute la diminution de volume tantôt à un seul des éléments, tantôt aux deux. Je vais rapporter quelques-unes de ses explications. La manière dont il s'explique mérite toute attention, parce qu'elle paraît renfermer la clef de l'énigme, quoique peut-être on ne puisse considérer ses expressions comme parfaitement exactes.

« La moyenne de la chaleur spécifique des oxydes \dot{R} est, dit-il, = 70.5, d'après les expériences de M. *Regnault* (c'est le produit du poids atomique par la chaleur spécifique); il faut toutefois en exclure l'oxyde niccolique, qui est toujours tellement poreux qu'il s'échauffe quand on le mouille, et qui rend le résultat impropre pour ces déterminations.

» Les expériences de M. *Regnault* sur la chaleur spécifique des oxydes = \dot{R} permettent de déterminer la chaleur spécifique de l'atome d'oxygène; car, puisque la chaleur spécifique de \dot{R} = 70.5 et celle de R = 40.5, la différence de ces deux nombres, 70.5 - 40.5 = 30.2, doit être la chaleur spécifique de 1 atome d'oxygène, dont le volume atomique est 33.8.

» Mais, comme le volume de l'atome d'oxygène est aussi le même dans les oxydes de la forme \ddot{R} , il doit pareillement avoir la même chaleur spécifique. La moyenne que M. *Regnault* a trouvée pour ces oxydes est 169.7. Si de ce nombre l'on retranche pour 2 R = 40.5 + 2 = 80.6, il restera 89.1 pour les 3 atomes, dont le tiers, ou l'expression de 1 atome, est 29.7, nombre qui se rapproche de 30 autant qu'on peut s'y attendre.

» M. *Regnault* a trouvé pour l'oxyde ferroso-ferrique (n° 6, dans le tableau de M. *Regnault*) 257.9, et pour le fer (Rapp. 1841, p. 4) 58.3 : 3 atomes de fer donnent, par conséquent, 58.3 + 3 = 114.9; et 4 atomes d'oxygène donnent 30.2 + 4 = 120.8, dont la somme est 235.7. »

(1) Pogg. Ann., LII, 269.

On trouvera d'autres exemples dans le mémoire. De là M. *Schræder* conclut que, *lorsque le volume atomique d'un corps subit une condensation dans un rapport simple, sa chaleur spécifique se modifie aussi dans un rapport simple et déterminé.*

Il paraîtrait donc que les déterminations réunies de la chaleur spécifique des corps composés et des changements de volumes qui résultent des combinaisons chimiques, peuvent conduire à une expression exacte pour la loi de la chaleur spécifique des corps composés.

M. *Schræder* (1) a aussi communiqué, sur la dilatation des corps par la chaleur, des observations intéressantes qui l'ont conduit à conclure que la dilatation par la chaleur des volumes atomiques des éléments fondamentaux, est en général d'autant plus grande que la température approche davantage de leur point de fusion; cependant ils ne suivent pas exactement la même série que celle que forme leur point de fusion.

DÉGAGEMENT DE CHALEUR PAR LA COMBINAISON CHIMIQUE. — M. *Hess* (2) a continué ses expériences sur le dégagement de chaleur produit par des combinaisons chimiques (voyez Rapport 1841, p. 17).

Le tableau qui suit représente la moyenne du dégagement de chaleur des hydrates de quelques bases avec les trois acides minéraux les plus puissants; les chiffres expriment les quantités relatives de chaleur :

	$\ddot{S} + 8\dot{H}$	$\ddot{N} + 8\dot{H}$	$HCl + 12\dot{H}$
Hydrate potassique.	601	409	561
Hydrate sodique	605	410	568
Hydrate ammonique	598	404	568
Hydrate calcique.	642	451	456

Ces résultats numériques proviennent, selon lui, que toutes les bases, en se combinant avec le même acide, dégagent la même quantité de chaleur, et que la même base dégage des quantités de chaleur différentes avec des acides différents. Il attribue l'excès que présente la chaux à la combinaison de l'eau de cristallisation, ce qui n'est cependant point une explication satisfaisante, ainsi que nous l'avons vu dans le Rapport précédent.

Il résulte de cette théorie que les sels en dissolution ne doivent point dégager de chaleur par leur décomposition réciproque; c'est ce que prouvent les expériences. Il appelle cette circonstance *thermoneutralité*.

Le dégagement de chaleur produit par les bases anhydres avec l'eau n'est, au contraire, point égal; ce que M. *Hess* prouve par des exemples où il a employé la chaux anhydre et de la potasse fondue au rouge jusqu'à

(1) Pogg. Ann., LII, 282.

(2) Ibid., 97.

ce que la vapeur d'eau cessât de se dégager (opération par laquelle on n'obtient pas néanmoins de la potasse anhydre). Le chiffre qui exprime la quantité de chaleur produite par la combinaison de 1 atome de chaux avec 1 atome d'eau est 163 ; la potasse fondue, et encore hydratée, conduisit au nombre 323. M. Hess ne fait aucune remarque sur l'influence que cette grande différence du dégagement de chaleur, produit par les différentes bases et l'eau, doit exercer sur la loi énoncée plus haut, que toutes les bases produisent la même quantité de chaleur avec le même acide.

Ces considérations ont engagé M. Hess à examiner, par voie thermique, les deux manières de se représenter la constitution du bi-sulfate potassique hydraté. Je l'ai représenté comme une combinaison de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, c'est-à-dire d'un sel double de deux bases, ou bien par $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, qui représente un sel acide avec de l'eau de cristallisation, en donnant la préférence à la première opinion. M. Graham, au contraire, part d'un autre point de vue. Il existe une combinaison de $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, ou bien, en l'écrivant d'après la manière de M. Graham, de $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. M. Graham suppose, dans cette combinaison, que $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ chasse le dernier $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ et s'y substitue. Or, comme il se dégage plus de chaleur quand $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ se combine avec $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ que quand il se combine avec $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, M. Hess conclut que l'opinion de M. Graham ne peut pas être exacte. M. Hess préfère la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

Pour ma part, je ne conçois pas ce que prouve le différent dégagement de chaleur pour ou contre l'une ou l'autre de ces opinions. Au fond, c'est une même chose qu'on représente par différentes comparaisons. Suivant l'un, la combinaison ressemble à un acide hydraté dont un des atomes d'eau est remplacé par un sel ; suivant l'autre, c'est un sel double dans lequel l'une des bases est de l'eau ; et, suivant le troisième, c'est un sel avec 1 atome d'eau de cristallisation ; cela dépend de chaque individu de trouver l'une de ces comparaisons plus naturelle que les autres.

M. Hess (1) a essayé de déterminer, par voie thermique, si l'on doit ou non envisager les oxacides hydratés comme des hydracides. La comparaison des quantités de chaleur qui devaient se dégager dans l'une et l'autre opinion, quantités dont on trouvera les détails dans le mémoire, a conduit M. Hess à envisager comme erronée celle qui les envisage comme

(1) Pogg. Ann., LIII, 499.

des hydracides ; car, dans ce cas, 2 atomes d'hydrogène auraient une plus grande affinité pour $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ que pour 1 atome d'oxygène ; d'un autre côté, la chaleur dégagée pour le premier est 2604, tandis qu'elle est 4350 pour le second.

Dans un travail postérieur, M. Hess (1) a essayé de mesurer la quantité de chaleur que l'acide nitrique dégage avec l'eau, et a trouvé que cette quantité est 58,85 pour chaque atome d'eau qui se combine avec $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$; c'est donc comme pour l'acide sulfurique hydraté. Ces considérations l'ont conduit à l'idée d'équivalents de chaleur fixes et de leurs multiples, qui doivent se dégager par les combinaisons chimiques. J'aurai probablement l'occasion de revenir plus tard et avec plus de détail sur ce sujet intéressant, car l'auteur a annoncé qu'il continuerait ses recherches.

M. Andrews (2) a publié différentes observations sur le même sujet.

Voici les trois résultats principaux que M. Andrews tire de ses expériences :

1° *La chaleur qui se dégage par la combinaison d'une base avec un acide dépend de la base et non de l'acide. La même base, en se combinant avec un équivalent de quelque acide que ce soit, développe la même quantité de chaleur ; mais les bases différentes en développent des quantités différentes.*

La moyenne de plusieurs expériences effectuées avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide arsénique, l'acide jodhydrique, l'acide borique, l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique et l'acide succinique a conduit aux nombres indiqués ci-dessous, pour la quantité de chaleur dégagée par un équivalent des bases suivantes :

Potasse.	6,52	Ammoniaque.	5,52
Soude.	6,48	Oxyde zincique.	4,91
Baryte.	6,75	Oxyde plombique.	3,98
Chaux.	7,10	Oxyde argentique.	3,23
Magnésie.	8,24		

Il remarque que les bases insolubles dans l'eau doivent absorber de la chaleur par la dissolution ; que cette quantité est inconnue, mais qu'elle paraît être égale pour toutes. Les nombres qui ont été indiqués pour ces bases sont donc plus faibles qu'ils ne le sont réellement. On peut ajouter que les bases solubles se combinent avec l'eau avec dégagement de chaleur par la dissolution ; de sorte que pour celles-là les nombres sont

(1) Pogg. Ann., LI I, 535.

(2) Ibid., LIV, 208.

aussi trop petits, puisqu'ils expriment seulement la quantité de chaleur que dégage l'hydrate, et non celle que dégage la base même.

L'oxyde mercurique et l'acide cyanhydrique paraissent faire exception à cette loi.

Hg a donné avec	Cy H a donné avec
Acide nitrique . . . 1,27 de chalf.	Potasse 1,45 de chalf.
Acide acétique . . . 1,27 —	Soude 1,45 —
Acide chlorhydrique. 4,65 —	Baryte. 1,68 —
Acide cyanhydrique. 7,10 —	Ammoniaque. . . . 0,51 —
Acide jodhydrique.. 11,40 —	Oxyde mercurique. 7,10 —

2° *Quand un sel neutre se combine avec un ou plusieurs atomes du même acide pour former un sel acide, il n'y a pas de chaleur dégagée.*

3° *Quand un sel neutre se combine avec une nouvelle quantité de base pour former un sel basique, il y a dégagement de chaleur.*

Les bases et les acides qui ont servi dans les expériences de M. *Andrews* étaient tellement étendus qu'ils ne changeaient pas de température quand on ajoutait de l'eau; de sorte que ces expériences ne sont pas directement comparables avec celles de M. *Hess*, dans lesquelles on a tenu compte de la chaleur développée par la combinaison de l'eau. Mais en retranchant cette quantité des résultats de M. *Hess*, l'accord entre leurs expériences devient satisfaisant. M. *Andrews*, qui n'a eu connaissance que de la première partie des expériences de M. *Hess*, a fait une comparaison de ce genre, et est arrivé au résultat qui suit :

	Andrews.	Hess.
Acide sulfurique. . .	Potasse. 407	406
	Soude. 413	411
	Ammoniaque. . . 532	403
Acide chlorhydrique.	Potasse 364	362
	Soude. 372	368
	Ammoniaque. . . 310	318

Il n'y a que le sulfate ammonique qui présente une différence notable.

En général, on se hâte trop de tirer des conclusions générales de ces recherches sur la chaleur avant que l'expérience ait fait connaître un plus grand nombre de cas dissemblables.

CONDUCTIBILITÉ DES GAZ POUR LA CHALEUR. — M. *Andrews* (1) a aussi fait quelques expériences sur le pouvoir différent des gaz de refroidir des corps chauds. Dans ce but, il fait passer un courant d'un certain gaz au travers d'un tube de porcelaine traversé par un fil de platine. Il chauffe le fil de platine en le mettant dans le circuit d'une pile de *Da-*

(1) L'Institut, n° 379, p. 110.

niel à effet constant, et mesure la température au moyen du dégagement de gaz produit par le courant dans un galvanomètre renfermant de l'acide sulfurique et de l'eau. Le dégagement de gaz diminue à mesure que la température du fil augmente, par conséquent d'autant plus que le gaz est peu conducteur pour la chaleur. La rapidité du dégagement de gaz était la même pour tous les gaz.

Les nombres qui suivent représentent le pouvoir de refroidissement différent des gaz, déterminé par la quantité de gaz produite dans le galvanomètre.

Acide chlorhydrique.	0,938	Oxyde nitrique.	1,016
Acide sulfureux	0,967	Oxyde nitreux.	1,019
Nitrogène	0,995	Oxygène	1,019
Air atmosphérique.	1,000	Gaz oléfiant	1,171
Oxyde carbonique.	1,005	Gaz ammoniac	1,178
Cyanogène.	1,010	Gaz hydrogène.	1,382
Acide carbonique	1,015		

La manière dont ces nombres ont été déterminés ne permet pas de les envisager comme exacts, mais seulement comme une preuve que les gaz ne conduisent pas la chaleur également bien, et que le gaz hydrogène est le meilleur conducteur.

COEFFICIENT DE DILATATION DES GAZ. — M. *Magnus* (1) et M. *Regnault* (2) ont fait simultanément une nouvelle recherche sur le coefficient de dilatation de l'air et d'autres gaz.

Voici leurs résultats :

M. <i>Magnus</i> . Air.	0,566508
Hydrogène.	0,565659
Acide carbonique.	0,569087
Gaz acide sulfureux.	0,585648
M. <i>Regnault</i> . Air.	0,56653
Hydrogène.	0,5664
Acide carbonique.	0,5685
Oxyde nitreux	0,5671
Gaz acide sulfureux.	0,5677

Quelques expériences dans lesquelles M. *Regnault* a employé une pression élevée ont montré que cette dernière est sans influence.

D'après les essais de M. *Magnus* sur le gaz acide sulfureux, il paraît que le coefficient de dilatation des gaz varie aux environs de leur point de condensation. M. *Regnault* nie ce fait en s'appuyant sur ses expériences.

(1) Monats Bericht der K. Pr. Wissenschaft Acad. 367.

(2) L'Institut, n° 416, 426; n° 422, 34; n° 423, 41.

EXPÉRIENCE DE *Leidenfrost*. — M. *Marchand* (1) a essayé de déterminer la température à laquelle a lieu, dans l'expérience connue de *Leidenfrost*, l'adhésion entre le corps chauffé et la goutte d'eau tournoyante au-dessus de la surface. Cette température varie suivant la température de l'eau et suivant le pouvoir conducteur pour la chaleur du corps chauffé. Dans ses expériences il trempait le corps chaud dans de l'eau à différentes températures. Ce corps chauffé était creux et de la forme d'un thermomètre à air; on le fermait avec le doigt à l'instant où l'adhésion s'annonçait par une petite explosion de vapeur d'eau.

Température de l'eau.	100°	Platine.	Verre.
		120°	180°
—	75	140	»
—	70	145	»
—	50	166	250
—	40	178	»
—	35	192	»
—	50	210	360
—	20	219	»
—	14	258	»
—	0	400	7 à 800

EFFETS CHIMIQUES DE LA LUMIÈRE. — M. *E. Becquerel* (2) a montré que l'action chimique produite, sur les sels d'argent et surtout sur le bromure argentique, par la moitié du spectre solaire du côté de l'extrémité violette est très-sensible, tandis qu'elle est complètement nulle avec l'autre moitié. Cependant, une fois déterminée par l'influence momentanée de la lumière solaire, cette action continue à augmenter non-seulement sous cette dernière moitié, mais aussi sous du verre rouge qui n'exerce aucune action sur du bromure argentique, à moins qu'il n'ait reçu auparavant l'influence de la lumière. Il prit un papier qui avait été recouvert de bromure argentique à une lueur faible de bougie, puis séché; il le recouvrit d'une plaque de métal qui avait des dessins découpés à jour, et l'exposa une seconde seulement à l'action de la lumière diffuse du soleil; après cela il le couvrit immédiatement et le coupa en deux dans une chambre obscure. Il garda l'une des moitiés dans l'obscurité absolue et exposa une partie de l'autre moitié à l'extrémité rouge du spectre, l'autre à l'action de la lumière ordinaire sous un verre rouge. Les places correspondantes aux découpures, et qui avaient été atteintes par la lumière du soleil, ressortaient peu à peu, sans que la partie qui avait été garantie par le métal noircit. La moitié conservée dans l'obscurité n'avait pas changé après une semaine. Il observa aussi qu'en exposant ce

(1) *Journal für pr. Chemie*, xxiii, 137.

(2) *Journal für pr. Chemie*, xxiv, 91.

papier à l'influence de la lumière d'une forte lampe, les places qui avaient reçu précédemment l'action de la lumière solaire se dessinaient d'abord, puis disparaissaient à la longue de nouveau parce que le reste du papier noircissait. Il paraît par conséquent que l'action chimique produite par les rayons de l'extrémité violette peut être continuée par des rayons qui ne peuvent pas l'exciter. M. *Becquerel* appelle pour cela les premiers *rayons excitateurs*, et les derniers *rayons continueurs*.

DÉGAGEMENT DE LUMIÈRE PAR LA CRISTALLISATION. — Dans des Rapports précédents il a été question des expériences de M. *H. Rose* sur la production de lumière qui a lieu pendant la cristallisation du sulfate potassique et de l'acide arsénieux vitreux cristallisant dans sa dissolution dans l'acide chlorhydrique. M. *Rose* a continué ses expériences (1) en insistant surtout sur le sulfate potassique, dans le but de déterminer les causes qui font quelquefois réussir et d'autres fois manquer l'expérience. Le résultat de ses recherches est que le sulfate potassique à l'état de pureté ne produit pas ce phénomène. Il faut, pour qu'il ait lieu, que le sulfate potassique renferme une certaine quantité de sulfate sodique qui peut varier, et qui était en général de 1 atome pour 1 1/2, 2 ou 3 atomes de sel potassique. Si en outre le sel a été préalablement fondu, il se dissout inmanquablement dans l'eau bouillante avec production de lumière. Une partie de l'acide sulfurique peut être remplacée par les acides isomorphes, l'acide chromique ou l'acide sélénique.

Lorsqu'on fond ensemble 11 parties de sulfate potassique et 9 parties de sulfate sodique, ou 2 parties de sulfate potassique et 1 partie de chlorure sodique, ou 8 parties de sulfate potassique et 3 parties de carbonate sodique, ou des poids atomiques égaux de sulfate sodique et de chromate ou de séléniat potassique, on obtient des sels beaucoup plus fusibles que ne l'est le sulfate potassique seul, et ces sels ont une cassure vitreuse après le refroidissement. Quand on les dissout dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, on obtient par la cristallisation, qui est accompagnée d'une production de lumière, un sel qui a exactement la même forme que le sulfate potassique, et dont le sulfate sodique constitue un élément essentiel, quoiqu'il n'y entre pas toujours pour la même quantité; ce qui paraît tenir à la formation de sels doubles isomorphes qui cristallisent ensemble, et tous deux avec production de lumière. On peut conserver cette masse fondue pendant long-temps dans un vase bien bouché sans qu'elle perde sa propriété de cristalliser dans la dissolution avec production de lumière; mais, exposée à l'air libre, elle ne tarde pas à perdre cette propriété, probablement à cause de l'action de l'humidité. Le sel récemment cristallisé luit dans l'obscurité quand on le frotte avec un corps dur. Quand on le dissout une seconde fois et

(1) Pogg. Ann., LII, 443 et 585.

qu'on le laisse cristalliser, il ne produit pas de lumière; le sulfate potassique cristallise seul, tandis que le sulfate sodique reste en dissolution. En général, pour obtenir un sel qui cristallise avec production de lumière, une condition importante est que la dissolution renferme plus de sulfate sodique dissous qu'il n'en faut pour la formation de ces cristaux.

M. *Rose* attribue ce phénomène à un changement isomère que le sel éprouve au moment de la cristallisation. Il n'y a aucun doute que l'acide arsénieux vitreux, qui produit toujours ce phénomène, ne passe à l'état de la modification isomère qui n'est pas vitreuse. Le sulfate sodique, dans la cristallisation du sel en question, passe à une modification isomère dans laquelle il est isomorphe avec le sulfate potassique, avec lequel le sulfate sodique anhydre n'est ordinairement point isomorphe. Quand on redissout ensuite ce sel dans l'eau, il repasse à sa modification primitive, et l'on obtient par la cristallisation du sulfate potassique seul et du sel de Glauber ordinaire.

M. *Rose* a essayé de confirmer cette conclusion par des essais sur le phénomène lumineux que présentent certains corps en passant, à une température élevée, de l'état soluble à l'état insoluble. Il a employé dans ces expériences l'oxyde chromique, qui présente ce phénomène au plus haut degré. Il plongea une boule de platine, surmontée d'un tube étroit et qui servait de thermomètre à air, dans de l'oxyde chromique non calciné et renfermé dans un creuset de platine. En chauffant ensuite le creuset jusqu'à ce que le phénomène de lumière ordinaire eût lieu, il n'y eut point de dégagement d'air violent dans le tube du thermomètre, qui plongeait par son autre bout dans un liquide, comme c'eût été le cas si le phénomène de lumière intense eût été accompagné d'un dégagement de chaleur correspondant. M. *Rose* en conclut que ce phénomène consiste uniquement en une production de lumière. Le même phénomène se présenta aussi à la cristallisation du sel, où une production de la lumière la plus vive ne communiqua aucune oscillation de température à un thermomètre à air qui y était plongé, ce qui aurait dû arriver s'il y avait eu simultanément dégagement de chaleur. Un électroscope très-sensible n'indique pas trace d'électricité libre.

CONSIDÉRATIONS SUR LA FORCE DE COMBINAISON CHIMIQUE. — M. *Mitscherlich* (1) a communiqué ses opinions sur différents phénomènes qui ont été développés pendant ces dernières années dans les journaux de chimie, tels que la théorie des substitutions, la formation et la nature des différents éthers, etc., etc. Cette exposition ne renferme positivement aucun fait nouveau; mais les opinions qu'elle énonce se distinguent par

(1) Pogg. Ann., LII, 95; et Monats Bericht der K. Pr. Acad. der Wiss. 1841, 32 et 379.

une parfaite clarté dans les idées et une netteté dans l'expression qui présentent une opposition agréable avec nos nouvelles écoles chimiques, qui font des lois et renversent sans cesse les théories chimiques sans les avoir approfondies suffisamment. Ce travail ne peut point être rendu par un extrait, je dois donc renvoyer le lecteur à l'original ; mais nous reviendrons sur différentes parties de ce travail quand il sera question des corps qu'il concerne.

DÉCOMPOSITIONS PAR L'ÉLECTRICITÉ DANS DES DISSOLUTIONS AQUEUSES ET ALCOOLIQUES. — M. A. Connel (1) a fait une série d'expériences dans le but de prouver que, lorsque l'électricité opère une décomposition dans une dissolution dans l'eau ou dans l'alcool, elle ne détermine que la décomposition de l'eau ou de l'alcool, et que toute décomposition ultérieure est un phénomène secondaire résultant des combinaisons chimiques de l'hydrogène et de l'oxygène chacun de son côté. Cette supposition que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène soit le seul corps composé dont l'électricité sépare les éléments, est si peu philosophique et tellement opposée à nos idées sur la nature des combinaisons chimiques, que l'on peut prévoir *a priori* l'impossibilité d'en trouver une explication. Il en résulte que les expériences qu'il cite en faveur de cette opinion sont toutes de nature à laisser entrevoir le résultat qu'il a obtenu, en supposant que d'autres corps se décomposent aussi directement. La preuve à laquelle il attache le plus d'importance est l'expérience suivante. Il réunit deux verres par une mèche d'asbeste mouillé et met dans l'un de l'eau, dans l'autre la dissolution à décomposer ; quand maintenant il fait passer un courant électrique par cet appareil, on n'aperçoit pas trace des éléments du second verre dans le premier, ce qui doit être effectivement jusqu'à ce que les éléments du corps dont on attend la décomposition aient eu le temps de venir en contact avec le conducteur qui plonge dans l'eau ; car il y a long-temps qu'on a abandonné la supposition que les éléments d'un liquide sont transportés, au moyen d'une espèce de conductibilité électrique immédiate, au travers de grandes étendues de liquides.

DIFFÉRENTES FORMES DES PRÉCIPITÉS. — M. Harting (2) a fait une recherche très-étendue sur la forme différente des précipités, telle qu'on peut l'apprécier à l'aide d'un microscope qui donne un grossissement de 4 à 500 fois.

Voici les résultats de ses expériences :

1^o Les précipités ne présentent que quatre espèces de formes *primitives*, savoir : (a) *cristalline*, (b) *moléculaire*, (c) *membraneuse*, et (d) *gélatineuse*. Toutes les autres formes sont secondaires et résultent de celles-ci.

(1) L. and E. Phil. Mag., xviii, 47, 241, 353.

(2) Bull. des Sc. phys. et nat. en Néerlande, 1841, p. 287.

2° Les formes *secondaires* sont : la forme *moléculaire*, la forme *cohérente*, la forme *floconneuse*, la forme *lamellaire* ou la forme *moléculaire membraneuse*.

3° Une forme *tertiaire* est représentée par des *masses granulaires*, produites par la fusion de plusieurs autres.

4° Une même combinaison peut se précipiter avec des formes différentes, suivant les circonstances de la précipitation.

5° La cristallisation du précipité est toujours un phénomène primitif.

6° L'élévation de température favorise la formation des précipités cristallins.

7° Les cristaux de ces précipités sont d'autant plus grands que les dissolutions sont plus concentrées.

8° Une précipitation qui s'opère lentement et graduellement produit des cristaux plus grands, mais elle n'engendre pas la cristallisation, si le précipité qui se forme n'est pas primitivement cristallin.

9° La forme des plus petites parties qui composent le précipité moléculaire ne peut pas être déterminée avec une parfaite certitude, mais dans quelques cas elle paraît être sphérique.

10° Les molécules n'ont pas le même diamètre dans des précipités de ce genre.

11° Quelques précipités, tels que le soufre, présentent un mouvement moléculaire (découvert par M. Brown); ce mouvement résulte de deux forces, l'une *attractive*, l'autre *répulsive*; il est d'autant plus fort que la seconde est plus intense que la première. Cette force est propre même aux plus petites molécules visibles au microscope.

12° Un grand nombre de précipités sont composés de petites membranes transparentes, flexibles et plissées, qui dans des circonstances favorables peuvent prendre la forme de capsules ou de bulles.

13° Ces membranes deviennent opaques après quelques instants par la formation de molécules, ce qui donne naissance au précipité *moléculaire membraneux*.

14° Les précipités deviennent *floconneux* de deux manières: par la réunion des molécules d'un précipité moléculaire, ou par le passage d'un précipité membraneux à l'état d'un précipité moléculaire.

15° Le précipité *gélatineux* est plus rare; il ne présente pas des indices bien nets de molécules et ne subit pas de modification.

16° La forme *granulaire* est la dernière métamorphose des précipités.

17° La granulation se forme en général au milieu des flocons et résulte de la réunion de plusieurs molécules. La forme du grain est sphérique, ellipsoïde ou irrégulière; quelquefois elle a un noyau. Le temps qu'exige la granulation varie beaucoup; quelques instants suffisent dans certains cas, et dans d'autres il faut plusieurs jours. L'élévation de température accélère sa formation.

18° La seule différence qui existe entre les différents degrés de métamorphose de ces précipités consiste probablement dans une séparation mécanique d'eau.

19° Toutes ces métamorphoses s'expliquent par la simple attraction des molécules.

M. *Marchand* (1) a aussi fait quelques observations sur ce sujet. Les précipités non cristallins paraissent être composés de petites boules qui s'alignent sous forme d'une chaîne de perles, d'une manière analogue aux précipités organiques qu'on ne peut pas distinguer des premiers à la simple vue.

M. *Marchand* conteste entièrement la conséquence n° 5, qui suppose qu'aucun précipité qui n'est pas cristallin primitivement ne peut se réunir en cristaux. Il a observé le chlorisatate plombique sous le microscope, qui se précipite sous forme de boules jaunes qui se transforment après quelque temps en cristaux microscopiques d'un rouge intense. On ne peut apercevoir aucun mouvement dans les boules; mais il se forme un petit espace où le liquide est dépourvu de boules ou de cristaux, entre chaque groupe de cristaux et la partie non cristallisée. Le chlorisatate cuivrique présente le même phénomène. M. *Marchand* observe que ces changements peuvent être aussi des modifications isomères analogues à celle que présente l'iodure mercurique dans son passage du jaune au rouge.

ARÊTES TRONQUÉES DES CRISTAUX. — M. *Marchand* a aussi examiné la formation des cristaux du bichromate potassique et du sulfate cuivrique; il a trouvé que les facettes, qui remplacent les arêtes ne se forment point peu à peu sur un petit cristal tout formé, mais au contraire qu'elles sont plus nombreuses et plus grandes, relativement au volume du cristal, sur l'embryon du cristal, où il suppose qu'elles proviennent d'une agrégation de plusieurs embryons de grandeurs différentes. Les facettes qui remplacent les arêtes diminuent peu à peu pendant que le cristal augmente, et elles finissent par disparaître complètement.

MÉTALLOÏDES ET LEURS COMBINAISONS BINAIRES. OXYGÈNE, SA PESANTEUR SPÉCIFIQUE. — Les expériences de M. *Wrede* sur la détermination exacte du poids atomique du carbone, l'ont engagé à soumettre la pesanteur spécifique de l'oxygène à un nouvel examen, qui l'a conduit à un nombre très-approché de celui de M. *Th. de Saussure*. Ce dernier avait trouvé 1,10362, et M. *Wrede* trouva 1,1032; nombre qui dépasse de 0,0026 celui que *Dulong* et moi avons trouvé, et de 0,00219 celui de MM. *Biot* et *Arago*. Ayant été témoin oculaire de la manière consciencieuse et minutieuse avec laquelle M. *Wrede* a cherché à éliminer de ses expériences toutes les circonstances qui pouvaient occasionner

(1) Journal für praktische Chemie, xxiii, 460.

des erreurs d'observation, je n'ai aucun doute sur l'exactitude de son résultat, qui du reste a été confirmé ensuite par les pesées de MM. *Dumas* et *Boussingault* (1), qui s'en écartent très-peu.

1 ^{re} pesée.	1,1053
2 ^e pesée.	1,1057
3 ^e pesée.	1,1058
Moyenne.	1,10566

Ce résultat se confond presque avec celui de M. *Wrede*.

NITROGÈNE, SA PESANTEUR SPÉCIFIQUE. — MM. *Dumas* (2) et *Boussingault* ont déterminé par la même occasion la pesanteur spécifique du nitrogène. Dans ce but ils ont employé de l'air, dont ils ont enlevé l'oxygène par du cuivre humecté avec de l'acide sulfurique, et l'acide carbonique et l'eau par l'hydrate potassique.

Ils ont trouvé :

1 ^{re} expérience.	0,970
2 ^e expérience.	0,972
3 ^e expérience.	0,974
Moyenne.	0,972

Ce résultat est de 0,004 plus faible que celui que *Dulong* et moi avons obtenu pour le nitrogène dégagé de l'ammoniaque par le chlore.

POIDS ATOMIQUE DU NITROGÈNE. — En calculant le poids atomique du nitrogène, d'après les pesanteurs spécifiques de l'oxygène et du nitrogène que nous venons d'indiquer, on obtient 87,908 au lieu de 88,518 qui avait été admis jusqu'à présent.

M. *L. Swanberg* (3) a essayé de déterminer exactement la quantité d'oxyde plombique contenue dans le nitrate plombique anhydre, et a utilisé la perte de poids N^2O^3 pour calculer le poids atomique du nitrogène au moyen de celui de l'oxyde plombique; il est arrivé à un résultat plus faible.

100 p. de nitr. plomb. ont donné	67,4030 d'oxyde plomb.	$N = 87,1210$
	67,4036	— 87,1393
	67,4043	— 87,1780
	67,3936	— 87,5190

Ces nombres s'accordent parfaitement entre eux.

QUANTITÉ RELATIVE D'OXYGÈNE ET DE NITROGÈNE DANS L'AIR ATMOSPHERIQUE. — On a fait un grand nombre de recherches sur la quantité d'oxygène que l'air renferme. MM. *Dumas* (4) et *Boussingault* ont

(1) Pogg. Ann., LIII, 398. Ann. de Chim. et de Phys., III, 257.

(2) Ibid., p. 399.

(3) Communication particulière.

(4) Pogg. Ann., LIII, 391. Ann. de Chim. et de Phys., III, 257.

employé une nouvelle méthode pour déterminer la quantité d'oxygène dans l'air, qui consiste à faire passer l'air au travers d'un tube chauffé au rouge, garni de cuivre réduit par l'hydrogène. Le cuivre absorbe l'oxygène si complètement, que la dernière partie du cuivre conserve sa surface métallique. L'air, avant d'arriver au cuivre, est conduit au travers d'un tube pesé exactement et rempli d'hydrate potassique; pour enlever l'eau et l'acide carbonique, le tube rempli de cuivre est muni de robinets au moyen desquels on peut le fermer. Le gaz, en sortant de ce tube, entre dans un ballon de verre dans lequel on a fait le vide. On commence par chauffer le tube jusqu'à l'incandescence, en ayant ouvert le robinet par lequel l'air est introduit; et quand l'oxygène qui était dans le tube est absorbé, on ouvre le robinet qui communique au ballon, de manière à ce que celui-ci aspire lentement le nitrogène qui sort du tube de cuivre, et qui est remplacé à mesure par l'air venant du dehors. Quand la pression est rétablie dans le ballon, on ferme tous les robinets, on sépare le ballon du tube et on laisse refroidir ce dernier. On pèse le ballon, en ayant égard aux précautions ordinaires qu'il faut observer quand on pèse des gaz. L'augmentation de poids est du nitrogène. Cela posé, on pèse le tube, puis on en pompe le nitrogène, et on le pèse vide, pour avoir le poids de ce dernier qui y était renfermé. L'excès du poids du tube de cuivre, après cette pesée, sur le poids qu'il avait avant l'expérience et également vide, est le poids de l'oxygène que le cuivre a absorbé. Par la comparaison de ces deux poids on obtient la composition de l'air en poids. Sept expériences ont donné :

22,92	22,92	23,03	23,09	23,03	23,04	23,013
77,08	77,08	76,97	76,91	76,97	76,94	76,983

Ces résultats restent les mêmes par la pluie comme par le beau temps, les expériences avaient eu lieu au mois d'avril. En prenant actuellement pour moyenne les nombres 23,01 et 76,99 et calculant d'après cela la composition de l'air en volumes, en se servant des pesanteurs spécifiques indiquées plus haut, on aura pour l'oxygène $\frac{23,01}{1,1047} = 20,81$, et pour le nitrogène $\frac{76,99}{0,972} = 79,19$. Ce résultat est tel que si l'on fait la somme des poids de ces volumes calculés d'après les pesanteurs spécifiques mentionnées, on obtient, pour la pesanteur spécifique de l'air, le nombre 1,000 (1).

(1) Quoique ce nombre semble être le contrôle extrême de l'exactitude des pesanteurs spécifiques des gaz et de la composition de l'air, il n'en est point ainsi en réalité; car si la pesanteur spécifique du nitrogène est 0,974, comme l'indique une de leurs expériences, nombre qui s'approche assez de celui que *Dulong* et moi avons trouvé, il faut un peu aider pour ajuster la quantité relative de l'oxygène de l'air, en restant à la vérité dans les limites des résultats des expériences, mais cependant suffisamment pour ne pouvoir envisager cette circonstance comme une preuve que l'on a atteint une précision parfaite sous tous les rapports,

Les résultats auxquels cette méthode a conduit sont exactement pareils à ceux qu'on a obtenus généralement par les essais eudiométriques, et en particulier à ceux que M. Brunner a obtenus en se servant de phosphore pour absorber l'oxygène (Rapp. 1854, p. 108. Éd. S.). En comparant le maximum et le minimum des expériences de MM. Dumas et Boussingault, on observe qu'il y a une différence de 0,17 entre le poids de l'air, ce qui certainement est une différence assez considérable pour laisser souhaiter de trouver une méthode qui donne des variations moindres et qui exige des appareils moins grands. La méthode de M. Brunner paraît offrir dans ce cas autant de certitude et est incomparablement plus facile à exécuter.

MM. Dumas et Boussingault ont énoncé quelques considérations sur ce que l'oxygène se trouve constamment en quantité suffisante dans l'air, car il s'opère continuellement des absorptions considérables d'oxygène, par l'oxydation du carbone surtout, sans qu'il soit remplacé autrement que par l'acide carbonique que les parties vertes des plantes décomposent sous l'influence du soleil, en s'assimilant le carbone et mettant l'oxygène en liberté. En calculant le poids de l'oxygène de l'atmosphère d'après le poids de cette dernière estimé au moyen de la hauteur moyenne du baromètre, on a trouvé qu'il équivalait au poids de 154000 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté; le genre humain, en le supposant de 1000 millions d'individus, n'en consommerait, d'après les expériences qui ont été faites sur la respiration, que $4\frac{3}{4}$ à 5 de ces cubes par siècle. Si l'on suppose maintenant qu'il faille quadrupler ce nombre à cause des autres consommations d'oxygène par les animaux, la combustion et la putréfaction, on obtiendra pour cent ans 18 à 20 de ces cubes, c'est-à-dire au plus les $\frac{3}{134000}$ de la quantité de l'oxygène de l'atmosphère. Si l'oxygène de l'air n'est pas remplacé, et s'il va continuellement en diminuant, il devrait s'écouler un nombre de siècles considérable avant que la différence devienne assez grande pour pouvoir être signalée avec quelque certitude, malgré le degré d'exactitude qu'ont acquis aujourd'hui les essais eudiométriques; car il résulterait du calcul que nous venons de faire, et en supposant que nous possédions actuellement des expériences eudiométriques exactes exécutées il y a 3000 ans, et que la quantité de l'oxygène de l'air eût continuellement diminué depuis cette époque, dans le rapport indiqué, que la quantité d'oxygène absorbée n'excéderait pas les $\frac{3}{1000}$ du volume de l'air; or, nos expériences eudiométriques ne nous conduisent aujourd'hui pas souvent à une plus grande approximation. La question est donc plutôt un objet de curiosité que d'une grande importance. Nous savons que la végétation, tant dans l'eau que dans l'air, décompose l'acide carbonique en fixant le carbone et dégageant l'oxygène à l'état de gaz, et que la quantité qui est décomposée augmente ou diminue suivant la quantité d'acide carbonique.

Il est donc évident que cette opération régularise la quantité d'acide carbonique et d'oxygène que l'air renferme; car, si l'air a perdu pendant 3000 ans $\frac{3}{1000}$ de son volume d'oxygène, ces derniers doivent s'y retrouver, pour la plus grande partie, sous forme d'acide carbonique; mais l'air n'en renferme en moyenne pas tout à fait $\frac{1}{2}$ millième.

MM. *Dumas* et *Boussingault* ont en conséquence proposé à l'Académie des sciences de Paris de faire exécuter cette expérience eudiométrique, de peser l'oxygène et de mesurer le nitrogène, ainsi que l'avait fait M. *Brunner*, simultanément en plusieurs endroits, en France, à Naples, à Genève, à Londres, à Dublin, à Bruxelles, à Stockholm, à Copenhague, etc. J'ignore jusqu'à présent ce qu'a décidé à cet égard la commission que l'Académie a nommée; mais ce qu'il y a de certain, c'est que la question sur la diminution de la quantité de l'oxygène de l'air ne peut pas être résolue par ces expériences eudiométriques correspondantes et simultanées. Tout cela ne peut conduire qu'à un résultat qu'on peut facilement prévoir d'avance, attendu que toutes les expériences le prouvent et qu'on peut le prédire *a priori* de la diffusibilité des gaz, savoir: que la composition de l'atmosphère est la même partout là où elle n'est pas renfermée. La réponse à la question principale, sur la variabilité de la quantité d'oxygène de l'air pendant un espace de temps considérable, exige des expériences répétées deux ou trois fois tous les mille ans et n'importe où. Mais cette peine paraît superflue, car la question, il me semble, sera résolue si l'on compare la quantité d'acide carbonique que l'air renferme réellement avec celle qu'il devrait renfermer si $\frac{3}{1000}$ de son oxygène se convertissait tous les mille ans en acide carbonique sans repasser à l'état d'oxygène.

M. *Verver* (1) a fait des expériences sur ce même sujet, mais il en a fait un beaucoup plus grand nombre, et a déterminé en outre la quantité d'eau, d'acide carbonique et de gaz combustibles que l'air renferme. Il a suivi la méthode de M. *Brunner* dans la détermination de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Ces expériences semblent avoir été exécutées avec soin et adresse. Quant à l'oxygène, M. *Verver* a trouvé en moyenne de quarante-cinq expériences 20,864 volumes d'oxygène (2) dans de l'air exempt d'eau et d'acide carbonique. Il a opéré au mois de mai et au mois d'août 1838. Le minimum a été 20,60 et le maximum 20,4; mais ces deux nombres diffèrent beaucoup des autres; neuf expériences ont donné un nombre un peu supérieur à 21, et trente-cinq expériences ont donné des résultats situés entre 20,7 et 20,9.

Sur 1000 parties d'air il trouva en moyenne de cinquante expériences 8,47 p. d'eau. Le maximum a été 10,18, et le minimum 6,1. Quant à

(1) Bull. des Sc. ph. et nat. de Néerlande, 1840, p. 191.

(2) La moyenne de M. *Brunner* est 20,915.

l'heure de la journée, il trouva que la quantité d'eau renfermée dans l'air le matin jusqu'à deux heures après midi est en moyenne 7,97, et que depuis deux heures jusqu'au soir elle est de 8,85. L'eau a été déterminée en faisant passer l'air au travers d'un tube pesé rempli de chaux caustique.

L'acide carbonique recueilli dans un tube pesé, rempli de chaux caustique, donna en moyenne de quatre-vingt-dix expériences 0,4188 volumes d'acide carbonique sur 1000 volumes d'air. Le maximum a été 0,505 et le minimum 0,331. La quantité d'acide carbonique a généralement été trouvée plus faible par la pluie; pendant la nuit elle est plus considérable que pendant le jour, d'une quantité égale à 0,0399 en moyenne; cette différence dans la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'air la nuit et le jour, est plus considérable au mois de juillet, quand la végétation est en pleine floraison, elle diminue peu à peu pendant les mois de septembre et d'octobre, et est à son maximum au mois de novembre.

En faisant respirer à des grenouilles l'air contenu dans un vase fermé, il y trouva, après trois ou quatre jours, sur 1000 volumes d'air, 1,4 à 1,6 d'acide carbonique.

M. *Verver* a suivi la méthode de M. *Boussingault* (Rapp. 1835, p. 138. Éd. S.) pour déterminer la quantité des matières gazeuses combustibles renfermées dans l'air. Il a fait passer l'air séché et exempt d'acide carbonique au travers d'un tube chauffé au rouge et rempli de tournures de cuivre oxydées préalablement en y faisant passer un courant d'air; et a recueilli ensuite l'eau et l'acide carbonique produits par la combustion des gaz combustibles mêlés à l'air. Il a réduit les résultats de ses expériences en volumes d'hydrogène pour celui-ci et en volume théorique pour le carbone. Seize expériences ont donné en moyenne, sur 1000 parties d'air, 0,148 d'hydrogène; le maximum était de 0,22 et le minimum de 0,092; et quatorze expériences ont donné en moyenne 0,144, avec un maximum de 0,175 et un minimum de 0,104. Il ne peut faire aucune conjecture sur la forme sous laquelle ces matières se trouvent dans l'air; l'hydrogène peut y être tant sous forme de gaz hydrogène que sous forme de gaz ammoniac ou de carbure hydrique, ou sous forme d'oxydes organiques vaporisés; et le carbone sous forme d'oxyde carbonique, ou sous forme des combinaisons que nous venons de nommer.

Une fois qu'on reconnaît la possibilité de déterminer les éléments de l'air, dont il a été question en dernier lieu, il serait intéressant de faire des recherches à cet égard dans différentes circonstances et dans les différentes saisons.

AIR RENFERMÉ DANS LES PORES DE LA NEIGE. — M. *Boussingault* (1)

(1) Ann. de Ch. et de Phys., 1, 354.

a examiné l'air qui se dégage des pores de la neige fondante. Jusqu'à présent on admettait que cet air ne renferme que 17 à 18 vol. p. 0/0 d'oxygène, ce que les expériences de M. *Boussingault* avaient confirmé. Il vient de prouver actuellement que c'est une erreur d'observation, qui provient de ce que l'air dans la neige fondue renferme 31 à 32 p. 0/0 d'oxygène; en ajoutant ceci à l'air qui se dégage, on obtient 20,79 p. 0/0 d'oxygène. Ce même phénomène se présente avec la neige des plus hautes montagnes comme avec celle qui tombe au bord de la mer.

M. *Moyle* (1) a analysé l'air de quelques mines de Cornouailles. Il a dosé l'oxygène au moyen de sulfure calcique d'après la méthode de *Dalton*, ou bien au moyen de l'hydrogène ou de l'oxyde nitrique. Il résulte de ces expériences que l'air renferme moins d'oxygène et plus d'acide carbonique qu'au-dessus de la surface de la terre, et que la quantité d'oxygène varie entre 14,5 et 18,5 p. 0/0. En moyenne, il contient :

Nitrogène	82,848
Oxygène.	17,067
Acide carbonique.	0,085

Quoique cet air renferme deux fois plus d'acide carbonique que celui au-dessus de la terre, l'oxygène qui se trouve dans ce surcroît d'acide carbonique n'est qu'une petite fraction de l'oxygène qui manque à l'air, et qui par conséquent est resté dans des combinaisons non gazeuses; c'est probablement les sulfures, en contact avec l'air, qui absorbent cet oxygène qui manque.

ABSORPTION DU NITROGÈNE DANS LA FORMATION DU CYANOGENÈ. — Dans le Rapport précédent, p. 45, j'ai mentionné une expérience qui paraît indiquer que le carbone, en combinaison avec un alcali, peut éprouver une espèce de combustion, *sit venia verbo*, aux dépens du nitrogène de l'air; cependant il n'avait point été déterminé à quel point le nitrogène renfermé dans le charbon pouvait avoir contribué à amener ce résultat. M. *Fownes* (2) a communiqué une recherche à cet égard, dans laquelle il a employé du charbon de sucre et du carbonate potassique, obtenu en chauffant du bicarbonate au rouge obscur, qu'il mélangeait bien ensemble et qu'il soumettait ensuite à un courant de nitrogène dans un tube chauffé au rouge. Au commencement de l'opération, il se dégagea beaucoup d'oxyde carbonique, et la potasse devint caustique; peu à peu l'oxyde carbonique diminua, et ce qui sortait du tube n'était presque que du nitrogène. Après l'opération, la masse était poreuse, noire, avait diminué de volume et renfermait du cyanure potassique, dont le cyanogène a été déterminé; il équivalait à 11,5 ou 12,5 p. 0/0 du charbon employé. La quantité de nitrogène absorbée est plus considérable quand

(1) L. and E. Phil. Mag., xix, 357,

(2) L'Institut, n° 413, p. 406,

on chauffe au rouge blanc que quand on chauffe modérément. Avec la soude on obtient de cette manière aussi du cyanogène, mais pas à beaucoup près autant, ni aussi rapidement.

Cette expérience met donc hors de doute qu'il y a une forte absorption du nitrogène de l'air pendant la formation du cyanogène au moyen de charbon et d'alcali quand l'air a libre accès. Ceci est un fait très-remarquable sous le point de vue scientifique. M. *Fownes* observe que déjà M. *Desfosses*, avant M. *Thompson*, avait signalé ce fait, qui n'éveilla point l'attention à cette époque.

ACIDE NITREUX. — M. *Péligot* (1) a ajouté quelques nouvelles observations importantes sur les expériences de M. *Fritzsche* sur l'acide nitreux dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 23. Il fit arriver de l'oxyde nitrique dans de l'oxygène sec après l'avoir fait passer préalablement dans une dissolution de potasse pour lui enlever l'acide nitrique vaporisé qu'il aurait pu entraîner, et ensuite sur de l'acide phosphorique anhydre pour le sécher: la rencontre s'opérait dans un tube de verre refroidi à l'extérieur. La combinaison se condensa à -9° et présenta un corps incolore en forme de prismes transparents qui fournirent 50,4 pour cent de nitrogène par l'analyse en les faisant passer sur du cuivre incandescent.

Ce résultat correspond à $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{N}}$ ou $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ (2). M. *Péligot* prétend que c'est la combinaison qui se forme quand les gaz sont parfaitement secs, et qu'une très-petite quantité d'humidité change le produit: de sorte qu'on ne l'obtient qu'au commencement de l'opération tant que le gaz est parfaitement desséché par l'acide phosphorique. Cette combinaison cristallisée se fond à -9° ; et, une fois fondue, elle ne se resolidifie pas même à -47° . Elle bout à $+22^{\circ}$.

La combinaison que *Dulong* a décrite, et qu'on obtient par la distillation sèche du nitrate plombique, est aussi liquide à $+18^{\circ}$ et paraît être dans le même état. Quand on sèche d'avance le sel autant que possible, on obtient au commencement de l'opération une combinaison liquide dans un récipient refroidi artificiellement. Si alors on change de récipient et qu'on le maintienne au-dessous de -9° , on obtient la combinaison incolore et cristallisée.

L'acide qui se dégage par le traitement de l'amidon par l'acide nitrique, et qu'on peut condenser dans un récipient froid, donne à une se-

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 314, et Ann. de Ch. et de Ph., n, 58.

(2) C'est ainsi que M. *Péligot* l'envisage; mais d'après les données que nous possédons sur les combinaisons de l'oxyde nitrique avec les acides, et surtout sur celle avec l'acide sulfurique, qui est $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{S}}^2$, il paraît plus probable de l'envisager comme étant $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{N}}^2$, ainsi que nous l'avons fait observer dans un des Rapports précédents.

conde distillation, au commencement de l'opération, un liquide vert qui bout à $+ 19^{\circ}$ et qui renferme 50,8 pour cent de nitrogène. C'est la même combinaison.

C'est encore cette même combinaison qui passe en premier lieu quand on distille l'acide nitrique rouge fumant ou de l'acide nitrique saturé d'oxyde nitrique.

M. *Péligot* croit qu'il est possible d'obtenir l'acide nitreux seul en soumettant une quantité considérable de ce liquide à la distillation, en ayant soin de recueillir les premières portions séparément et dans un récipient froid; car il a obtenu ainsi, au moyen d'une quantité peu considérable, un liquide bleu qui entrainait en ébullition à $- 2^{\circ}$ et qui renfermait 55 pour cent de nitrogène. L'acide nitreux pur en renferme 57,1. Il attribue la couleur bleue à l'acide nitreux et suppose que le vert provient du bleu de l'acide nitreux et du jaune de la combinaison plus oxydée.

Quand on expose la combinaison fondue dont il a été question plus haut, dans un tube de *Liebig*, à un courant d'oxyde nitrique, ce dernier est absorbé, et la liqueur se colore d'abord en vert, puis en bleu verdâtre; on n'a pas pu l'obtenir d'un bleu pur, quel que soit le temps pendant lequel on ait prolongé le courant d'oxyde nitrique. Dans cette opération la plus grande partie de la combinaison se transforme en acide nitreux, parce que 1 atome de $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ et 1 atome de $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ donnent naissance à 2 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Il est probable que la décomposition s'arrête à un certain point: par exemple, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}_2 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ ou $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Il aurait donc été intéressant d'analyser le produit final.

La distillation sèche du nitrate argentique n'a fourni que des produits mélangés, et en premier lieu de l'oxyde nitrique avec un résidu de sous-nitrate argentique, qui doit avoir été $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, et qui se décomposa ensuite lui-même à une température plus élevée.

DÉCOMPOSITION MUTUELLE DE L'AMMONIAQUE ET DES OXYDES DU NITROGÈNE — M. *Pelouze* (1) a examiné l'influence qu'exerce l'ammoniaque sur les oxydes du nitrogène en présence de l'acide sulfurique. On sait que, lorsqu'on distille du nitrate ammonique avec un double équivalent d'acide sulfurique, il se forme du sulfate ammonique et de l'acide nitrique. Mais quand on dissout 1 partie de nitrate ammonique anhydre dans 50 parties d'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe jusqu'à 150° environ, le sel se décompose comme si on le chauffait seul, c'est-à-dire qu'il se dégage de l'oxyde nitreux avec effervescence, et l'eau engendrée reste en combinaison avec l'acide sulfurique. Lorsqu'on ne

(1) Ann. de Ch. et de Ph., 1, 47.

chauffe le mélange que jusqu'à 90 ou 120° et qu'on le maintient à cette température, il ne passe à la distillation que de l'acide nitrique non décomposé. Avec 10 parties d'acide sulfurique, il n'y a à peu près que $\frac{1}{4}$ du sel qui se décompose de cette manière; le reste produit de l'ammoniaque, qui reste en combinaison avec l'acide sulfurique, et de l'acide nitrique qui passe à la distillation.

Le nitrite ammoniacal produit dans les mêmes circonstances du gaz nitrogène.

PRÉPARATION DU NITROGÈNE BASÉE SUR CETTE DÉCOMPOSITION. — De l'acide sulfurique saturé de gaz oxyde nitrique, et dans lequel on dissout du sulfate ammoniacal, produit du gaz nitrique pur quand on le chauffe à 160°. M. *Pelouze* recommande cette expérience comme un moyen facile de préparer le gaz nitrogène. On peut préparer à la fois une grande quantité de sulfate d'oxyde nitrique en saturant l'acide avec le gaz. Il se conserve très-bien; et, quand l'occasion se présente, il ne reste qu'à en chauffer une petite quantité avec du sulfate ammoniacal pour obtenir du nitrogène parfaitement pur.

On obtient de l'acide nitrique à son plus grand degré de concentration en mélangeant de l'acide de 1,448, par exemple, avec 3 parties d'acide sulfurique concentré, et distillant à une température qui ne dépasse pas 150°. Il passe les 0,88 du poids de l'acide nitrique employé à 1,52, qu'on peut redistiller autant de fois qu'on veut avec de l'acide sulfurique sans qu'il en soit modifié. On peut de cette manière concentrer l'acide nitrique du commerce. Après une ou deux distillations, on l'obtient d'une densité de 1,52. Il arrive quelquefois que l'acide devient jaune, et cela plutôt par l'influence de la lumière que par celle de l'acide sulfurique. Pour le rendre incolore, on n'a qu'à ajouter un peu de suroxyde plombique; le nitrate plombique, étant insoluble dans l'acide, laisse ce dernier exempt de plomb.

M. *Kuhlmann* (1) a montré que, quand on mêle un poids atomique d'acide sulfurique anhydre avec un poids atomique d'acide nitrique d'une densité de 1,52, c'est-à-dire $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, et qu'on distille, il passe un acide rouge, et qu'en prolongeant la distillation on obtient un résidu qui produit dans le col de la cornue des cristaux incolores composés de $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Il se forme une combinaison analogue d'oxyde nitrique en distillant de l'acide nitrique de 1,52 auquel on a fait absorber du fluorure borique. Le chlorure stannique, qui absorbe le gaz sec, produit aussi une combinaison qui sublime en cristaux et dont l'eau chasse le gaz nitrique.

SOUFRE. SES DIFFÉRENTS ÉTATS ALLOTROPES. — Dans le Rapport 1840, p. 3, j'ai mentionné différentes expériences de M. *Frankenhe'm* sur les

(1) Ann. de Ch. et de Phys., 1, p. 116.

différents états allotropes du soufre. MM. Th. *Scheerer* et *Marchand* (1) ont développé ce sujet par de nouvelles investigations. Ils ont montré que, lorsque le soufre cristallise après la fusion, il produit des cristaux bruns et transparents qui ne tardent pas à devenir jaunes et opaques, surtout quand on les secoue, quand on les heurte ou quand on les broie. Ce changement est le passage d'un état allotrope à un autre. Le but de leurs expériences était de montrer que cette modification occasionne un changement de forme de cristallisation, de pesanteur spécifique et de chaleur spécifique. Je renvoie le lecteur au mémoire original pour les détails, où il verra les difficultés qu'il fallait surmonter et les moyens ingénieux qu'ils ont inventés pour arriver à un résultat exact.

Les cristaux bruns et transparents possèdent la même forme que les cristaux du soufre qui se solidifie, qui ont été déterminés par M. *Mitscherlich*, et leur forme ne change pas quand ils deviennent jaunes et opaques. Leur pesanteur spécifique à l'état transparent est 1,982. Les cristaux jaunes qui se déposent, dans une dissolution de soufre, dans le sulfide carbonique, et dont la forme a aussi été déterminée par M. *Mitscherlich*, ont une pesanteur spécifique = 2,0434. Lorsque les cristaux bruns passent à l'état opaque et jaune, il s'opère un dégagement de chaleur, et la chaleur spécifique des cristaux transparents est à la chaleur spécifique des cristaux jaunes approximativement : 1,021 : 1. Les cristaux jaunes se contractent dans cette opération de 1,55 pour cent de leur volume, et forment ensuite une agrégation de molécules cristallines qui appartient à la variété de cristaux dont la pesanteur spécifique est 2,0434. C'est effectivement la pesanteur spécifique que possèdent ces cristaux après avoir passé à la modification allotrope, dans laquelle ils constituent une espèce de pseudo-cristaux, comme nous savons qu'il en est de différents cristaux dimorphes qui, sans changement extérieur, passent d'une modification isomère à une autre.

Les cristaux de soufre natif, qui possèdent la même forme que ceux qui se déposent dans le sulfide carbonique, ont une pesanteur spécifique de 2,066. Ils envisagent que la pesanteur spécifique plus élevée des premiers tient à des substances étrangères. Ceci est possible; cependant on trouve quelquefois des cristaux si purs, et dans ce cas parfaitement transparents, qu'ils ne laissent pas de résidu appréciable quand on les brûle sur une feuille de platine.

Ils ont trouvé que la densité du soufre mou, dans la modification *S_γ* de M. *Frankenheim*, est 1,937. Pour le point de solidification du soufre, ils ont trouvé 111,5, tandis que M. *Frankenheim* a trouvé 112,2. Cette différence peut provenir du thermomètre.

M. *Regnault* (2) a examiné la marche d'un thermomètre dont la boule

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiv, 129.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., I, 206.

était noyée dans du soufre mou que l'on chauffait dans un réservoir dans lequel passait un courant de vapeur d'eau bouillante, et dont la température ne pouvait par conséquent pas s'élever au-dessus de 100°. Le thermomètre indiqua une élévation de température graduelle, mais beaucoup plus rapide que celle que présente le soufre jaune, jusqu'à ce qu'il eût atteint 93° à 96°, c'est-à-dire la température qu'avait l'espace échauffé par la vapeur. Après cela il s'éleva jusqu'à 11°, puis retomba de nouveau à la température de l'enveloppe. Après l'expérience le soufre mou avait entièrement passé à l'état dur et jaune. Nous avons donc ici une nouvelle preuve du changement de chaleur spécifique qui a lieu au passage d'un état à l'autre, et que M. *Frankenheim* avait déjà signalé pour une température supérieure, et en particulier entre l'état brun et l'état noir et visqueux.

SOUFRE PRÉCIPITÉ. — MM. *Kæhnke* et *Wackenroder* (1) ont fait connaître différentes méthodes pour préparer le soufre précipité, le *sulfur præcipitatum* des pharmaciens.

M. *Kæhnke* éteint 3 parties de bonne chaux vive avec 6 parties d'eau, y délaie 6 parties de fleur de soufre, puis fait bouillir le tout pendant une demi-heure dans 40 parties d'eau. Cela fait, il laisse refroidir et reposer, il filtre, étend la liqueur avec 180 parties d'eau, et précipite par l'acide chlorhydrique du commerce étendu de 2 parties d'eau. Il laisse déposer le précipité, le filtre, le lave et le sèche à une douce chaleur, et obtient ainsi $3\frac{1}{4}$ à $3\frac{1}{2}$ parties de soufre précipité.

M. *Wackenroder* remarque que l'acide chlorhydrique du commerce renferme de l'arsenic (il renferme souvent aussi de l'étain), et que, de cette manière, on n'est pas sûr que le précipité de soufre ne contienne pas d'arsenic. Il faudrait préalablement étendre d'eau l'acide chlorhydrique qu'on veut employer et y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter les métaux.

Au lieu de cela M. *Wackenroder* propose une autre méthode qui consiste à fondre à une douce chaleur, dans un creuset propre et couvert, 2 parties de carbonate potassique purifié et 1 partie de fleur de soufre jusqu'à ce que la combinaison s'opère et que la masse devienne fluide. On la dissout alors dans dix fois son poids d'eau, on laisse reposer pendant douze heures, et on décante la liqueur claire du dépôt s'il y en a un. Cela fait, on précipite le soufre par de l'acide sulfurique étendu, on le lave bien et on le sèche. Il faut, avant l'expérience, avoir soin de débarrasser l'acide sulfurique du plomb et de l'arsenic qu'il peut contenir au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré. On l'obtient ainsi en masses blanc-grisâtre qui se réduisent en poudre excessivement fine par le simple attouchement. M. *Wackenroder* recommande de ne plus ajouter

(1) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 621.

d'acide sulfurique, car un excès précipiterait aussi le soufre d'un acide hyposulfureux qui se trouve toujours dans un foie de soufre qui n'a pas été en fusion à la température rouge, et ce soufre présente quelques différences extérieures d'avec celui qu'on précipite des sulfures alcalins. Il paraît que cette circonstance n'est pas d'une grande importance quand il s'agit d'une préparation médicinale. Le produit de *M. Kœhnke* est aussi pur que ce dernier, mais un peu plus jaune et à un degré de division un peu moins grand. La méthode de *M. Wackenroder* présente en outre l'avantage que, le potassium se combinant avec 1 atome de soufre de plus que le calcium, il faut $\frac{1}{2}$ d'acide de moins pour précipiter la même quantité de soufre.

PRÉPARATION PEU COUTEUSE DE L'ACIDE SULFUREUX. — *M. Abendroth* (1) a fait connaître une méthode peu coûteuse pour préparer l'acide sulfureux, qui consiste à brûler du soufre aux dépens de l'air atmosphérique. On introduit du soufre allumé dans un appareil convenable dont on peut retirer l'air, au moyen d'un aspirateur, de manière à le faire passer dans la dissolution d'un alcali si l'on veut préparer son sulfite, ou dans du sulfure sodique si c'est de l'hyposulfite sodique qu'on veut obtenir. On fait arriver l'air extérieur très-près du soufre pour que ce dernier continue à brûler.

POINT DE CONGÉLATION DE L'ACIDE SULFUREUX. — *M. Mitchell* (2) a remarqué que l'acide sulfureux se solidifie à -80° , et que dans cet état il est plus lourd et va au fond de l'acide liquide.

NOUVEL ACIDE DU SOUFRE. — J'ai dit dans le Rapport précédent, p. 24, que *M. Langlois* et *M. Persoz* avaient réussi, chacun séparément, à isoler l'acide hyposulfureux. Les nouvelles recherches de *M. Langlois* (3) ont montré que l'acide qu'il avait obtenu n'était point de l'acide hyposulfureux, mais un nouvel acide dont le degré d'oxydation est intermédiaire entre celui-ci et l'acide sulfureux, et dont on peut exprimer la composition par $3\text{S} + 5\text{O}$.

Il prépare cet acide en faisant digérer pendant quelques jours des fleurs de soufre lavées dans une dissolution de bisulfite potassique à une température inférieure à $+80^{\circ}$. Vers la fin de l'opération il se dégage un peu d'acide sulfureux, la liqueur devient jaune, et lorsque cette couleur a de nouveau disparu, la nouvelle combinaison est entièrement formée. On filtre la dissolution bouillante, qui se trouble par le refroidissement en déposant des cristaux mêlés de soufre. On les redissout dans de l'eau tiède jusqu'à saturation, on filtre, et on laisse cristalliser. Le sel produit de beaux cristaux prismatiques terminés par deux faces et qui ont une saveur amère.

(1) Pogg. Ann., LIII, 619.

(2) Ann. der Chemie und Pharm., XXXVII, 356.

(3) Ibid., XL, 102.

On ne peut isoler l'acide de ce sel qu'au moyen de la décomposition par l'acide hyperchlorique, qu'on ajoute avec précaution tant qu'il se précipite de l'hyperchlorate potassique. On décante la liqueur claire après que le précipité s'est déposé, et on l'évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Cet acide est liquide, incolore, inodore; sa saveur est acide, astringente et amère. Il se décompose peu à peu spontanément en produisant de l'acide sulfurique libre dans la liqueur. L'odeur d'acide sulfureux se fait sentir, et le liquide devient opalin par le soufre qui se sépare. Cette décomposition est cependant très-lente, car M. *Langlois* a encore trouvé la plus grande partie de l'acide non décomposée dans le liquide après dix-huit mois. Elle est plus rapide quand on le chauffe jusqu'à l'ébullition.

Ses sels ne précipitent pas les sels calciques, barytiques, strontiques, magnésiques, aluminiques, plombiques, ferriques, zinciques, niccoliques, cobaltiques, uraniques, etc., etc. Dans le nitrate mercureux ils précipitent du sulfure de mercure, et dans une dissolution de chlorure mercurique, du sulfate mercureux. Le nitrate argentique produit un précipité jaune qui noircit bientôt après sa formation.

Pour déterminer la composition de cet acide, on l'oxyde par le chlore pour le transformer en acide sulfurique, qu'on précipite avec un sel de baryte; ou bien on décompose le sel par la distillation sèche, qui produit 1 atome de sulfate potassique pur dans la cornue, 1 atome de soufre dans le col de cette dernière, et 1 atome d'acide sulfureux gazeux. Sa formule est, par conséquent, $S^3 O^5$, ou $\overset{\cdot\cdot}{S} \overset{\cdot\cdot}{S} \overset{\cdot\cdot}{S}$, ou $\overset{\cdot\cdot}{S} + S$. Sur 100 parties, il renferme 54,69 de soufre et 45,51 d'oxygène.

Il paraît que cet acide possède deux modifications isomères. Ce qui a été dit jusqu'à présent a égard au sel cristallisé et à son acide. La dissolution dans laquelle le sel a cristallisé est douée de propriétés bien différentes: tandis que la dissolution du sel cristallisé ne se décompose par aucun autre acide que l'acide hyperchlorique, celle qui n'a pas cristallisé est décomposée par les acides étendus, qui en précipitent du soufre. C'est du reste ce qui arrive aussi avec la dissolution du sel cristallisé qu'on a concentrée dans le vide. M. *Langlois* sépara avec précaution l'acide sulfurique de la combinaison liquide par du chlorure barytique et détermina la composition du nouvel acide en dissolution en y faisant passer un courant de chlore qui le transforma en acide sulfurique. Il enleva l'excès de chlore en agitant la liqueur avec du mercure, en pesa ensuite des parties égales, et précipita l'une par le chlorure barytique et l'autre par le nitrate argentique. Le premier précipité fit connaître la quantité de soufre, et le second la quantité de chlore qui, par l'oxydation de l'acide, avait été transformée en acide chlorhydrique:

ce qui fit connaître la quantité d'oxygène avec laquelle l'acide s'était combiné. Après avoir fait la soustraction, il resta $3 S + 5 O$.

Il reste plusieurs questions à résoudre sur la formation de ce sel. Il peut résulter de la décomposition mutuelle de 2 atomes de $\dot{K} \ddot{S}$, qui produisent 1 atome de $\dot{K} \ddot{S}$ et 1 atome de $\dot{K} S^3 O^5$. La somme est dans les deux cas 2 atomes de potasse, 4 atomes de soufre et 8 atomes d'oxygène. Mais alors quel rôle joue le soufre? Le sel ne se forme-t-il pas sans ce dernier quand on abandonne la dissolution à elle-même? ou bien est-ce qu'une influence catalytique du soufre est nécessaire pour produire ce changement?

D'autres questions théoriques se présentent également: Comment doit-on envisager la composition de cet acide? Est-ce un nouvel exemple du genre de combinaison que présentent l'acide mésoxalique, l'acide mellitique et l'acide croconique, qui se forment au moyen de plusieurs atomes de carbone dans chaque atome d'acide, par conséquent une imitation inorganique d'un mode de combinaison organique? ou bien est-ce

un acide sulfurique copulé dans lequel la copule est 1 atome de \ddot{S} , comme dans l'acide sulfo-benzoïque et dans l'acide nitro-cinnamique, où des oxydes organiques à 2 atomes d'oxygène sont copulés avec de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique? Enfin, quel est l'acide que M. *Persoz* a décrit, qu'il précipite par un sel plombique, et qu'il isole par l'hydrogène sulfuré? Il n'a pas fait connaître la préparation de cet hyposulfite. Était-ce de l'acide hyposulfureux ou bien une autre modification isomère de celui qui vient de nous occuper? Quelle règle de nomenclature devra-t-on suivre quand on voudra donner un nom à cet acide?

SÉPARER L'ACIDE NITREUX DE L'ACIDE SULFURIQUE. — M. *Pelouze* (1) a appliqué la propriété des oxydes du nitrogène citée plus haut de se décomposer en présence de l'ammoniaque, pour enlever le sulfate d'oxyde nitrique que renferme l'acide sulfurique du commerce. On n'a qu'à ajouter une très-petite quantité de sulfate ammoniac, 2 à 3 millièmes du poids de l'acide suffisent, et chauffer à $+ 160^\circ$. Il se dégage du nitrogène, et il ne reste qu'une fort petite quantité de sel ammoniac dans la liqueur. Il recommande aux fabriques d'acide sulfurique de faire usage de ce moyen de purification, qui leur serait d'ailleurs d'un grand avantage en prévenant l'oxydation des chaudières de plomb et de platine. L'acide peut servir sans inconvénient à dissoudre l'indigo et à la purification des huiles, opérations pour lesquelles l'acide qui renferme des oxydes ou des acides du nitrogène est moins avantageux.

PHOSPHORE. — LE RÉDUIRE A L'ÉTAT PULVÉRULENT. — M. *Bœttger* (2)

(1) Ann. de Ch. et de Phys., II, 52.

(2) Neue Beiträge zur Chemie und Physik, von R. *Bœttger*, p. 127.

a indiqué il y a quelque temps que la meilleure manière de réduire le phosphore en poudre fine est d'agiter le phosphore fondu avec de l'urine fraîche et chaude. Des expériences subséquentes lui ont appris que cette propriété appartient à l'urée. Une dissolution de cette dernière possède cette propriété à un haut degré. Quand il s'agit par conséquent de réduire du phosphore en poudre fine pour l'employer comme remède, on peut se servir d'urée purifiée, qui est un moyen d'éviter l'emploi de l'urine, qui répugne.

RÉACTIF POUR L'ACIDE PHOSPHOREUX. — M. *Wöhler* (1) a remarqué que l'acide phosphoreux réduit l'acide sulfureux à une douce chaleur avec une grande facilité. Il se précipite du soufre et il se forme de l'acide phosphorique. On est quelquefois dans le cas de s'assurer si l'acide phosphorique renferme de l'acide phosphoreux. Dans ce but, on n'a qu'à ajouter une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau et chauffer modérément : la présence de l'acide phosphoreux ne tarde pas à être décelée par le soufre qui se sépare. Si l'acide phosphorique renferme de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, il se forme du sulfure d'arsenic, et le précipité devient jaune.

CHLORE. — DÉTONATION D'UN MÉLANGE DE CHLORE ET D'HYDROGÈNE OU DE GAZ OLÉFIANT. — M. *Böttger* (2) a montré que, lorsqu'on introduit une feuille d'or battu dans un mélange formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène contenu dans une cloche renversée sur une dissolution concentrée de sel marin, le gaz s'enflamme avec explosion. L'or battu devient incandescent, comme on sait, quand on le plonge dans une atmosphère de chlore, et il allume le mélange.

Lorsqu'on introduit dans un mélange de 2 parties de gaz oléfiant et 1 partie de chlore, avant qu'ils aient commencé à se condenser, une feuille d'or battu enroulée autour d'un fil de cuivre, il n'y a pas d'explosion, mais le chlore se combine avec l'hydrogène et donne naissance à du gaz acide chlorhydrique dans le mélange, tandis qu'il se forme d'épais nuages de charbon autour de la feuille d'or, qui est en faible ignition.

CHLORE. — M. *Millon* (3) a communiqué les résultats de quelques expériences sur les combinaisons oxydées du chlore, auxquels on ne pourra attribuer pleine confiance qu'après que les essais sur lesquels ils sont fondés auront été publiés. Je vais, en attendant, les retracer ici.

L'oxyde du chlore, $\overset{\text{O}}{\text{Cl}}$, est liquide au-dessous de + 20°. Il est composé d'une manière analogue à l'acide que quelques chimistes appellent

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 253.

(2) Ibid., 169.

(3) Journ. für pr. Chemie, xliii, 295.

acide hyponitrique $\ddot{N} + \ddot{N}^2$, par conséquent de $\ddot{Cl} + \ddot{Cl}^2$, et doit être appelé acide *hypochlorique*; quand on le combine avec la potasse, il se décompose de manière à former 1 at. de chlorite potassique, $\dot{K} \ddot{Cl}$, et 1 at. de chlorate potassique, $\dot{K} \ddot{Cl}$. L'acide chloreux existe donc réellement et donne des sels particuliers et stables (cette circonstance est connue depuis long-temps, quoiqu'elle n'ait pas été admise par un grand nombre de chimistes français). L'acide chlorhydrique et le chlorate potassique produisent un gaz mélangé d'oxyde chlorique et d'une forte proportion de chlore libre. L'acide hypochloreux est un suroxyde et non un acide (cependant un suroxyde qui se combine avec des bases et qui produit des sels est bien un acide, car il possède le caractère principal des acides.)

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE SOUFRE. — M. *Marchand* (1) a publié une recherche très-intéressante sur plusieurs combinaisons du soufre avec le chlore, et a ainsi éclairci un sujet qui n'était qu'à moitié connu.

1^o *Chlorure sulfurique*. Ce composé s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans un excès de fleurs de soufre sèches, distillant le produit et recueillant séparément ce qui passe avant que le point d'ébullition soit fixe. Ce qui vient après cette époque est le chlorure. Il est d'un jaune d'ambre foncé; sa pesanteur spécifique est 1,686, il bout à + 139°, et contient 47,61 de soufre sur 52,59 de chlore = $S^2 Cl$. Son poids atomique est 844,98; la densité de sa vapeur est 4,77 d'après l'expérience et 4,77 d'après le calcul. Ainsi 1 vol. de gaz de soufre et 1 vol. de gaz de chlore se sont condensés en 1 vol. de chlorure sulfurique gazeux.

2^o Le *chloride sulfurique* se prépare en saturant le précédent avec du chlore, opération pendant laquelle il se dépose des parties solides contre les parois. La saturation n'est complète qu'après un temps considérable, et le volume augmente fortement. C'est un liquide rouge dont la pesanteur spécifique est 1,623. Il a peu de stabilité; lorsque les rayons directs du soleil rencontrent un flacon fermé qui en renferme, ils le décomposent avec violence et le flacon est fracassé. Il entre en ébullition à 50°; cette ébullition est cependant en grande partie engendrée par le chlore qui s'échappe. On peut le distiller à 64° dans une atmosphère de chlore. Il se compose de 31,2 de soufre et 68,8 de chlore = $S Cl$; son poids atomique est 643,8. La densité de sa vapeur est 3,86 d'après l'expérience; le calcul conduit à 3,549 en supposant que 1 vol. de vapeur de soufre et 2 vol. de gaz chlore se soient condensés en

(1) Journ. für pr. Chemie, xxv, 507.

2 vol. de chlorure sulfurique. Le résultat de l'expérience ne peut pas présenter une concordance parfaite avec le calcul, parce que le chlorure se décompose avec trop de facilité par la chaleur. Lorsqu'on refroidit le chlorure pendant la fin de la saturation avec le chlore, il en cristallise une partie qui, d'après l'analyse, est la même combinaison.

3° *Sesquichlorure sulfurique*. Pour se procurer cette combinaison, on soumet la précédente à des distillations réitérées jusqu'à ce qu'enfin elle ne dégage plus de chlore. Elle bout alors à $+78^{\circ}$, et renferme 57,75 de soufre et 62,27 de chlore. D'après cela elle serait composée de $S^2 Cl^3$, c'est-à-dire de 2 at. de soufre et de 4 $\frac{1}{2}$ at. double de chlore, ce qui prouve évidemment qu'elle est une combinaison du chlorure et du chlorure = $S Cl + 2 S Cl$.

4° Le *surchlorure*, $S Cl^2$, qui est proportionnel à l'acide sulfureux, a déjà été rencontré par M. H. Rose dans des combinaisons avec des sulfures métalliques.

5° Le *surchlorure*, $S Cl^3$, a été découvert par MM. H. Rose et Regnault en combinaison avec l'acide sulfurique.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. Gregory (1) recommande la méthode suivante pour se procurer facilement et d'une manière certaine de l'acide chlorhydrique parfaitement pur, réactif dont la pureté absolue est d'une grande importance dans les recherches analytiques. On introduit dans un ballon de verre à col étroit, tel qu'un flacon florentin, 4 onces de sel marin purifié; l'on verse par-dessus 5 onces d'acide sulfurique de 1,60 à 1,63, et on ferme le flacon au moyen d'un bouchon qui donne passage à un tube courbé en syphon, dans lequel on a soufflé une boule un peu au-dessous du coude de la branche la plus longue, qui entre dans un flacon contenant 2 onces d'eau distillée, mais qui ne plonge que d'un cheveu au-dessous de la surface de l'eau du flacon. Cela posé, on chauffe peu à peu le flacon au bain de sable jusqu'à l'ébullition. Si, par suite d'un refroidissement accidentel, il y avait une résorption, la boule de la longue branche recueillerait tout ce qui remonterait par le tube, jusqu'à ce que la surface de l'eau se trouvât être plus basse que l'ouverture de ce dernier, ce qui permettrait à l'air d'entrer et éviterait l'emploi d'un tube de sûreté particulier. On maintient l'eau du flacon condensateur à quelques degrés au-dessus du point de congélation de l'eau, et l'on obtient ainsi en peu de temps de l'acide chlorhydrique fumant, entièrement saturé, dont la pesanteur spécifique est 1,20 à 1,21; on se procure ensuite un acide moins fort en remplaçant le flacon par un autre flacon contenant également 2 onces d'eau qui se transforment dans une heure en 5 onces d'acide chlorhydrique de 1,10. Pendant la dernière partie de l'opération, il passe un peu d'eau à la distillation; dès lors elle est terminée, la masse ne pro-

(1) L'Institut. n° 41, p. 392.

duit plus d'acide chlorhydrique, et retient l'acide arsénieux et l'oxyde stannique que l'acide sulfurique pouvait contenir.

BROME. — On avait prétendu que le brome ne possédait pas, ainsi que le chlore, la propriété de décomposer l'eau quand on fait passer son gaz mêlé avec de la vapeur d'eau au travers d'un tube chauffé au rouge.

M. *Bourson* (1) a montré que le brome décompose l'eau de la même manière et donne naissance à de l'acide bromhydrique et à de l'oxygène. Cependant en employant un excès de vapeur d'eau, il obtint un gaz qui répandait une odeur d'oignon, qui était insoluble dans l'eau et l'hydrate potassique, qui brûlait avec une flamme purpurine, et dont il ne put déterminer la nature plus exactement. Il n'était pas dû à la présence de matières étrangères renfermant du charbon.

ACIDE BROMIQUE. — M. *Rammelsberg* (2) a étudié l'acide bromique et les bromates. Il commence par remarquer que la meilleure méthode, qui est en même temps la seule qu'on puisse employer pour préparer l'acide bromique libre, est celle de M. *Balard*, qui consiste à décomposer le bromate barytique par l'acide sulfurique; cette décomposition est lente et nécessite le concours de la chaleur; et quand même on fait réagir des équivalents exacts du sel barytique et d'acide sulfurique, la décomposition n'est pas complète; il faut précipiter l'acide sulfurique, en ajoutant avec précaution de l'eau de baryte, et décomposer le bromate barytique qui reste par une nouvelle portion d'acide sulfurique; on traite ensuite par du carbonate calcique pour enlever l'acide sulfurique. Le sulfate calcique se dépose dans le bromate calcique par l'évaporation, et l'on peut réobtenir du bromate potassique en précipitant par le carbonate potassique.

Il n'a pas été possible de découvrir trace d'acide hypobromeux dans les combinaisons des bases avec le brome, ni de produire de l'hyperbromate potassique en chauffant du bromate potassique. Le bromate potassique fond au premier moment, et donne naissance à un faible dégagement d'oxygène qui bientôt devient d'une violence analogue à une explosion, et qui est accompagné de lumière; il ne reste ensuite que du bromure potassique solide qui ne renferme plus d'oxygène. Le bromate potassique, sans le concours d'un corps étranger, présente donc le même phénomène que le chlorate potassique mélangé avec de l'oxyde manganique ou de l'oxyde cuivrique. Il resterait à examiner ce qui se formerait à une température qui ne serait pas assez élevée pour déterminer le phénomène lumineux, en supposant qu'une décomposition lente pût avoir lieu. L'acide bromique n'a pu être amené à un degré d'oxydation supérieur ni par le chlore, ni par l'acide chlorique, ni par l'acide hyperiodique, ni par l'acide hypermanganique.

(1) L'Institut, n° 417, p. 434.

(2) Pogg. Ann., LII, 79.

ACIDE BROMHYDRIQUE.— L'article sur l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique qui se trouve dans le Rapport précédent, page 32, contient deux fautes. L'auteur n'est point M. *Grove*, mais M. *Glover*. Il a fait observer (1) plus tard que son mémoire n'avait pas été rédigé correctement par l'Association scientifique britannique. On doit employer une dissolution de bromure barytique qu'on distille avec de l'acide sulfurique étendu préalablement de son poids d'eau. L'opération marche très-bien avec l'acide bromhydrique ; mais il n'en est pas de même de l'iodure barytique, qu'on a de la peine à se procurer entièrement exempt de carbonate barytique, produit par l'acide carbonique de l'air, et d'iodide barytique qui se forme simultanément.

ACIDE IODIQUE. — M. *Bourson* (2) a trouvé que la méthode la plus simple pour préparer l'acide iodique consiste à traiter l'iode à une douce chaleur par de l'acide nitrique de 1,52, qui ne renferme qu'un atome d'eau. L'iode s'oxyde sans qu'il s'en échappe la moindre parcelle ; on chasse l'excès d'acide nitrique par l'évaporation, on dissout le résidu dans la plus petite quantité d'eau possible, l'on évapore et l'on fait cristalliser à un endroit chaud.

CARBONE ; SON POIDS ATOMIQUE. — Aux mémoires sur le poids atomique du carbone (3), dont j'ai rendu compte dans le Rapport précédent, je dois ajouter les suivants :

M. le baron *Wrede* a déterminé, ainsi qu'il a été dit, la pesanteur spécifique de l'oxygène, celle de l'acide carbonique et celle de l'oxyde carbonique. La pesanteur spécifique du gaz acide carbonique s'exprime par la formule

$$1,5201 \left(\frac{1 + 0,0049. p.}{1 + at.} \right)$$

dans laquelle la parenthèse représente le changement que la pesanteur spécifique éprouve par un changement de pression. La pesanteur spécifique de l'acide carbonique est 0,96779. Par la comparaison de ces pesanteurs spécifiques on obtient pour le poids atomique du carbone :

Acide carbonique avec oxyde carbonique donne.	73,22
— avec oxygène donne.	73,06
Oxyde carbonique avec oxygène donne.	73,12
	73,15
Moyenne.	73,15

Ces calculs ont été effectués en se servant du coefficient de dilatation

(1) L. and E. Phil. Mag., xix, 92.

(2) L'Institut, n° 416, p. 415.

(3) Les expériences de MM. *Dumas* et *Stass* ont été reproduites *in extenso* dans les Ann. de Chimie et de Physique, 3^e série, t, 5-59.

de l'air de *Rudberg*. Si d'un autre côté on emploie dans ces calculs les coefficients de dilatation différents de l'acide carbonique et de l'air, trouvés par MM. *Magnus* et *Regnault*, on obtient un résultat qui présente un accord remarquable avec le précédent. La pesanteur spécifique de l'acide carbonique devient alors

$$1,52037 \left(\frac{1 + 0,0049}{1 + at.} \right)$$

et la comparaison des pesanteurs spécifiques donne les nombres suivants :

Acide carbonique avec oxyde carbonique. = 73,14

— oxygène. = 73,11

Oxyde carbonique avec oxygène. = 73,12

Moyenne. = 73,12

Si pour le moment on adopte ce nombre pour le poids atomique du carbone, il présente au moins l'avantage qu'on peut être parfaitement sûr qu'il n'a point été arrondi par une opinion préconçue sur la nécessité que les poids atomiques doivent correspondre à des multiples entiers du poids atomique double ou simple de l'hydrogène.

Les expériences sur lesquelles MM. *Liebig* et *Redtenbacher* ont fondé leur détermination du poids atomique du carbone, qu'ils m'avaient communiquées dans une lettre et que j'ai insérées dans le Rapport précédent, page 93, ont été publiées (1). Ils ont pris en considération l'influence qu'exerce l'air atmosphérique quand on pèse des corps qui ont des pesanteurs spécifiques différentes, et ont ramené par le calcul toutes leurs pesées au vide: de cette manière ils ont obtenu pour le poids atomique du carbone 73,854, au lieu de 73,733 qui était le poids atomique qu'ils avaient obtenu avant d'avoir fait cette correction.

MM. *Erdmann* (2) et *Marchand* ont essayé de déterminer le poids atomique du carbone par la combustion du diamant et du graphite. Pour se mettre à l'abri de l'objection qu'on a faite contre l'emploi de l'acide sulfurique pour sécher le gaz, dans lequel une petite quantité d'acide s'évapore, ils ont fait usage de chlorure calcique. Et avant de se servir de ce dernier ils l'ont mêlé avec du sel ammoniac et refondu pour éviter un mélange de chaux, qui aurait pu absorber de l'acide carbonique. Des expériences directes ont cependant prouvé que la chaux n'absorbait pas d'acide carbonique et qu'au contraire elle absorbe l'eau d'une manière complète, de sorte qu'on peut s'en servir avec toute confiance dans ce dernier but. Ils ont fait neuf combustions de diamant, trois de graphite natif et une de graphite artificiel. Voici leurs résultats :

(1) Ann. der Chem. und Pharm, xxxviii, 113.

(2) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 159.

		Poids employé.	Résidu non brûlé.	Acide carbonique.
Diamant.	74,84	1,0867	0,0009	5,09875
	74,98	1,6550	0,0025	5,97945
	75,03	0,7310	0,0010	2,07490
	75,10	1,5375	0,0018	4,09659
	75,19	0,8062	0,0010	2,09467
Graphite natif.	75,02	1,3746	0,0370	5,06567
	75,05	1,4580	0,0075	5,51575
	75,19	1,9040	0,0105	6,09505
Graphite artificiel.	75,08	1,6378	0,0084	6,00584
Moyenne.	75,0544			

Ils adoptent en conséquence le nombre rond 75,00, proposé par MM. *Dumas* et *Stass*, comme le plus exact; ils ont trouvé en outre un nouvel appui pour ce poids atomique dans une série de combustions dont voici les résultats.

Diamant.	74,91	Graphite natif.	74,95
	74,99		74,97
	75,00	Graphite artificiel.	74,87
	75,01		74,92
	75,10		75,02
			75,05

Les diamants qui ont servi dans ces expériences avaient été portés à l'ébullition dans de l'eau régale. Le graphite a été soumis à une fusion avec de la potasse caustique, puis on l'a fait bouillir dans de l'acide chlorhydrique, ensuite dans l'eau régale, et enfin on l'a soumis pendant 18 heures à un courant de chlore en le chauffant au rouge.

Quelques analyses de substances organiques montrent que le nouveau poids atomique a peu d'influence sur le résultat de l'analyse lorsque le carbone ne s'y trouve pas en grande quantité, mais l'erreur est très-notable pour l'acide benzoïque et la naphthaline, par exemple, quoique les formules déduites des précédentes analyses soient encore exactes.

M. *Mitscherlich* (1) arrive par le calcul au nombre 75,1 pour le poids atomique du carbone, d'après l'analyse de la naphthaline.

ACIDE CARBONIQUE CONDENSÉ. M. *Mitchell* (2) a communiqué quelques expériences qu'il a faites sur l'acide carbonique condensé : A 0° il fait équilibre à la pression de 56 atmosphères, à 8° 5 il fait équilibre à 45 atmosphères, à 19° à 60 atmosphères, à 30° à 75 atmosphères, ce qui s'accorde assez exactement avec les données de M. *Thilorier*. (Rapp. 1836, page 85, Ed. S.)

(1) *Lehrbuch der Chemie*, 4d Aufl., 1, 138.

(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, xxxvii, 351.

Huit parties d'acide carbonique liquide que M. *Mitchell* a fait couler par un jet très-mince dans un ballon de verre, lui ont donné une partie d'acide carbonique solide.

Ce dernier est une poudre blanche analogue à la magnésie blanche; elle se pelote par la pression et se réduit à un volume moitié moindre, comme la neige. Une quantité d'acide carbonique qui pesait 345 grains perdit 3 ou 4 grains par minute et exigea 3 heures et demie pour s'évaporer complètement à une température extérieure de 24 à 23°. L'acide carbonique qui n'a pas été peloté s'évapore plus rapidement. On retarde l'évaporation en l'enveloppant dans du coton. Au moment où l'acide carbonique se solidifie il y a un abaissement de température de — 65°. Le plus grand froid produit dans un courant d'air de +50° a été de — 80°; et dans le vide à la même température le thermomètre est tombé à — 93° $\frac{1}{2}$ pendant qu'on continuait de pomper. Ces nombres s'approchent aussi assez de ceux qu'avaient trouvés MM. *Thilorier* et *Peltier*.

Quand on ajoute de l'éther, de manière que l'acide solide prenne l'aspect de la neige mouillée, le froid produit est encore plus intense, il atteint — 98° $\frac{1}{2}$. Pour se procurer le mélange d'éther qui engendre ce froid, il est bon de verser d'abord un peu d'éther dans le ballon, et d'y faire couler l'acide carbonique liquide; il s'en condense de cette manière davantage dans l'éther, quoique le tout ne soit pas de l'acide solide. L'acide carbonique se combine avec l'alcool; la température peut baisser jusqu'à — 81°, et dans le vide jusqu'à — 93° $\frac{1}{2}$.

M. *Mitchell* a en outre confirmé la propriété de l'acide carbonique liquide, signalée par M. *Thilorier*, de se dilater plus que le gaz acide carbonique par les variations de température, et en particulier trois fois plus que le gaz, pour le même nombre de degrés. Il trouva que son poids spécifique à 0° = 0,95, à 6°, 4 = 0,8825, à 10°, 6 = 0,835, à 20° $\frac{1}{2}$ = 0,7585. M. *Thilorier* avait trouvé que sa pesanteur spécifique à 0° = 0,83 et à + 24° = 0,60, ce qui correspond à une dilatation quatre fois plus grande que celle de l'acide carbonique gazeux pour le même nombre de degrés.

Il condensa de l'acide carbonique dans un tube de verre très-épais muni d'un robinet de métal bien assujetti et enveloppé de neige. Le liquide était incolore et transparent. Dès qu'on ouvrit le robinet l'acide entra en ébullition, mais il ne tarda pas à se figer en une masse blanche et poreuse par suite du froid engendré. En plongeant le tube sans l'ouvrir dans un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, le liquide se solidifia. Les parties qui se solidifièrent les premières gagnèrent le fond de la partie liquide. La partie solidifiée était une masse blanche mais nullement poreuse.

PRODUCTION DE CHALEUR DIFFÉRENTE PAR LA COMBUSTION DU CHARBON A L'ÉTAT D'ACIDE CARBONIQUE ET A CELUI D'OXYDE CARBO-

NIQUE. M. *Ebelmen* (1) a calculé d'après les expériences de *Dulong* la différente quantité de chaleur que développe le charbon par sa combustion en passant à l'état d'acide carbonique et à l'état d'oxyde carbonique (Rapp. 1839, p. 179, Éd. S.). *Dulong* trouva qu'une quantité de charbon correspondante à un litre de vapeur de charbon (=1,018 grammes) développe par la combustion à l'état d'acide carbonique une quantité de chaleur qu'on peut exprimer en moyenne par le nombre relatif 7,838 ; et que deux litres de gaz oxyde carbonique (qui renferment un litre de vapeur de charbon) produisent par leur combustion, à l'état d'acide carbonique, une quantité de chaleur qu'on peut exprimer en moyenne par le nombre relatif 6,260. La différence de ces nombres, 1,578, exprime la quantité de chaleur que dégage un litre de vapeur de charbon par sa combustion à l'état d'oxyde carbonique. Ceci prouve d'une manière inattendue que lorsqu'un atome de charbon se combine avec un atome d'oxygène il y a 1,578 de chaleur produite, et que lorsqu'un atome d'oxyde carbonique se combine avec encore un atome d'oxygène il y a 6,260 de chaleur dégagée ; ce qui est à peu près quatre fois autant. On peut tirer de là deux conclusions importantes pour la combustion dans les hauts-fourneaux. L'une consiste en ce que l'acide carbonique, qui se produit devant les souffleries, produit un abaissement de température dans les parties supérieures du fourneau en se transformant en gaz oxyde carbonique, abaissement qui correspond à une absorption de 2,351 de chaleur (d'après les nombres employés plus haut) pour chaque litre d'acide carbonique qui se transforme en deux litres d'oxyde carbonique. Cette absorption est encore plus considérable si l'on ajoute la différence de la chaleur latente. L'autre conséquence est qu'il y a de l'avantage à utiliser comme combustible l'oxyde carbonique produit de cette manière, parce qu'il reste au charbon qu'il renferme les $\frac{4}{5}$ de son pouvoir de produire de la chaleur par sa combustion à l'état d'acide carbonique.

ACIDE OXALIQUE. M. *Schlesinger* (2) a remarqué que la raison pour laquelle on a souvent de la peine à obtenir de l'acide oxalique incolore au moyen de sucre et d'acide nitrique, consiste en ce que l'on emploie une quantité d'acide nitrique trop petite et trop faible, ce qui communique à l'acide oxalique un mélange de ces produits accessoires qui précèdent la formation de l'acide oxalique et qui en se décomposant colorent l'acide quand on chasse l'excès d'acide nitrique par la chaleur. Il a trouvé que la meilleure proportion est de 1 p. de sucre séché à 100° sur 8 $\frac{1}{2}$ p. d'acide nitrique de 1,38. Quand à une douce chaleur toute réaction a cessé, on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il en reste $\frac{1}{2}$, et l'on abandonne à la cristallisation. On obtient 38 à 60 p. 100 d'acide oxalique du suc de em-

(1) Pogg. Ann., LII, 118.

(2) Buchner's Repert., 2 R., XLIV, 24.

ployé. En évaporant l'eau-mère au bain-marie on chasse l'excès d'acide nitrique sans détruire l'acide oxalique.

D'après les renseignements de M. *Schlesinger*, on devrait toujours sublimer l'acide oxalique effleuré pour être sûr de sa parfaite pureté ; opération qui s'effectue très-bien dans un ballon qu'on chauffe au bain d'huile. L'acide sublime à 153°-163° sans se décomposer. A 170° on aperçoit des produits de décomposition. L'acide entre en ébullition à 216° , son atome d'eau s'échappe subitement à 222°, et à 227° subliment de grandes et belles aiguilles qui fondent à 252° en se décomposant. Il est grand dommage que M. *Schlesinger* ait négligé d'examiner la nature de ces cristaux ; on peut assez naturellement les envisager comme de l'acide oxalique anhydre ; cependant ce dernier est inconnu jusqu'à présent. Je ferai du reste remarquer que ces données diffèrent considérablement des données plus anciennes sur les phénomènes que présente l'acide oxalique à la température de la sublimation, ce qui tient probablement à ce que dans les anciennes expériences on avait peut-être employé de l'acide oxalique qui renfermait encore l'eau de cristallisation, ou bien une chaleur trop élevée.

M. *Schlesinger* observe en outre qu'on ne peut jamais être sûr d'obtenir de l'acide oxalique parfaitement exempt de potasse, quand on le prépare au moyen de l'oxalate plombique et d'hydrogène sulfuré. Il faut également le sublimer, et il faut avoir soin de maintenir la température autant que possible à 150°, parce qu'à 137° il se dégage déjà de l'acide carbonique et de l'oxyde carbonique. On obtient un résidu qui contient de la potasse et qui peut monter à 2 p. 100 de carbonate potassique, quelque soit le soin qu'on ait apporté à la préparation de l'acide.

Cette circonstance mérite une sérieuse attention, surtout lorsque l'acide est destiné à des analyses minérales où, après la précipitation par l'acide oxalique, on a encore un alcali à déterminer.

ACIDE OXAMIQUE. — M. *Balard* (1) a décrit un acide nouveau qu'il a appelé *acide oxamique*. On le prépare en chauffant du bioxalate ammoniac dans un bain d'huile à 220° ou 250° jusqu'à ce qu'il commence à jaunir. Il s'échappe de l'oxyde carbonique et de l'acide carbonique, ce dernier en plus grande proportion, un peu d'oxamide sublimé et une quantité notable d'acide formique se condense dans le récipient. Il est bon de temps en temps d'agiter la masse pour qu'elle s'échauffe également partout, jusqu'à ce qu'elle entre en demi-fusion, où elle se boursoufle beaucoup et se mêle d'elle-même. Lorsqu'on chauffe trop, l'acide se décompose, et l'on obtient un résidu qui, suivant la durée de l'opération, est orange ou rouge, et qui finit lui-même par se détruire. C'est une matière amère qui dégage du carbonate ammo-

(1) Comptes-rendus, 1841, 2^e sem., p. 373.

nique et du cyanure ammonique pendant sa formation, et qui, du reste, n'a pas été examinée.

Quand l'opération a été bien ménagée, on obtient une masse poreuse et légère qui a une couleur faiblement jaunâtre. L'eau froide en extrait l'acide oxamique, et laisse la matière colorante. L'acide peut renfermer un peu d'acide oxalique dont on le délivre en le saturant avec de l'ammoniaque et précipitant par un sel barytique ou calcique, qui produit un précipité cristallin qu'on redissout dans l'eau bouillante. L'oxalate barytique ou calcique ne se dissout pas; on filtre la liqueur bouillante et l'on obtient par le refroidissement l'oxamate de la base employée. Si les sels sont colorés, on peut facilement les décolorer par le charbon.

Cet acide se compose, d'après les analyses de ses sels, de carbone, hydrogène, nitrogène et oxygène.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	29,9	4	29,9
Hydrogène. . .	2,8	4	2,5
Nitrogène. . . .	17,4	2	17,4
Oxygène. . . .	49,9	5	50,2

Lorsqu'on traite le sel barytique à froid par la quantité d'acide sulfurique nécessaire, on obtient une dissolution de l'acide dans l'eau, dans laquelle il se dépose sous forme pulvérulente par l'évaporation spontanée. On peut encore l'obtenir en traitant une dissolution chaude et saturée d'oxamate ammonique par une quantité convenable d'acide sulfurique et refroidissant subitement; l'acide se sépare sous forme d'une poudre très-peu soluble dans l'eau froide. Sa dissolution dans l'alcool anhydre le livre après l'évaporation sous forme d'une poudre grossière. Cette poudre a été soumise à l'analyse et a conduit à la formule C^4H^6

N^2O^6 , c'est-à-dire $C^4H^4N^2O^5 + H$, qui représente l'acide oxamique hydraté, dont la composition est telle qu'en ajoutant 1 atome d'eau il en résulte du bioxalate ammonique. L'acide reprend cet atome d'eau en entier par l'ébullition, et même à une température inférieure; ce qui fait qu'on ne peut l'évaporer à l'aide de la chaleur, ni le séparer à chaud des bases avec lesquelles il est combiné. Lorsqu'on traite un oxamate à chaud par de l'hydrate potassique, il se dégage de l'ammoniaque et il se reforme de l'acide oxalique.

L'oxamate argentique s'obtient sous forme d'un précipité gélatineux qui ne tarde pas à devenir opaque; si l'on chauffe le liquide, il se redissout et se dépose ensuite en aiguilles cristallines déliées et blanches, qui s'altèrent avec la plus grande rapidité à la lumière. A 150° l'argent se réduit, mais il ne se forme pas d'eau. M. *Balard* extrait l'acide, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur ces aiguilles portées à une douce chaleur.

La masse s'échauffe fortement, de sorte qu'on doit refroidir à l'extérieur. On chasse l'excès d'acide chlorhydrique par un courant d'air sec. On peut ensuite séparer l'acide du chlorure argentique au moyen de l'eau, ou mieux avec de l'alcool.

M. *Balard* a montré que l'oxaméthane est la combinaison éthylique de cet acide ; il en sera question en temps et lieu. Il remarque en outre que ce nouvel acide est isomère avec l'alloxane. Si on ajoute à sa composition deux atomes de chacun de ses éléments, on obtient de l'acide oxalorique.

M. *Balard* n'a émis aucune opinion sur la manière dont on doit envisager la constitution de cet acide. Mais il est évident, d'après tout ce qui a été dit, tant sur sa préparation que sur sa liaison avec les combinaisons connues, l'oxaméthane et l'oxaméthylane, qu'elle s'exprime par la

formule $\ddot{C}NH^2 + \ddot{C}$, c'est-à-dire que cet acide est un acide oxalique copulé, dont la copule est l'oxamide. Les altérations qu'il éprouve par l'eau et les réactifs, avec le concours de la chaleur, sont les mêmes que celles de sa copule, l'oxamide, qui se transforme dans les mêmes circonstances en acide oxalique et ammoniacque. L'explication de sa formation est simplement que l'oxyde ammoniac produit avec un des atomes d'acide oxalique de l'oxamide, qui se combine avec l'autre atome de l'acide.

CYANOGENE. — Aux preuves citées dans le Rapport précédent, p. 45, sur la combinaison qui s'opère entre le nitrogène et le charbon à une haute température, pour former du cyanogène, j'ajouterai la suivante : M. *Langlois* (1) fait passer un courant de gaz ammoniac sec au travers d'un tube de porcelaine rempli de charbon et incandescent, qui aboutit dans un ballon tubulé refroidi artificiellement, et dont la tubulure communique par un tube à un gazomètre. Il se dépose une abondance de cristaux de cyanure ammoniac dans le ballon, et le gaz recueilli est de l'hydrogène pur. La décomposition qui s'opère est tout à fait simple : deux atomes doubles de gaz ammoniac se combinent avec deux atomes de charbon, en abandonnant deux atomes doubles d'hydrogène ; $2 NH^3$ donnent naissance à $NH^4 + CN$ et à $2 H$. On obtient une telle abondance de cyanure ammoniac qu'on peut envisager cette méthode de préparer ce sel peu stable comme la plus avantageuse.

CYANOGENE ET HYDROGENE SULFURE. — On sait que le cyanogène forme deux combinaisons avec l'hydrogène sulfuré. La première, découverte par M. *Gay-Lussac*, est jaune ; la seconde, découverte par M. *Wöhler*, est cristallisée et d'un beau rouge. M. *Vœlckel* (2) a étudié ces composés, dans le laboratoire de M. *Wöhler*. Pour les préparer on fait passer simultanément les deux gaz dans de l'alcool (ou dans de l'eau, ce qui néan-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., 1, 117.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 344.

moins est moins avantageux). L'alcool les dissout et opère leur combinaison. Si le cyanogène domine, on obtient la combinaison jaune; si c'est l'hydrogène sulfuré qui domine, il se forme la rouge. Cependant c'est toujours la jaune qui se forme la première et qui devient rouge en absorbant une plus grande quantité d'hydrogène sulfuré. Aussi, quand on veut préparer la combinaison rouge, faut-il, après que le courant de cyanogène est arrêté, laisser continuer encore pendant quelque temps le courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'elle en soit entièrement saturée. La combinaison jaune est soluble dans l'alcool, qui la dépose par l'évaporation en cristaux fibreux; et la rouge se dépose ensuite en petits cristaux qu'on doit purifier par la cristallisation dans l'alcool, pour leur enlever le sulfure éthylique qu'ils entraînent.

La combinaison rouge a donné à l'analyse :

	Trouvé. Atomes. Calculé.	
Carbone.	20,566	2 20,19
Nitrogène.	23,243	2 23,58
Hydrogène.	3,479	4 3,50
Soufre.	53,512	2 53,13

Pour en déterminer le poids atomique il l'a dissoute dans de l'alcool froid et précipitée par l'acétate plombique, en ayant soin de ne pas ajouter un excès de ce dernier. Il se forme un précipité d'un beau jaune qu'on lave et qu'on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'analyse de ce précipité a donné :

	Trouvé. Atomes. Calculé.	
Carbone.	7,26	7,53 2 7,49
Nitrogène.	8,41	8,71 2 8,64
Hydrogène.	0,72	0,74 2 0,61
Soufre.	—	2 19,73
Plomb.	64,24	— 1 63,53

Cette combinaison, dans laquelle un atome double d'hydrogène a été remplacé par un atome de plomb, prouve que ce corps est un sulfide composé de $\text{CNHS} + \text{HS}$ où HS peut être remplacé par des sulfures métalliques, tels que Pb S , dans l'analyse que nous venons de citer, tout comme l'eau des acides hydratés peut être remplacée par des oxybases.

Le radical de ce corps est composé de la même manière que celui de l'acide cyanurique, quoique ce dernier paraisse en différer par les nombres impairs de sa formule ($\text{C}^3\text{N}^3\text{H}^3\text{O}^3$); il est possible cependant qu'une nouvelle recherche sur la nature des degrés d'oxydation de cet acide fasse disparaître ces nombres impairs. Si, par exemple, le cyanurate potassique était $2 \text{K} + 3 \text{CNHO}^2$, ce sulfide correspondrait à un degré d'oxydation inférieur du radical cyanurique, degré d'oxydation qu'on

parviendra peut-être plus tard à préparer. Le poids atomique du sulfide cyanurique est 543,76, et celui de la combinaison avec l'hydrogène sulfuré est 737,4 (d'après l'ancien poids atomique du carbone).

La combinaison de ces sulfides avec les sulfures alcalins est peu stable ; la combinaison potassique se forme quand on dissout le corps rouge dans une dissolution concentrée d'hydrate potassique. M. *Vœlckel* n'a pas essayé de l'obtenir sous forme solide, en évaporant dans le vide la dissolution saturée de sulfide. En faisant bouillir la dissolution avec un excès d'hydrate potassique, il s'opère une mutation dans les éléments du radical cyanurique, dont il résulte du cyanure potassique, du sulfocyanure potassique et du sulfure potassique dans le liquide, en vertu de l'oxydation de l'hydrogène du radical cyanurique aux dépens de l'oxygène de la potasse. Si l'on étend la dissolution avant de la faire bouillir, la mutation est encore plus considérable ; un atome du sulfosel produit avec 2 atomes d'hydrate potassique 2 atomes de sulfure potassique, un atome d'oxalat potassique, un atome double d'ammoniaque et un atome d'eau. M. *Vœlckel* le compare pour cette raison à de l'oxamide dans laquelle l'oxygène est remplacé par du soufre. Cette comparaison est juste relativement au nombre des atomes, mais elle ne l'est pas relativement aux propriétés, car dans l'oxamide un atome d'eau ne peut pas être remplacé par un atome d'oxyde plombique ou de potasse.

Avec le sulfide potassique il donne par l'ébullition du sulfure ammonique et la substance brune ordinaire qui se sépare de l'acide cyanhydrique et du cyanure ammonique. Le gaz ammoniac et l'ammoniaque liquide sont sans action. Le chlore n'agit pas à froid sur le corps rouge, mais à chaud il se forme du chlorure sulfurique. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, même à la température de 100°; mais quand on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se forme du sel ammoniac, de l'acide oxalique et de l'hydrogène sulfuré. Il est inaltérable par l'acide sulfureux ainsi que par l'oxyde mercurique et l'ébullition.

On n'a pas pu se procurer la *combinaison jaune* à un degré de pureté suffisant pour en faire l'analyse. Elle s'altère si rapidement par l'évaporation de l'alcool, soit spontanée, soit accélérée par la chaleur, qu'on n'a pu en obtenir qu'une très-petite quantité non décomposée, et qui était mélangée avec un corps sulfuré brun. Elle se comporte avec la potasse caustique comme la combinaison rouge ; avec une dissolution d'argent elle donne du sulfure argentique et du gaz cyanogène. Sa dissolution n'est précipitée ni par l'acétate plombique ni même par le sous-acétate. Elle donne avec l'acétate cuivrique un précipité jaune-brunâtre qui se décompose rapidement. Il n'a même pas été possible d'essayer d'en faire l'analyse. On peut néanmoins déterminer sa composition avec assez de certitude d'après les données de M. *Gay-Lussac*, d'après lesquelles elle résulte de la combinaison de 2 volumes de cyanogène et 3 volumes

d'hydrogène sulfuré, ce qui donne $C^4 N^4 H^6 S^3 = 2 (C N H + S) + H S$, c'est-à dire 2 atomes de sulfide cyanurique et 1 atome de sulfide hydrique.

M. *Vœlckel* fait remarquer en outre que si l'on double son poids atomique elle peut représenter de l'allantoïne dans laquelle les atomes d'oxygène sont échangés contre un nombre égal d'atomes de soufre.

PARACYANOGENÈ. — M. *L.-M. Brown* (1) a proposé la méthode suivante comme un moyen sûr de préparer le paracyanogène. On se procure un tube de fer forgé de 6 à 7 pouces de long sur 1 1/2 de large, fermé à une extrémité, et dont l'autre extrémité peut être bouchée hermétiquement au moyen d'un bouchon en fer vissé et percé d'un trou d'une ligne et demie de diamètre, qu'on remplit de gypse qu'on fait sécher. On remplit le tube de cyanure mercurique, l'on visse le bouchon, et on le chauffe ensuite dans des charbons jusqu'au rouge à peine obscur. Le bouchon de gypse perd peu à peu son eau et devient poreux. Le cyanure se décompose ainsi sous une pression élevée; le cyanogène se transforme en paracyanogène, qui n'est autre chose qu'une modification isomère fixe du cyanogène, et la vapeur de mercure s'échappe au travers des pores du gypse; quand celle-ci a cessé de se dégager, on retire le tube du feu et on le laisse refroidir. On recueille le paracyanogène après le refroidissement avec la barbe d'une plume ou une baleine, en ayant soin de ne pas détacher des parcelles de fer.

C'est de ce paracyanogène que M. *Brown* a dit qu'il se transformait peu à peu en silicium en dégageant du nitrogène lorsqu'on le chauffe fortement en vase clos, où on laisse cependant une faible ouverture pour donner passage au gaz qui se dégage : par exemple, dans une petite boule de verre dont le tube, où on l'a soufflée, est étiré en pointe capillaire qu'on laisse ouverte, ou bien dans un creuset de porcelaine avec son couvercle, renfermé dans un plus grand creuset tout entouré de gypse séché préalablement, et qu'on expose ensuite à une chaleur rouge-blanc.

Je n'entrerai pas dans de plus amples détails sur ses expériences, ni sur le silicium obtenu; en lisant son mémoire on ne comprend pas quelles sont les circonstances qui peuvent avoir provoqué une erreur aussi remarquable et qui nous reporte au temps des alchimistes; car il ajoute en outre que, lorsqu'on opère la transformation dans un vase de fer, il se produit aussi, outre le siliciure de fer, du rhodium.

Les données de M. *Brown* ont été examinées par M. *Tilley* et MM. *Brett* et *Denham Smith* (2). Elles ne se sont point confirmées; ils ont remarqué, au contraire, qu'on n'obtient pas plus de silice qu'il ne s'en trouvait primitivement comme impureté dans le sel mercurique. M. *Brown* (3) a objecté contre ces dernières expériences que le para-

(1) Phil. Transactions of the R. S. of Edinb., p. 841. P. 1, p. 245.

(2) L. and E. Phil. Mag., xix, 295.

(3) Ibid.,-p. 388.

cyanogène n'avait pas été préparé de la même manière, et il en appelle à une meilleure preuve.

SILICIUM; VOLATILISATION DE L'ACIDE SILICIQUE AVEC LA VAPEUR D'EAU. — M. *Jeffreys* (1) a communiqué une expérience intéressante sur la volatilisation de la silice avec la vapeur d'eau. Il a fait passer une grande quantité de vapeur d'eau dans l'intérieur d'un four à faïence dans lequel les matières qu'il contenait étaient à une température supérieure à celle du point de fusion de la fonte de fer. Après l'opération, il trouva plusieurs livres de silice déposée, sous forme de neige, autour de l'ouverture par où la vapeur sortait du four. Nous avons déjà vu précédemment des exemples de volatilisation par la vapeur d'eau de corps qui, par eux-mêmes, ne sont point volatils à la température où la volatilisation s'opère : l'acide borique, par exemple. Ceci explique les sublimes blancs de silice très-divisée qu'on obtient dans certaines opérations métallurgiques, et la volatilisation de la silice que M. *Gaudin* avait produite par le chalumeau à gaz détonant, dont la vapeur d'eau entraîne la silice fondue.

OZONE. — M. *Moleyns* (2) a fait quelques essais sur la production de l'ozone (Rapport précédent, p. 24), et a trouvé, en opposition avec M. *Schœnbein*, qu'il se dégage aussi, dans certaines circonstances, du charbon et des métaux électro-positifs qui servent d'électrode positif ; que les métaux électro-positifs peuvent même le développer sans le concours d'un courant électrique, mais qu'il ne se produit pas dans le vide ni dans de l'eau privée d'air. Les détails de ses expériences ne sont pas encore connus.

MÉTAUX. NITRURES MÉTALLIQUES. — J'ai mentionné succinctement dans le Rapport précédent, p. 47, les découvertes de M. *Schrötter* sur les nitrures métalliques que cet habile chimiste avait bien voulu me communiquer. Depuis lors il a publié (3) les détails de ses expériences. Des analyses exactes lui ont montré que le nitrure cuivrique est composé de N Cu^3 . Il n'a réussi dans aucun de ses essais à réduire toute la quantité d'oxyde cuivrique à l'état de nitrure cuivrique ; et cependant les produits de l'analyse ne lui ont pas permis de découvrir s'il se forme une certaine combinaison entre l'oxyde et le nitrure métallique où s'arrête la décomposition. Il paraît donc que le nitrure enveloppe et enferme l'oxyde de manière à ce que le gaz ammoniac ne puisse finalement plus lui parvenir. Le nitrure de chrome s'obtient en chauffant du chlorure chromique dans une atmosphère de gaz ammoniac. C'est une poudre brune, qui prend feu dans l'oxygène au-dessous de 200°, et qui se réduit, par la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 255.

(2) L'Institut, n° 406, p. 309.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 129.

combustion, en oxyde chromique en dégageant du nitrogène et un peu d'acide nitreux. Pour l'analyser, on transforma de cette manière une quantité connue de nitrure de chrome en oxyde chromique, et l'on calcula le nitrogène chassé par la différence de poids. On obtint ainsi 63,73 de chrome et 36,23 de nitrogène, ce qui s'approche assez de $\text{Cr}^2 \text{N}^5$; mais une combinaison de cette forme a peu de probabilité. La substance soumise à l'analyse a été vraisemblablement un mélange de deux nitrures en proportions différentes.

M. Grove (1) a trouvé que lorsqu'on soumet à l'action décomposante de la pile électrique des dissolutions de zinc, de cadmium, de cuivre ou d'or, mélangées avec un grand excès de sel ammoniac, il se forme au pôle négatif un précipité métallique peu cohérent qui est un nitrure métallique et qui dégage du nitrogène quand on le chauffe. La pesanteur spécifique de la combinaison de zinc est 4,6; celle du composé de cadmium, 4,8; celle de celui de cuivre, 5,9; et celle de celui d'or, 10,3.

PRÉPARATION D'OXYDES MÉTALLIQUES EN FAISANT BOUILLIR DES CARBONATES MÉTALLIQUES AVEC DE LA POTASSE CAUSTIQUE, OU BIEN AVEC DE L'HYPOCHLORITE POTASSIQUE. — M. Bœttger (2) a montré que quand on fait bouillir pendant quelques moments les carbonates cuivrique, plombique, manganoux et ferreux avec une dissolution concentrée d'hydrate potassique, on obtient l'oxyde ou l'oxydule anhydre sous une forme sous laquelle on peut les conserver. Quant à l'oxyde ferreux, il ajoute que c'est l'oxyde ferroso-ferrique qu'on obtient; mais l'on ne comprend pas d'où vient l'oxygène au carbonate ferreux pendant l'ébullition dans la solution de potasse. Lorsqu'on fait bouillir le carbonate manganoux dans une quantité suffisante d'hypochlorite calcique, on obtient l'oxyde manganique Mn pur; les carbonates niccolique et cobaltique produisent les suroxydes inférieurs, comme on le savait auparavant.

COMBUSTION DE FILS MÉTALLIQUES DANS LE CHLORE GAZEUX. — M. Bœttger (3) a décrit une méthode pour allumer dans le chlore des fils de différents métaux, d'après laquelle ils y brûlent avec le même éclat que dans l'oxygène. On remplit des flacons avec du chlore sec en l'introduisant au moyen d'un tube qui pénètre jusqu'au fond du flacon; quand le chlore commence à déverser par le col, on ferme le flacon avec un bouchon usé à l'émeri. On tourne en spirale le fil de métal qu'on veut brûler, et l'on fixe à son extrémité une feuille d'or faux, dont on a fait une boule. Lorsqu'on l'introduit dans le chlore, la feuille s'allume la première, et allume ensuite le fil de métal. Des fils de packfong et de laiton brûlent avec un éclat des plus brillants, et la combinaison chlorée

(1) Pogg. Ann., LIII, 363; LIV, 101.

(2) Bœttger's neuere Beiträge zur Physik und Chemie, p. 10.

(3) Ibid., p. 71.

fondue, en tombant au fond du flacon, resaute sous forme d'étincelles innombrables. Des ressorts minces d'acier brûlent comme dans l'oxygène; ceux qui sont plus épais rougissent seulement et s'entourent d'une fumée rousse de chlorure ferrique. Le cuivre, l'antimoine et le bismuth se laissent allumer de la même manière; il n'en est pas de même du plomb, de l'étain, du zinc, du nickel, de l'argent, de l'or, du palladium et du platine.

RECOURVIR UN MÉTAL PAR UN AUTRE AU MOYEN D'UN COURANT ÉLECTRIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 60, il a été question de l'heureux essai de M. *De la Rive* de dorer par voie humide, dans une dissolution neutre de chlorure aurique, en utilisant le courant électrique produit par un couple dont l'objet à dorer était l'élément négatif. Cette idée a trouvé son application dans les arts et a pris une extension tout à fait inattendue. On remarqua bientôt qu'en employant du chlorure aurique la pellicule d'or déposée était très-mince, et qu'elle se détachait quand elle était plus épaisse. Cette circonstance engagea M. *Elkington* (1) à essayer une dissolution de cyanure aurico-potassique, préparée en dissolvant de l'oxyde aurique dans du cyanure potassique, ou bien en mélangeant des parties convenables de chlorure aurique et de cyanure potassique. Par ce procédé, le dorage devient solide et peut s'obtenir de l'épaisseur qu'on souhaite; car l'or continue à se déposer en pellicule très cohérente et brillante tant que l'opération dure; de sorte qu'on peut déterminer l'épaisseur de l'or déposé en observant le temps employé.

M. *Ruolz* (2) a introduit plus tard de nouvelles simplifications dans ce procédé. Il préfère une dissolution de sulfure aurique dans du sulfure potassique qu'il se procure en précipitant une dissolution d'or par l'hydrogène sulfuré, et redissolvant le précipité dans du sulfure potassique, K. En employant cette dissolution d'or, on obtient le dorage le plus beau et le plus solide; elle a en outre l'avantage d'être moins dispendieuse que le cyanure potassique. De cette manière on peut dorer, avec le concours du courant électrique, tous les métaux qui servent d'électrode négatif à ce dernier.

Le platinage s'opère le mieux en faisant usage d'une dissolution de chlorure platinico-potassique dans la potasse caustique. 1 milligramme recouvre exactement une surface de 50 centimètres carrés; la pellicule de platine n'a qu'un cent millième de milligramme, ou bien $\frac{1}{298872}$ de ligne décimale d'épaisseur.

Pour l'argentage, on se sert d'une dissolution de cyanure argentico-potassique qu'on prépare en dissolvant de l'oxyde argentique dans du cyanure potassique. On peut employer cette dissolution pour argenter de

(1) L'Institut, n° 398, p. 271.

(2) L'Institut, n. 414, p. 410.

l'or, du platine, du cuivre, du laiton, du bronze, de l'étain, du fer et de l'acier. Cette méthode remplacera toutes les autres méthodes d'argenter le laiton et le cuivre.

Cette même méthode, c'est-à-dire l'emploi des cyanures doubles, peut encore être utilisée pour recouvrir d'autres métaux de cuivre, d'étain, de cobalt, de nickel et de zinc; mais elle ne trouvera pas d'application dans l'industrie, parce qu'on possède des moyens moins dispendieux d'étamer et de zinquer.

M. *Böttger* (1) a montré qu'on peut facilement étamer le cuivre et le laiton par voie humide en dissolvant de l'oxyde stannique dans de l'hydrate potassique, en mettant au fond de la dissolution filtrée des tournures d'étain, en posant la pièce de cuivre et de laiton qu'il s'agit d'étamer sur les tournures et faisant bouillir. Il se produit un courant électrique par le contact avec l'étain, et l'étain que l'étamage enlève à la dissolution est immédiatement remplacé par les tournures. Pour zinquer, on procède de la même manière, c'est-à-dire que dans une dissolution concentrée de chlorure zincique, on met des morceaux de zinc qui sont en contact avec l'objet à dorer pendant qu'on fait bouillir le mélange.

MÉTAUX ALCALINS ET TERREUX. AMMONIUM. — M. *Grove* (2) a fait quelques expériences sur l'amalgame d'ammonium qu'il s'était procuré au moyen de l'amalgame de potassium et de sel ammoniac. Il l'entoura d'une dissolution d'acide carbonique solide dans l'éther, qui le solidifia et lui permit de le conserver sans qu'il s'altérât. Il se contracte d'une quantité sensible au moment de la solidification; à l'état solide il est cassant, sa cassure est gris foncé, comme celle de la fonte qui a été exposée pendant quelque temps à l'air. Il n'a que peu ou point d'éclat métallique. Dès qu'il fond il dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Il a tenté une expérience que j'ai faite il y a plus de trente ans, et qui consiste à recueillir l'ammonium dans le mélange fusible d'étain de plomb, de bismuth et d'un peu de mercure; mais il n'a pas été plus heureux que moi. En revanche, il a fait une autre expérience qui mérite d'être étudiée davantage. Dans une dissolution concentrée de sel ammoniac qui renfermait en outre une forte proportion de sel non dissous, il introduisit deux fils de platine épais, après avoir fixé à l'un d'eux un morceau de zinc distillé. Ce dernier servit ensuite d'électrode négatif à un courant électrique produit par une pile de six paires d'une force prodigieuse appelée pile de *Grove*, d'après lui qui l'a inventée. Dès que le circuit fut fermé il se déposa sur le zinc une foule de lamelles et de paillettes qui avaient la couleur et l'éclat du graphite, qui de temps à autre se détachaient pour aller nager à la surface en vertu des bulles de gaz qui se développaient dans leur

(1) Ann. der Chem. u. Pharm., XXXIX, 111.

2) Pogg. Ann., LIII, 101.

intérieur, et qui retombaient au fond du liquide quand on les accolait ensemble en les pressant les unes contre les autres. Il en recueillit une certaine quantité, en exprima le liquide, les lava avec de l'eau et les fit sécher à une chaleur modérée sur un bain de sable. Leur poudre conserva la même couleur, mais elle avait perdu l'éclat métallique. Sa pesanteur spécifique était 4,6. Elle conduisait l'électricité. En la dissolvant dans l'acide sulfurique étendu, elle dégagait un mélange d'hydrogène et de nitrogène, mais l'acide ne produisit pas d'ammoniaque en le sursaturant de potasse caustique. 5 grains de cette poudre séchée au bain de sable produisirent en les chauffant au rouge dans une petite cornue soufflée à la lampe 0,73 de pouce cube d'un gaz (moyenne de 5 expériences) qui était composé de gaz nitrogène et de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de son volume d'hydrogène. Le résidu dans la cornue était contracté, mais n'était pas fondu. Une trace d'humidité s'était déposée dans le col de la cornue. Aucun des nitrures métalliques dont il a été question p. 53, et qu'il avait produits par voie électrique, ne donna trace de gaz nitrogène. On demandera donc d'où venait l'hydrogène dans la combinaison de zinc? M. Grove entrevoit la possibilité qu'il pouvait provenir d'eau décomposée qui était restée enfermée, quoiqu'il ajoute que la combinaison de zinc avait été séchée à la même température que les autres nitrures métalliques, qui ne rendaient ni eau ni hydrogène. Est-ce que cette combinaison était peut-être un mélange de zincure d'ammonium avec du nitruure de zinc? Que le résidu de zinc ne fût pas fondu, cela s'explique facilement, par son oxydation aux dépens de l'air renfermé dans le vase. Cette expérience mérite d'être répétée pour mieux étudier les faits observés.

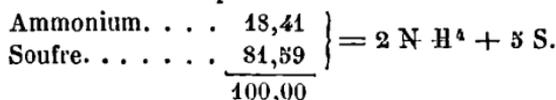
SULFURE AMMONIQUE. — M. *Fritzsche* (1) a décrit deux nouvelles combinaisons d'ammonium et de soufre, dans lesquelles un atome double d'ammonium est combiné avec 5 atomes et avec 7 atomes de soufre.

Pentasulfuretum. Ce composé s'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution de sulfhydrate ammoniac tant qu'il y a absorption, et ajoutant autant de soufre qu'elle peut en dissoudre. On sature ensuite l'excès d'ammoniac par du sulfide hydrique; et si pendant cette opération la liqueur ne se prend pas en masse cristalline, il faut recommencer le courant de gaz ammoniac, ajouter du soufre et saturer l'excès d'ammoniac par du sulfide hydrique. Le but de cette opération est de former, dans la quantité d'eau donnée primitivement, une nouvelle portion de la combinaison, et plus que la liqueur n'en peut contenir en dissolution. Quand cette dernière s'est prise en masse cristalline, on bouche bien le flacon, on chauffe le tout modérément jusqu'à ce que la masse soit fondue, et l'on obtient par le refroidissement le quintisulfure en cristaux oranges. Ce sont des prismes carrés, terminés par une face oblique sur une arête latérale, qui présentent aussi d'autres facettes se-

(1) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 775.

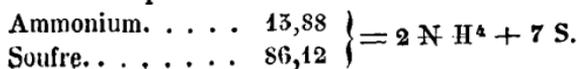
condaires et qui atteignent une dimension de $\frac{1}{2}$ pouce de long sur quelques lignes d'épaisseur. Ils se décomposent à l'air. Le sulfure ammonique s'échappe en partie, et l'autre partie se transforme en hyposulfite ammonique qui reste mélangé avec le soufre dont on peut le séparer par l'eau. L'humidité de l'air accélère notablement cette décomposition. Sous une cloche avec de l'acide sulfurique ils dégagent du sulfure ammonique qui est absorbé par l'acide sulfurique, et qui décompose ce dernier; tous deux déposent du soufre, et il ne reste que du soufre en petits cristaux qui conservent la forme des cristaux qui ont été détruits. Ils se décomposent aussi en vase clos aux dépens de l'air renfermé. Le quintisulfure est décomposé par l'eau, qui dissout le bisulfure et sépare 3 atomes de soufre, qui, chose assez curieuse, se trouve être à l'état S_7 , c'est-à-dire sous forme visqueuse. Il se durcit peu à peu et forme un amas de cristaux microscopiques. Il se dissout au contraire sans altération dans l'alcool, et produit une liqueur orange qui dépose plus tard des cristaux de soufre.

L'analyse a conduit à la composition suivante :



Heptasulfuretum. On prépare cette combinaison en chassant par l'évaporation le sulfure ammonique de la combinaison précédente. Quand on fait refroidir une dissolution concentrée de la précédente sous une grande cloche de verre, il se dépose du sulfure ammonique sous forme de rosée sur les parois intérieures de la cloche, et dans la liqueur il se forme des cristaux rouges de la combinaison en question. On l'obtient aussi en chauffant légèrement la dissolution au contact de l'air ou en vase clos et ajoutant une plus grande portion de soufre. Les cristaux de quintisulfure qu'on expose à la décomposition sous une grande cloche de verre, laissent comme résidu un squelette vide composé de petits cristaux rouges de la combinaison dont il s'agit. Ces cristaux sont rouge-rubis et d'une forme différente de ceux du quintisulfure. Le 7-sulfure est beaucoup plus stable que le 5-sulfure, et se laisse conserver sans altération dans des vases pleins et fermés, pourvu qu'on les préserve de la lumière directe du soleil et d'une trop forte chaleur. Il est insoluble dans l'eau et s'y décompose, mais beaucoup plus difficilement et plus lentement que le 5-sulfure; l'acide chlorhydrique ne le décompose même pas très-vite. Nous retrouvons ici une propriété commune aux combinaisons avec l'oxygène, savoir : que celles qui sont composées de 2 : 5 sont moins stables que celles qui sont composées de 2 : 7.

Le 7-sulfure se compose de :



SULFURE BARYTIQUE. — M. *H. Rose* (1) a trouvé que le sulfure barytique éprouve une décomposition partielle en se dissolvant dans l'eau; on obtient en premier lieu du sulphydrate barytique qui se dissout, en second lieu du sulfure barytique non décomposé, puis une combinaison chimique d'hydrate barytique avec du sulfure barytique (un oxysulfure), et enfin de l'hydrate barytique pur. Ce qui l'a conduit à cette découverte, c'est que M. *Witstock*, qui a trouvé avantageux pour la préparation de l'iodure potassique de décomposer du sulfure barytique (produit par la calcination de sulfate potassique et de charbon en poudre) par un mélange d'eau et d'iode, et de précipiter ensuite par du carbonate potassique, avait observé que lorsqu'on traite une dissolution dans l'eau de sulfure barytique par de l'iode pour séparer le soufre, la liqueur prend une réaction acide très-prononcée. En cherchant à découvrir la cause de ce phénomène, M. *Rose* trouva que la première dissolution aqueuse qu'on obtient du sulfure barytique préparé de cette manière, contient le sulphydrate de ce composé, et que l'iode transforme le sulfide hydrique qu'il contient, en iodide hydrique en précipitant le soufre. En traitant le sulfure barytique à plusieurs reprises par la même quantité d'eau, il obtint successivement les combinaisons qui ont été énumérées plus haut. Le sulfure barytique inaltéré, que l'eau dissout, éprouve derechef la même décomposition quand on le redissout dans l'eau froide ou dans l'eau chaude. L'oxysulfure se dépose dans les dissolutions de sulfure barytique en grands cristaux bien déterminés qu'on peut conserver un certain temps dans des vases fermés. Les cristaux que M. *Rose* a analysés se composaient de $\dot{B}a + 3\dot{B}a + 27\dot{H}$.

Les sulfures strontique et calcique présentent des phénomènes analogues.

GLUCINE. — M. *Rose* (2) a fait examiner la composition de la glucine dans son laboratoire; jusqu'à présent on l'avait calculée de la composition d'un de ses sels avec l'acide sulfurique, qu'on obtient en saturant de l'acide sulfurique par du carbonate glucique. Mais la glucine se combine avec une quantité double d'acide sulfurique, et donne un sel qui cristallise en grands octaèdres et qui a une grande tendance à se former. M. *Rose* pensa que ce dernier pouvait bien être le véritable sel neutre. Pour lever les doutes il confia à M. *Afdeef* l'analyse du chlorure glucique préparé en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon; cette expérience prouva que la glucine renferme deux fois plus d'oxygène qu'on ne l'avait admis jusqu'à présent, et par conséquent que son poids atomique ne doit être que la moitié de celui qu'on avait admis. Les résultats numériques exacts auxquels on doit arriver par cette analyse ne

(1) Correspondance privée.

(2) Correspondance privée.

sont pas encore déterminés, parce que les expériences ne sont pas achevées. M. Rose croit cependant que la glucine se compose, d'une manière analogue à l'alumine, de 2 atomes de glucinium et de 3 atomes d'oxygène; et il remarque que la conséquence immédiate du changement de composition de la glucine est que les silicates doubles natifs de glucine et d'alumine, dans lesquels on supposait jusqu'à présent que la glucine était combinée avec une quantité d'acide silicique double de celle qu'on supposait combinée avec l'alumine, renfermeraient désormais ces deux terres au même degré de saturation, et que le nombre d'atomes serait aussi le même.

Dès lors la formule de l'émeraude, au lieu de $\ddot{G}\ddot{Si}^4+2\ddot{Al}\ddot{Si}^2$ devient $\ddot{G}\ddot{Si}^2+\ddot{Al}\ddot{Si}^2$; celle de l'euclase, au lieu de $\ddot{G}\ddot{Si}^2+2\ddot{Al}\ddot{Si}$, devient $\ddot{G}\ddot{Si}+\ddot{Al}\ddot{Si}$. La formule du phénakite devient $\ddot{G}\ddot{Si}$; celle du cymophane, $\ddot{G}\ddot{Al}^3$ et celle du leucophane, $Na\ddot{Fl}+\ddot{G}\ddot{Si}+\dot{Ca}^2\ddot{Si}^2$.

HYDRATE CHROMIQUE. — M. Schræter (1) a examiné la composition de l'hydrate chromique, et a trouvé qu'après avoir été séché à 100° il renferme $\ddot{Cr}+6\ddot{H}$.

MÉTALX ÉLECTRO-NÉGATIFS, SULFURE CHROMIQUE. — M. Harten (2) a étudié le sulfure chromique. On le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'oxyde chromique chauffé au rouge-blanc dans un tube de porcelaine, et continuant l'opération tant qu'il se forme de l'eau. Il est noir, pulvérulent, et brûle facilement sur une lame de platine en se réduisant en oxyde chromique et acide sulfureux. Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'acide chromique sec, ce dernier se décompose avec une vive production de lumière, et l'on obtient du sulfure chromique fondu, d'une couleur gris de fer. Il se dégage du soufre et de l'eau. Ils possèdent tous deux la même composition, savoir: \ddot{Cr} .

ANTIMONIURE HYDRIQUE. — M. Lassaigne (3) a examiné l'antimoniure hydrique. La meilleure manière de le préparer est de dissoudre dans de l'acide sulfurique étendu un mélange fondu de 2 parties d'antimoine avec 3 parties de zinc. Un alliage de 3 parties d'antimoine et 2 parties de zinc, ou parties égales des deux, n'est que peu ou point attaqué par l'acide; et si le dégagement de gaz commence, il n'est que d'une courte durée. Le gaz qu'il obtint ne renfermait pas au delà de 2 pour cent de son volume d'antimoniure hydrique, et il répandait une odeur

(1) Pogg. Ann., LIII, 515.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XXXVII, 349.

(3) Journal de chimie médicale, VIII, 440.

d'œufs pourris, contrairement à ce qui avait été dit auparavant, quoiqu'il ne précipitât pas une dissolution d'acétate plombique. En faisant passer ce mélange de gaz au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge-cerise obscur, il déposa de l'antimoine; la même chose avait lieu en l'exposant sous une cloche à l'influence des rayons directs du soleil. Il n'y avait pas de changement de volume appréciable: ce qu'on comprend facilement, puisque le gaz ne renferme pas au delà de 2 p. 0/0 d'antimoniure hydrique.

Ce gaz en traversant une dissolution de nitrate argentique précipitait de l'antimoniure argentique composé de Sb Ag^3 ; ce qui prouve que le gaz hydrogène antimonié est composé de Sb H^3 , comme on l'avait supposé, et qu'il renferme sur 100 parties 97,754 d'antimoine et 2,266 d'hydrogène.

Jusqu'à présent on ne peut se procurer de ce gaz qu'en faible quantité et toujours mélangé avec du gaz hydrogène; de sorte qu'on ne connaît pas de méthode proprement dite pour le préparer. Il vaudrait donc la peine d'examiner ce que l'on obtiendrait en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un tube rempli de $\text{Zn}^3 \text{Sb}$ grossièrement concassé, ou de tout autre antimoniure métallique présentant les mêmes proportions; il paraît que la présence de l'eau s'oppose à la formation d'une quantité plus considérable de ce gaz, puisque l'antimoniure potassique ne dégage sous l'eau que du gaz hydrogène.

OXYDE ANTIMONIQUE. — Les données de M. *Bourson* (Rapp. 1840, p. 50) sur ce que le résultat de l'oxydation de l'antimoine par l'acide

nitrique étendu est $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{b}}$ et non $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot}{\text{b}}$, n'ont pas été trouvées exactes.

M. *A. Rose* (1) a fait quelques expériences sur ce sujet. Il a fait bouillir 2 parties d'antimoine avec 4 parties d'acide nitrique pur et 8 parties d'eau. Tant que l'acide se décomposait, l'oxyde était un peu grisâtre, par la présence d'une petite quantité de poudre d'antimoine non encore décomposé. En doublant la quantité de l'acide, les quantités d'eau et d'antimoine restant les mêmes, on obtint un oxyde plus blanc, mais qui renfermait encore un petit résidu d'antimoine métallique. Il analysa alors ces oxydes, pour déterminer s'ils renfermaient de l'acide antimonié, en fondant $4 \frac{1}{2}$ partie d'oxyde dans une atmosphère d'acide carbonique, avec $5 \frac{1}{2}$ parties de sulfure antimonique pur; ce qui réduisit le $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{b}}$, qui s'y trouvait mélangé, à l'état de $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot}{\text{b}}$, en dégageant de l'acide sulfureux, dont la quantité donnait un moyen de déterminer la quantité de l'oxyde supérieur. Le premier de ces oxydes, privé de la poudre métallique par le lavage, ne produisit pas trace d'acide sulfureux, et le second n'en donna qu'une trace. On arriva au même résultat en répétant

(1) Pogg. Ann., LIII, 161.

les deux expériences sans ajouter de l'eau ; mais en faisant bouillir 1 partie d'antimoine dans 8 parties d'acide nitrique de 1,2 D., on obtint un oxyde exempt de métal qui contenait beaucoup plus d'acide antimoniéux.

La meilleure méthode, d'après M. A. Rose, pour préparer l'oxyde antimonique pur, consiste à dissoudre du sulfure antimonique, dans une cornue, dans de l'acide chlorhydrique ; de séparer d'abord par la distillation l'eau et l'excès d'acide, puis de distiller le chlorure antimonique qu'on recueille séparément, pour le décomposer ensuite par l'eau ; après cela on fait bouillir l'oxyde avec du carbonate sodique, puis on le lave avec de l'eau.

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS. PLATINE TRÈS-DIVISÉ. — M. *Böttger* (1) a communiqué une méthode très-simple pour se procurer du platine à l'état de division, qu'on appelle noir de platine. On arrose les combinaisons insolubles de chlorure platinico-potassique ou platinico-ammonique, avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on met un morceau de zinc dans le liquide. Le platine est réduit après peu de temps en une poudre noire qu'on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau. La finesse de cette poudre dépend naturellement de la finesse des sels employés ; de sorte que si ces derniers ne sont pas à un degré de division suffisant, on peut préalablement les broyer pour le leur donner. Cette poudre noire possède la force catalytique du platine au plus haut degré.

BASE DE GROS ET BASE DE REISET. — Dans le Rapport précédent, p. 57, il a été question des deux bases remarquables auxquelles le chlorure platinique et l'ammoniaque donnent naissance, et dont l'une a été découverte par M. *Gros*, l'autre par M. *Reiset*.

M. *Kane* (2) a indiqué qu'on peut obtenir la base de *Gros* ($\text{Pt Cl N H}^3 + \text{N H}^4 + 2 \text{Aq}$) à l'état isolé, en traitant le chlorure platinique par l'ammoniaque jusqu'à ce que la dissolution devienne incolore (il n'est point dit en vertu de quelle réaction), et précipitant par l'alcool, qui sépare la base sous forme solide ; en la combinant ensuite avec les acides on obtient les sels de *Gros*. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac en excès sur du chlorure platinique, on obtient le chlorhydrate de la base de *Gros*. Il faut espérer qu'à ces données trop peu détaillées succédera un travail plus complet.

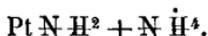
Quant à la formule de la base de *Reiset* que nous avons donnée dans le Rapport précédent, p. 58, il faut en retrancher un atome d'eau, qui se trouve bien dans la base libre, mais seulement sous forme d'eau d'hydratation et qui est chassé par les acides. Ce jeune chimiste distingué,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 116.

(2) L. and E. Phil. Mag., xviii, 295.

pendant un séjour qu'il a fait à Stockholm l'année dernière, a eu la bonté de m'offrir quelques-uns de ces produits et de me communiquer les résultats de leurs analyses. Cette base à l'état anhydre se compose, d'après le résultat empirique de ses analyses, de $Pt + 4N + 12H + O$; elle peut être obtenue sous cette forme quand on chasse l'eau à une température convenable, et se combine directement avec les oxacides. De là résulte

pour la formule que la copule de l'oxyde ammonique n'est pas $Pt NH^3$, ou de l'oxyde platinieux ammoniacal; mais $Pt N H^2$, c'est-à-dire de l'amidure de platine. La formule complète de la base devient dès lors



OXYDE PLATINIQUE. — M. *Wittstein* (1) propose la méthode suivante pour préparer l'oxyde platinique. On dissout une quantité déterminée de platine dans de l'eau régale; puis on ajoute, pour un poids atomique de platine dissous, 2 poids atomiques d'acide sulfurique concentré; l'on évapore à siccité, en ayant soin de remuer pendant la fin de l'opération, tant qu'il se dégage une odeur qui accuse la présence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. On reprend par l'eau le résidu noir, composé principalement de sulfate platinique; on précipite l'acide sulfurique par du nitrate barytique, on filtre la liqueur et l'on précipite l'oxyde platinique dissous en y faisant digérer 2 poids atomiques de carbonate calcique. On lave le précipité avec de l'eau; puis on le met en contact avec de l'acide acétique concentré pour dissoudre un résidu de chaux, et on continue de le laver avec de l'acide acétique concentré tant que les eaux de lavage sont troublées par l'acide oxalique. On obtient

ainsi un hydrate platinique brun-succin, qui est composé de $Pt + 2 H$, d'après l'analyse de M. *Wittstein*.

Quand on le chauffe il se décompose avec explosion, il produit de l'oxygène et de l'eau, et laisse un résidu de platine très-divisé qui est projeté alentour.

IRIDIUM. — M. G. *Rose* (2) a démontré que l'iridium présente une dimorphie bien déterminée. La forme des trois combinaisons natives, en proportions différentes, mais déterminées, avec l'osmium, sont des dodécaèdres hexagonaux, ce qui prouve que chaque métal séparément doit avoir la même forme (5 und 1 axig des Allemands). D'un autre côté il forme avec 20 p. 0/0 de platine une combinaison cristallisée, l'iridium natif, dont les cristaux sont des hexaèdres. Cette forme est aussi celle du platine natif, qui ne renferme que 2 à 3 p. 0/0 d'iridium, et celle du fer. Comme les chlorures doubles iridiqes, osmiques et platiniques

(1) Buchner's Repert. Z. R., xxiv, 45.

(2) Pogg. Ann., LI, v, 537.

sont isomorphes entre eux, on est conduit à supposer qu'on découvrira peut-être plus tard qu'ils présentent aussi la même dimorphie.

PALLADIUM. — M. *Biewend* (1) a montré que le palladium, tel qu'on l'obtient en chauffant au rouge du cyanure palladique, peut se souder ensemble à la manière du platine; mais on ne peut cependant pas le forger aussi facilement que le platine sans qu'il se forme des fentes.

PHOSPHURE D'ARGENT. — M. *Böttger* (2) a fait connaître une méthode pour recouvrir de phosphure d'argent des modèles de gypse qu'on veut employer pour des essais de galvanoplastique. On passe sur le modèle une couche de nitrate argentique étendu, et on le recouvre d'une cloche dans laquelle on fait entrer l'hydrogène phosphoré (celui qui ne s'enflamme pas spontanément), qu'on prépare facilement en faisant bouillir quelques grains de phosphore avec une dissolution alcoolique de potasse. Au bout de quelques instants le modèle est recouvert d'une pellicule de phosphure d'argent qui est un bon conducteur de l'électricité.

CARBURE ARGENTIQUE. — MM. *Gerhardt* et *Cahours* (3) ont trouvé que lorsqu'on brûle en vase ouvert du cuminate argentique, un sel dont il sera question plus bas quand nous décrirons les métamorphoses des huiles volatiles, on obtient un résidu jaune-mat qui résiste entièrement à la chaleur. Il est composé de 5,52 de carbone et 94,48 d'argent, ce qui correspond à Ag C. L'acide nitrique étendu dissout l'argent et laisse le charbon inaltéré.

CUIVRE EN POWDRE. — M. *Osann* (4) a indiqué un moyen de prendre des empreintes de médailles, de cachets, etc., etc., avec du cuivre, qui repose sur le principe suivant. On réduit de l'oxyde cuivrique, broyé en poudre très-fine, dans un courant d'hydrogène à une température inférieure au rouge. On tamise la poudre obtenue à travers du crêpe, et on la place sur le modèle disposé de manière à en recevoir 4 à 5 lignes d'épaisseur et à pouvoir être pressé par une vis, ou bien d'abord avec la main, puis avec le marteau. Les empreintes qu'on obtient ainsi sont parfaites, mais elles prennent peu de cohérence si on ne les chauffe pas au rouge à l'abri du contact de l'air. Après cette opération elles ont plus de ténacité que le cuivre fondu; et comme leur volume se retire un peu, l'empreinte devient beaucoup plus vive.

Je renvoie le lecteur à l'original pour les détails de cet emploi du cuivre, très-intéressant, mais purement technique.

M. *Böttger* (5) a montré que, pour ce but, on obtient de la poudre de cuivre plus facilement, d'une meilleure qualité et sans perte de temps,

(1) Journ. für pr. Chem., xxiii, 248.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 180.

(3) Ann. de Ch. et de Phys., i, 76.

(4) Pogg. Ann., lii, 406.

(5) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 172.

en précipitant une dissolution de sulfate cuivrique par du zinc à l'aide de l'ébullition. On sépare le précipité de cuivre des morceaux de zinc, on le fait bouillir pendant quelques instants dans de l'acide sulfurique étendu pour en enlever les dernières traces, on le lave avec de l'eau, puis on le sèche dans une cornue tubulée au bain-marie en y faisant passer un courant d'hydrogène. Ce précipité de cuivre est doué d'une affinité si énergique, qu'il est difficile de le conserver sans qu'il se transforme en oxyde cuivreux; et si on le mêle avec un demi-poids atomique de soufre précipité, et qu'on les broie ensemble, ils se combinent après quelques instants avec production de lumière pour former du sulfure cuivreux.

URANE. — M. *Péligot* (1) a fait une recherche sur l'urane. Il a commencé par analyser l'acétate uranique, parce qu'il prétendait qu'on avait essayé de déterminer le poids atomique de l'oxyde uranique sans analyser un seul de ses sels. Ceci prouve que M. *Péligot* ne s'est point donné la peine de consulter les travaux qui ont été faits à cet égard. Je ne donnerai ici aucun détail de cette analyse, qui conduisit au nombre 1700 pour le poids atomique de l'urane métallique, parce que ce nombre ne s'accorde ni avec les données de M. *Arfwedson*, ni avec les expériences sur la chaleur spécifique qu'il se proposait de vérifier.

Dans un mémoire postérieur (2), M. *Péligot* nous a appris que lorsqu'on porte un mélange d'oxyde uraneux et de charbon au rouge dans un courant de chlore sec, il sublime une combinaison chlorée qui se dépose en cristaux octaédriques verts; que leur dissolution dans l'eau donne un précipité brun par l'ammoniaque, et qu'au moyen du chlorure argentique ils produisent 73 parties d'oxyde uraneux et 37 parties de chlore. L'oxyde uraneux renferme 70,4 de métal d'après le calcul de M. *Péligot* (et 96,4 d'après la composition admise jusqu'à présent). La somme n'est donc pas 100, mais 107,4. Il est donc évident que ces 70,4 contiennent de l'oxygène, et qu'ils ont dû être composés de 62,04 d'urane et 8,36 d'oxygène, ce qui surpasse d'un peu plus de trois fois la quantité d'oxygène (2,6), que l'hydrogène enlève à 73 parties d'oxyde vert.

Pour prouver qu'il en est ainsi effectivement, il calcina de l'oxyde uraneux avec du noir de lampe, fit passer ensuite un courant d'hydrogène sur la masse maintenue au rouge, et trouva qu'il ne se formait pas d'eau; l'urane était donc à un état de réduction aussi complet qu'on peut l'obtenir par le charbon et l'hydrogène. Il fit alors passer sur le même mélange un courant de gaz-chlore sec, et obtint un sublimé de chlorure uraneux octaédrique et vert, plus un mélange d'acide carbonique et d'oxyde carbonique.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 494.

(2) Journ. de Pharm., xxvii, 525.

La dissolution dans l'eau d'un chlorure obtenu de cette manière, se décompose avec l'ammoniaque en acide chlorhydrique et en oxyde qui est celui qui résulte de la réduction de l'oxyde vert par l'hydrogène. Cette combinaison verte avec le chlore se compose d'après ses analyses, dont on ne connaît pas encore les détails, de 37,1 de chlore et de 62,9 d'urane métallique, d'où il résulte le nombre 730 pour le poids atomique de l'urane, et 830 pour celui de l'oxyde (l'urane réduit par l'hydrogène) qui se compose de 1 at. d'urane et de 1 at. d'oxygène; en doublant ce dernier nombre, on obtient 1700, c'est-à-dire celui qu'il avait obtenu par son analyse de l'acétate uraneux.

Pour lever tous les doutes à cet égard, il décomposa le chlorure uraneux anhydre par le potassium dans un creuset de platine. La décomposition s'opéra à une température peu élevée, mais avec une grande violence, et le creuset devint rouge-blanc. En introduisant la masse fondue dans l'eau, il y eut développement de gaz hydrogène. Le métal se sépara soit sous forme de poudre, soit contre les parois du creuset sous forme de paillettes ou de fils doués de l'éclat métallique, qui avaient une certaine malléabilité et qu'on pouvait limer. M. *Péligot* les envisage comme de l'urane fondu. (En général, on n'opère pas ces sortes de réductions dans des creusets de platine, parce qu'il se forme un alliage de platine et de potassium qui se décompose au contact de l'eau, en séparant le platine qui se mêle avec le reste). L'urane obtenu de cette manière est très-inflammable. En chauffant des paillettes d'urane sur du papier, elles brûlent, en répandant une vive lumière, avant que le papier ne prenne feu. On peut le conserver sous l'eau sans que celle-ci en soit décomposée; il se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène, et produit des composés verts dans lesquels l'ammoniaque précipite une poudre brune. Il se combine avec le chlore, avec production de lumière, en donnant lieu au chlorure dont il a été question plus haut. Il se combine aussi, avec production de lumière, avec le soufre à la température de fusion de ce dernier. M. *Péligot* nous fera connaître plus tard cinq différents oxydes de l'urane.

Voici les résultats qu'il tire de ses expériences :

1° Ce que nous avons envisagé jusqu'ici comme de l'urane métallique est une combinaison de 1 at. de radical et de 1 at. d'oxygène. On peut l'appeler simplement *urane*.

2° Le corps que le potassium sépare du chlorure uraneux est le métal proprement dit. On peut l'appeler *uranium*.

3° L'urane est un radical composé, formé d'uranium et d'oxygène, et qui joue le rôle d'un corps simple ou d'un métal ordinaire; en un mot, l'urane est un métal composé.

La nouvelle école française de chimie est autant adonnée à des théo-

ries extraordinaires fondées sur des bases incertaines et trop peu éprouvées, que l'ancienne école était circonspecte et profonde.

Les recherches de M. *Péligot* sont de la plus grande importance pour l'histoire de l'urane; aussi ai-je répété ses expériences. J'ai calciné de l'oxyde uraneux avec de la poussière de charbon, d'abord seuls, puis dans un courant de chlore sec, et mes essais ont confirmé les siens en tous points. Le chlorure sublimé est peu volatil, et se dépose très-près de l'endroit où le tube cesse de rougir; de sorte que, si cette place n'est pas plus spacieuse, le passage de l'oxyde carbonique ne tarde pas à s'obstruer. Le chlorure que fournit cette opération produit avec le potassium un corps qui possède les propriétés que M. *Péligot* a énumérées. D'un autre côté j'ai trouvé que, lorsqu'on traite le chlorure double connu de potassium et d'urane, qui supporte une température assez élevée sans se décomposer, et peut être obtenu, par cette raison, à l'état anhydre, par du potassium, le phénomène de réduction est encore plus violent qu'avec le chlorure uraneux, et le corps réduit est le même que celui qu'on obtient en réduisant l'oxyde vert par l'hydrogène. C'est aussi le même oxyde que l'ammoniaque précipite du chlorure découvert par M. *Péligot*, avec la seule différence que le dernier est un hydrate soluble dans les acides, tandis que celui qu'on obtient par la réduction au moyen de l'hydrogène est rendu insoluble par la calcination.

La question qui se présente actuellement est de savoir ce que cet oxyde est relativement à l'oxyde vert et à l'oxyde jaune connus antérieurement. Est-ce qu'ils s'écartent en réalité à ce point des oxydes métalliques ordinaires, que leur capacité de saturer des acides ne correspondrait qu'à la quantité d'oxygène qu'ils perdent par la réduction avec l'hydrogène? Que M. *Péligot* suppose un phénomène de ce genre, qui du reste s'accorde avec les résultats d'expériences antérieures sur les oxydes de l'urane, est évident d'après la théorie qu'il avance, et qui consiste à envisager l'urane réduit par l'hydrogène comme un radical métallique composé, formé de 2 at. d'urane et de 2 at. d'oxygène.

Examinons en premier lieu les résultats numériques de M. *Péligot*. Le poids atomique de l'uranium, d'après ses expériences (par l'analyse de nouveau chlorure précipité d'abord par l'ammoniaque, puis par le nitrate argentique) est 730, et l'oxyde que l'ammoniaque précipite du chlorure vert est $U + O$. Celui-ci renferme en 100 parties 88,222 d'uranium et 11,778 d'oxygène. Il est évident, si ces nombres sont exacts, que l'oxygène que 100 parties d'oxyde d'urane réduit par l'hydrogène absorbent en repassant après à l'état d'oxyde vert, doit être un multiple entier de l'oxygène qui se trouvait auparavant dans le corps qu'on a calciné. Nous possédons sur ce sujet des expériences plus anciennes de M. *Arfvedson* (K. Vet. Acad. Handl. 1822, p. 411) et de moi (*Ibid.*, 1825, p. 155), et aussi de plus récentes de M. *Marchand* (Journ. für pr.

chemie XXIII, 498), dont je vais rapporter les résultats. Deux expériences de M. *Arfvedson* ont prouvé que 100 parties d'urane réduit par l'hydrogène absorbent 3,693 et 3,73 en passant, par la calcination à l'air, à l'état d'oxyde vert; une expérience me donna 3,683, et celle de M. *Marchand* produisit 3,668. En prenant la moyenne de ces nombres, on obtient 3,694, c'est-à-dire presque le même nombre que le résultat d'une des expériences de M. *Arfvedson*; mais $\frac{44,778}{3,694} = 3,188$. Il est donc évident que le nombre de M. *Péligot* est un peu trop fort, et que son nouvel oxyde absorbe par la calcination $\frac{1}{3}$ d'oxygène en sus de la quantité qu'il renfermait auparavant, ce qui est précisément aussi le cas avec l'oxyde ferreux et l'oxyde manganoux lorsqu'ils passent à l'état d'oxyde ferroso-ferrique et d'oxyde manganoso-manganique. J'admets en outre, comme une chose certaine, que les résultats des essais de calcination qui n'ont pas encore atteint le haut degré de précision dont ils sont susceptibles, sont cependant incomparablement plus exacts que ceux que l'on peut obtenir par l'analyse du chlorure par voie humide. En adoptant, en conséquence, le nombre 3,694 comme base de ce calcul, il en résulte le nombre 802,49 pour le poids atomique de l'urane; en le calculant d'après le nombre le plus élevé de M. *Arfvedson*, 3,73, on obtient 800,9. L'oxyde d'urane découvert par M. *Péligot*, et que nous avons, avec raison, désigné par oxyde uraneux, est composé en 100 parties de 88,92 d'urane et de 11,08 d'oxygène. Son symbole est \dot{U} .

Entrons actuellement dans quelques détails sur mes propres expériences sur les propriétés de cet oxyde, pour voir si nous devons l'envisager comme un radical métallique composé.

L'ammoniaque caustique le précipite de $U\ Cl$ en flocons volumineux d'une couleur brune foncée. En lavant ces flocons avec de l'eau qu'on a fait bouillir préalablement et les séchant dans le vide sur de l'acide sulfurique, ils se réduisent en une masse noire qui donne une poudre grise tirant sur le vert. Après la calcination ils produisent 93,78 % d'oxyde vert.

Un calcul bien simple montre qu'ils se composent de $\dot{U} + \dot{H}$. Tant qu'ils sont humides ils se dissolvent facilement dans les acides et donnent des sels verts quand ils sont cristallisables, et gris-verdâtre quand ils sont pulvérulents.

Le sulfure uraneux cristallise par l'évaporation spontanée en prismes carrés, terminés par une face oblique, qui renferment de l'eau de cristallisation; il se dissout facilement dans l'eau et produit une dissolution dans laquelle l'alcool précipite une poudre gris vert clair, qui, après avoir été lavée avec de l'alcool, s'agglutine par la dessiccation et forme une masse verte, qui a perdu sa solubilité dans l'eau, mais qui se dissout bien dans l'acide chlorhydrique chaud. L'ammoniaque produit dans les dissolutions de ce sel un précipité brun de $\dot{U} \dot{H}$.

Le *carbonate uraneux* est un précipité gris-verdâtre qui ne se dissout pas dans le carbonate ammonique ; l'hydrate ne s'y dissout pas non plus.

L'*oxalate uraneux* est un précipité gris-verdâtre insoluble dans un excès d'acide oxalique et dont l'ammoniaque sépare $\ddot{U} \ddot{H}$.

Le *chlorure* possède, outre les propriétés énumérées par M. Pélilot, celle de produire un liquide brun et opaque quand on fait bouillir sa dissolution qui est verte et transparente. Une partie d'oxyde uraneux se précipite ; mais dans les essais que j'ai faits la liqueur est restée brune pendant 24 heures. L'ammoniaque en précipite l'hydrate uraneux. Cette circonstance dénonce deux états isomères différents, dont l'existence est déjà signalée par le sulfate précipité par l'alcool.

Ce corps n'est donc point un radical, mais une base salifiable, qui est la base de tous les sels verts de l'urane, que nous avons appelés sels uraneux jusqu'à présent.

L'*oxyde vert*, d'après ce que nous avons dit plus haut sur sa composition, est de l'oxyde uranoso-uranique $\ddot{U} + \ddot{U}$. Il ne donne pas naissance à des sels particuliers; les acides le décomposent en formant un sel uraneux et un sel uranique. Quand on le dissout dans l'acide sulfurique et qu'on mélange la dissolution jaune-verdâtre, après l'avoir filtrée, avec de l'alcool, ce dernier précipite du sulfate uraneux, et la liqueur surnageante est colorée en jaune par le sulfate uranique qu'elle tient en dissolution. Lorsqu'on le dissout dans de l'acide chlorhydrique dans un flacon entièrement plein, pour éviter une suroxydation, qu'on mélange la liqueur claire avec de l'alcool et qu'on y verse goutte à goutte de l'acide sulfurique, il se précipite du sulfate uraneux, et la liqueur devient d'un jaune pur. En précipitant la dissolution par de l'ammoniaque on obtient un hydrate vert-grisâtre, d'un aspect différent de l'oxyde uraneux; le carbonate ammonique en extrait l'oxyde uranique en se colorant en jaune et laisse une poudre brune $\ddot{U} \ddot{H}$.

L'*oxyde jaune* est \ddot{U} et renferme la même quantité d'oxygène qu'on avait trouvée dans des expériences plus anciennes. Les sels doubles qui ont été analysés jusqu'à présent étaient basiques et se composaient de $\ddot{U} \ddot{S}^3 + 2\ddot{U}$ et de $\ddot{U} \text{Cl}^3 + 2\ddot{U}$. Il en a été de même qu'avec la glucine. On ne pensait pas il y a vingt ans à l'existence de sels métalliques, basiques, solubles et encore moins à des sels doubles de ce genre. Les propriétés de l'oxyde ferrique nous ont plus tard prouvé la possibilité de ces deux cas. On saturait la liqueur avec l'oxyde, on analysait les combinaisons cristallisées qu'on obtenait et l'on croyait avoir une donnée exacte pour calculer la quantité d'oxygène renfermée dans l'oxyde. On ne connais-

sait pas d'autres sels uraniques cristallisables dans l'eau et avec un excès d'acide, que celui avec l'acide nitrique qu'on envisageait comme un sel acide, parce que l'acide nitrique donne avec une plus grande proportion d'oxyde un autre sel cristallisable, $\ddot{U} \ddot{N}^3 + 2\ddot{U}$, qu'on envisageait par erreur comme neutre, et sans faire attention que l'acide nitrique ne forme pas de sels acides.

J'ai trouvé que l'oxyde uranique produit trois sels cristallisables avec l'acide sulfurique : $\ddot{U} \ddot{S}$, qu'on obtient en dissolvant dans l'eau du sulfate uranique qui a été chauffé au rouge ; $\ddot{U} \ddot{S}^2$, qui cristallise dans une dissolution légèrement acide en cristaux analogues à la wawellite, et $\ddot{U} \ddot{S}^3$, qui cristallise dans la dissolution chaude de l'un des deux sels précédents dans l'acide sulfurique concentré.

Nous devons être reconnaissant à M. *Péligot* pour la nouvelle lumière qu'il a répandue sur les combinaisons de l'urane, quoique nous devons rejeter la théorie par laquelle il a tâché de rattacher les anciennes erreurs avec les faits nouveaux. L'urane imite le fer quant à ses combinaisons, mais il en diffère par sa puissante affinité pour l'oxygène qui s'oppose à ce que, soit l'hydrogène, soit le potassium ramènent l'oxyde uraneux à l'état métallique.

Sous-oxyde plombique. — M. *Pelouze* (1) a examiné le sous-oxyde plombique. Il a été découvert, comme on sait, par *Dulong*, qui l'obtint en soumettant l'oxalate plombique à la distillation sèche. On a souvent admis son existence et souvent on l'a niée, en l'envisageant comme un mélange de plomb métallique et d'oxyde. M. *Pelouze* a exposé de l'oxalate plombique à $+200^\circ$ dans un bain d'huile. Pendant cette opération il s'échappe lentement trois parties de gaz acide carbonique et une partie de gaz oxyde carbonique. Quand le dégagement de gaz a cessé, le résidu est le sous-oxyde plombique = Pb^2O . Deux atomes d'oxalate plombique se transforment dans cette réaction en un atome de sous-oxyde plombique, un atome d'oxyde carbonique et trois atomes d'acide carbonique.

Le sous-oxyde a une couleur mate d'un noir velouté et parfaitement homogène. Le mercure n'en extrait pas de plomb, l'ébullition avec une dissolution de sucre n'en extrait pas non plus. Les acides étendus ou concentrés le convertissent sur-le champ en un atome d'oxyde plombique qui se dissout et un atome de plomb métallique qui se sépare. La potasse et la soude caustique produisent la même réaction. Quand on le chauffe au rouge, en vase clos, il éprouve la même transformation et devient vert. Quand on le chauffe en un point il prend feu et brûle dans toute sa masse, comme de l'amadou. Quand on chauffe toute la masse elle prend

(1) L'Institut, n° 415, p. 418.

eu à la fois partout. Lorsqu'on l'humecte avec un peu d'eau, il ne tarde pas à s'échauffer et s'oxyde peu à peu, aux dépens de l'air, pour donner naissance à de l'hydrate plombique.

PIERRES PLOMBIÈRES.—M. *Bodemann* (1) a fait sur les pierres plombières des mines de l'Oberhartz un travail analogue à celui que M. *Bredberg* a publié (dans les Mémoires de l'académie royale de Stockholm, 1839, p. 126), sur les scories d'argent et de plomb des mines de Sala. Il a fait onze analyses de pierres plombières tant cristallisées (en hexaèdres, d'après M. G. Rose) que compactes; elles sont composées de plomb, de fer, de cuivre, d'antimoine et d'argent, combinés avec du soufre, mais le soufre est en trop petite proportion pour former \dot{R} , de sorte que le degré de sulfuration \dot{R} doit aussi y être renfermé ainsi que M. *Bredberg* l'a montré; le cuivre, l'antimoine et l'argent n'y entrent qu'en faible proportion, elles se composent principalement des combinaisons $\dot{Pb} \dot{Fe}$ $\dot{Pb} \dot{Fe}$ et $\dot{Pb} \dot{Fe}$; ces dernières ne sont cependant point combinées entre elles en proportions déterminées, ni même dans celles qui sont cristallisées; c'est simplement un mélange fortuit.

FER. SON POIDS ATOMIQUE.—M. *Capitaine* (2) a réduit du fer par le courant électrique et a employé le fer obtenu à la détermination du poids atomique du fer, pour lequel il a obtenu 521 au lieu de 539,2. Il ne se fie pas à la réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène, parce qu'il a obtenu dans cette opération un petit sublimé blanc lorsque la réduction s'effectue à une basse température, tandis qu'il ne s'en forme point quand la réduction s'opère à une température très-élevée.

ACIDE FERRIQUE.—M. *Poggendorff* (3) a trouvé que lorsqu'on fait passer le courant électrique de la pile de *Grove* à travers une dissolution de 1 p. d'hydrate potassique dans 4 parties d'eau, en se servant de fonte de fer, comme de pôle positif, plongeant dans la potasse, et de fer forgé ou de tout autre métal, comme de pôle négatif, il se forme du ferrate potassique dans la liqueur qui ne tarde pas à devenir rouge-foncé et opaque. Le fer forgé et l'acier ne produisent pas d'acide ferrique, mais de l'oxygène gazeux; tout fer fondu n'en produit pas non plus. La dissolution rouge commence bientôt après à se décomposer, tant sous l'influence du courant électrique qu'en dehors de cette influence; il se dégage de l'oxygène par petites bulles, et l'oxyde ferrique se précipite.

Au premier moment cela paraît singulier que le carbure de fer produise cet acide, tandis que le fer pur n'en produit pas, et l'on ne sait à quelle cause attribuer ce phénomène. Il est du reste très-probable que

(1) Pogg. Ann., LIV, 271.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., II, p. 126.

(3) Pogg. Ann., LIV, 371.

dans cette réaction le carbone s'oxyde et passe à l'état d'acide carbonique qui est absorbé par la potasse, et que le fer à l'état naissant se combine plus facilement avec l'oxygène que s'il était à l'état compacte du fer forgé.

HUILE VOLATILE PRODUITE PAR LA DISSOLUTION DE LA FONTE DANS LES ACIDES ÉTENDUS. — M. *Schrøtter* (1) a fait passer l'hydrogène qui se dégage quand on dissout de la fonte dans l'acide sulfurique étendu, au travers d'un tube de *Liebig* contenant de l'acide sulfurique concentré. Il observa que l'hydrogène passe parfaitement inodore pendant long-temps, jusqu'à ce qu'enfin l'acide ait pris une couleur rouge-foncé, époque à laquelle il cesse d'absorber la combinaison d'hydrogène carboné. En mélangeant alors l'acide avec une forte proportion d'eau il se sépare une huile épaisse et verdâtre qui s'est comportée comme de l'huile de naphte dans tous les essais qu'on a faits, et qui paraît avoir la même composition qu'elle. Exposée à l'air, elle absorbe de l'oxygène et devient épaisse et trouble. Quand on la laisse long-temps en dissolution dans l'acide sulfurique, elle dégage de l'acide sulfureux.

ZINC. SON POIDS ATOMIQUE. — M. *Jacquelin* (2), en mesurant le volume d'hydrogène que dégage un poids donné de zinc, quand on le dissout dans de l'acide sulfurique étendu, a trouvé que le poids atomique du zinc doit être plus fort que 403,226. 100 grammes de zinc, souillé de $\frac{1}{10000}$ de fer, produisent 53,887 litres d'hydrogène, à 0° et 0^m,76 de pression; d'après le poids atomique 403,226 on aurait dû obtenir 1,198 litres de plus. En partant de la quantité d'hydrogène dégagé ainsi que d'un essai d'oxyder le zinc directement, il est arrivé au nombre 414 pour le poids atomique du zinc; mais en réduisant l'hydrogène en poids d'après le poids spécifique de l'hydrogène 0,0688, il obtient, cependant, trop d'hydrogène, en comparaison avec la quantité d'oxygène absorbé, de sorte qu'il faudrait réduire le poids spécifique du gaz hydrogène à 0,0647. M. *Jacquelin* annonce qu'il poursuivra la solution de ce problème, ce qui est bien nécessaire.

SELS EN GÉNÉRAL. SURCHLORIDES ET AMMONIAQUE. — M. *H. Rose* (3) a communiqué quelques détails sur les combinaisons de surchlorures et de surchlorides anhydres avec le gaz ammoniac sec. Ces combinaisons se distinguent des combinaisons correspondantes de l'ammoniaque avec les chlorures ou chlorides des corps électro-positifs, en ce que pour ces derniers on ne peut pas dire d'avance le nombre d'atomes d'ammoniaque qui entrent en combinaison, tandis qu'on peut le prédire pour les surchlorures, qui, lorsqu'ils viennent en contact avec l'eau, donnent nais-

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, xxxix, 302.

(2) *L'Institut*, n° 405, p. 330.

(3) *Pogg. Ann.*, lxi, 57.

sance à un sel neutre et quelquefois à un sel acide avec l'acide du radical, plus à du chlorure ammonique. Ainsi, par exemple, le surchlorure phosphoreux se combine avec cinq équivalents d'ammoniaque et produit du phosphite ammonique neutre et du chlorure ammonique. Le chlorure phosphorique ne se combine pas avec le gaz ammoniac lorsqu'on ne le chauffe pas, mais lorsqu'on emploie la chaleur il se forme du chlorure ammonique, de l'acide chlorhydrique et du nitrate de phosphore; ici la combinaison résulte d'une décomposition.

Le *surchlorure arsénieux* absorbe le gaz ammoniac et se convertit en une poudre blanche qui se dissout entièrement dans l'eau. Il n'absorbe pas autant d'ammoniaque que la combinaison de phosphore correspondante. Cette poudre se compose de 73,14 p. 0/0 de surchlorure arsénieux et 24,86 d'ammoniaque = $2 \text{AsCl}_5 + 7 \text{N-H}^3$; quand on le dissout dans l'eau on obtient 6 atomes de chlorure ammonique et 1 atome d'arsénite ammonique acide, $\text{N-H}^4 \ddot{\text{As}}^2$.

Le *surchlorure arsénique* n'a pas été préparé jusqu'à présent, et tous les efforts de M. *Rose* ont été infructueux.

Le *surchlorure sélénieux* n'absorbe pas de gaz ammoniac à froid, et à chaud il y a décomposition.

Le *sulfate de surchlorure sulfurique*, $\text{S-Cl}^3 + 5 \ddot{\text{S}}$, absorbe le gaz ammoniac avec une telle avidité, qu'on est obligé de refroidir très-fortement au commencement de l'opération pour éviter une décomposition; quand la saturation est arrivée à un certain point, l'absorption devient plus lente, et la combinaison n'est saturée complètement qu'après avoir été exposée pendant plusieurs mois dans une atmosphère de gaz ammoniac et lorsque la diminution de volume a entièrement cessé. Cette combinaison se compose, d'après l'analyse de M. *H. Rose*, de 67,64 0/0 de sulfate de surchlorure sulfurique et 32,36 d'ammoniaque, ce qui équivaut à 1 atome du premier et 9 atomes du second. Quand on la dissout dans l'eau elle produit 1 atome de sulfate ammonique, 3 atomes de chlorure ammonique et 5 atomes de sulfate ammoniacal, $\text{N-H}^3 \ddot{\text{S}}$, le sulfate d'ammoniaque de M. *Rose*, qui se forme ici de la même manière qu'avec l'acide sulfurique anhydre et le gaz ammoniac.

Le sulfate de surchlorure sulfurique de M. *Regnault*, $\text{S-Cl}^3 + 2 \ddot{\text{S}}$, absorbe 6 atomes doubles d'ammoniaque, d'après les expériences de ce savant, d'où il résulte par la dissolution dans l'eau, 1 atome de sulfate ammonique, 3 atomes de chlorure ammonique, et 2 atomes de sulfate ammoniacal. M. *Regnault* avait trouvé qu'au contact de l'eau il se produisait un mélange de chlorure ammonique avec un corps qu'il désignait par sulfamide. M. *Rose* suppose, et probablement avec raison, que cette sulfamide a été une erreur résultant d'une connaissance incomplète des

propriétés du sulfate ammoniacal, car il est évident que, pour qu'elle ait pu se former, il aurait fallu qu'un atome double d'ammoniaque eût dé-

composé 1 atome d'acide sulfurique et produit $\text{N H}^2 \ddot{\text{S}}$, qui en présence d'un atome d'eau se convertit en sulfate ammoniacal. La cause qui pourrait donner lieu à la formation de ce corps est exactement la même pour les deux sulfates de surchloride, mais M. Rose n'a jamais pu découvrir trace d'une combinaison semblable.

Le carbonate de chlorure carbonique, phosgène, $\text{C Cl}^2 + \ddot{\text{C}}$, absorbe 4 volumes de gaz ammoniac et forme 2 atomes de chlorure ammonique et 2 atomes de carbonate ammonique quand on le dissout dans l'eau. M. Rose signale cette circonstance comme une nouvelle preuve de l'inexactitude de l'opinion de plusieurs chimistes français, qui supposent que cette combinaison est un acide carbonique dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un équivalent de chlore; car dans ce cas elle ne devrait pas absorber plus de gaz ammoniac que l'acide carbonique seul, qui, à l'état anhydre, n'en absorbe pas au delà de un équivalent, tandis que la combinaison en question en absorbe deux fois autant.

SELS DOUBLES DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX. — M. Lenz (1) a communiqué un travail très-intéressant sur quelques sels doubles que forme l'hyposulfite sodique avec d'autres hyposulfites métalliques; classe de sels très-intéressante et jusqu'à présent très-peu étudiée. Pour préparer l'hyposulfite sodique il sature du bisulfite sodique presque entièrement avec du carbonate sodique, puis il verse goutte à goutte une dissolution de Na S^5 dans la liqueur en l'agitant. La couleur jaune du foie de soufre disparaît instantanément et l'on continue à en ajouter jusqu'à ce que la liqueur commence à devenir jaune par la présence de foie non décomposé; on filtre pour séparer un peu de sulfure de fer qui se dépose et l'on évapore jusqu'à cristallisation; on obtient en général de grands cristaux qu'il faut soumettre à une nouvelle cristallisation.

Le sel double avec l'oxyde plombique se prépare en versant goutte à goutte de l'acétate plombique dans une dissolution d'hyposulfite sodique jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre. Le précipité qui persiste est de l'hyposulfite plombique. On filtre et on mélange le liquide avec de l'alcool qui précipite le sel double sous forme d'une poudre blanche qui ne tarde pas à devenir cristalline. On la lave avec de l'alcool. Elle est peu soluble dans l'eau pure, mais très-soluble dans un liquide qui renferme de l'acétate sodique en dissolution. Elle est anhydre et est

composée de $2 \text{Na} \ddot{\text{S}} + \text{Pb} \ddot{\text{S}}$.

Le sel double avec l'oxyde cuivreux s'obtient en versant un excès

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XL, 94.

de sulfate cuivrique dans une dissolution d'hyposulfite sodique. Il se précipite une masse jaune cristalline et épaisse, qu'on recueille immédiatement sur un filtre, qu'on lave et qu'on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique; car elle brunit quand on la laisse long-temps dans la liqueur ou qu'on la chauffe. Ce sel est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'hyposulfite sodique. Il se dissout dans l'ammoniaque caustique et lui donne une couleur brunâtre qui passe au bleu foncé à l'air. L'acide sulfurique concentré le décompose sur-le-champ en dégageant de l'acide sulfureux; le même acide étendu ne le décompose qu'à l'aide de l'ébullition. Il se forme pendant cette opération du sulfure cuivrique et de l'oxyde cuivrique qui se dissout dans l'acide. Quand on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, il devient blanc, mais il ne paraît pas se décomposer avant qu'on chauffe le mélange; il se forme alors du chlorure cuivreux qui se dissout dans l'acide, de l'acide sulfureux qui se dégage et du soufre qui se précipite. Avec l'hydrate potassique il produit de l'oxyde cuivreux et un mélange d'hyposulfite potassique et sodique. Il est composé de $3 \text{Cu} \ddot{\text{S}} + 2 \text{Na} \ddot{\text{S}} + 3 \text{H}$.

Lorsqu'on le dissout jusqu'à saturation dans de l'hyposulfite sodique et qu'on ajoute de l'alcool, il se précipite un autre sel double, soluble dans l'eau, qui renferme moins de sel cuivreux, mais qui n'a pas été analysé.

Sels doubles avec l'oxyde argentique. Il existe deux sels de ce genre suivant la quantité de sel argentique qu'on fait réagir.

1^o Quand on dissout de petites portions à la fois de chlorure argentique récemment lavé et encore humide, dans une dissolution concentrée d'hyposulfite sodique, jusqu'à ce qu'il commence à ne plus se dissoudre, ou bien quand on mélange la dissolution du sel sodique avec du nitrate argentique neutre par petites portions à la fois, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité qui ne se redissolve plus, qu'on filtre la liqueur et qu'on la mêle avec de l'alcool, il se sépare un sel en lames blanches et brillantes qu'on lave avec de l'alcool et qu'on sèche dans le vide. En le redissolvant dans l'eau et l'évaporant ensuite dans le vide, il cristallise en grandes lames. Sa dissolution dans l'eau a une saveur plus douce que le sucre; la saveur douce est encore très-sensible dans une dissolution très-étendue. Quand on la porte à l'ébullition il se précipite un peu de sulfure argentique et la liqueur renferme de l'acide libre. Il est très-soluble dans l'ammoniaque caustique. Il est inaltérable à l'air et sous l'influence de la lumière du soleil. Quand on le chauffe il brunit et devient noir même au-dessous de 400°. Il n'est pas absolument insoluble dans l'alcool. Lorsqu'après avoir précipité par l'alcool, on chauffe le mélange, le sel se redissout et cristallise par le refroidissement en aiguilles tres-

déliées. L'acide chlorhydrique n'exerce qu'une action faible à froid; mais à chaud on obtient une masse noire qui est un mélange de chlorure et de sulfure argentique. Ce sel renferme $2 \text{Na} \ddot{\text{S}} + \text{Ag} \ddot{\text{S}} + 2 \text{H}$.

2° Si l'on continue à verser du nitrate argentique dans la dissolution de l'hyposulfite sodique, tant qu'il se forme un précipité, on obtient un précipité floconneux qui bientôt après devient cristallin et qui devient plus foncé pendant les lavages à l'eau. Ce sel est une poudre cristalline d'un blanc sale, qui devient plus foncé à l'air et qui noircit quand on le chauffe dans l'eau jusqu'à l'ébullition. Il est très-soluble dans l'ammoniaque et dans une dissolution d'hyposulfite sodique. Il est composé de $\text{Na} \ddot{\text{S}} + \text{Ag} \ddot{\text{S}} + \text{H}$.

Voici un tableau qui représente la composition de ces sels en 100 parties.

	Sel plombique.	Sel cuivreux.	1 ^{er} Sel argentique.	2 ^e Sel argentique.
Oxyde.	33,02	38,04	33,16	43,94
Soude.	19,62	11,12	17,86	12,38
Acide hyposulfureux..	45,36	42,84	41,27	38,12
Eau.	—	8,00	7,71	3,36

SELS DÉCOLORANTS. — Dans le Rapport 1840, p. 34, j'ai mentionné quelques expériences de M. *Millon*, en vertu desquelles ce chimiste déclare avoir découvert que les sels, dits sels décolorants, ne sont point des hypochlorites, mais que ce sont, conformément à la théorie des substitutions de M. *Dumas*, des suroxydes, dans lesquels de l'oxygène est remplacé par son équivalent de chlore. La preuve qu'il donnait en faveur de cette assertion, était que la potasse, dont le suroxyde renferme 3 atomes d'oxygène, se combine avec 2 équivalents de chlore, tandis que la soude ne se combine qu'avec un seul équivalent. L'in vraisemblance de cette assertion saute aux yeux au premier abord, car cet équivalent de chlore équivaut à lui seul au double de la quantité de chlore qui correspond à l'oxygène du suroxyde sodique.

Cette question a été étudiée depuis lors par M. *Delmer* (1), qui a fait ces expériences sous la direction de M. *Liebig*. Ces expériences ont montré que la soude, soit caustique, soit carbonatée, absorbe, quand elle est sous forme d'une dissolution étendue, un double atome de chlore et produit $\text{Na} \text{Cl} + \text{Na} \dot{\text{C}}\text{Cl}$, tout comme l'hydrate calcique. La même réaction a lieu avec la potasse, quand on sature une dissolution étendue par du chlore. Lorsqu'au contraire on l'emploie à l'état carbonate ou sous forme d'acétate potassique, le phénomène n'est plus le même. L'acide avec lequel la potasse est combinée, réagit contre l'affinité de l'acide hy-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 31.

pochloreux, de sorte qu'une partie de ce dernier est mise en liberté, ou forme un bihypochlorite. Cette réaction commence au moment où il se forme du bicarbonate; la liqueur se colore alors en jaune, et quoique l'acide carbonique finisse par être chassé entièrement, cela n'a lieu que par la formation de chlorure potassique et de bihypochlorite. Conformément à cette opinion, il faut que la dissolution renferme sur 2 atomes

de chlorure potassique, 1 atome de $\dot{K} \dot{Cl}$ et 1 atome de $\dot{K} \dot{Cl}^2$, c'est-à-dire sur 4 atomes de potasse, 3 atomes doubles de chlore. D'après les essais que cite M. *Detmer*, ils absorbaient 5,75 à 6 atomes de chlore; cependant 6 atomes n'ont été absorbés que dans un seul essai. Ceci prouve que les données de M. *Millon*, d'après lesquelles ils absorbent 8 atomes, sont erronées, et que dans ce cas il peut se former un sel qui contienne un plus grand excès d'acide d'hypochloreux, ou même une partie de ce dernier entièrement libre; ou bien que le chlorure potassique peut se combiner avec une portion du chlore pour former un chloride qui reste en dissolution, comme il arrive avec le bromure et l'iodure potassique.

BROMATES. — M. *Rammelsberg* (1), ainsi qu'il a été dit à l'occasion de l'acide bromique, a étudié plusieurs bromates; je mentionnerai ici ce qui m'a paru entièrement nouveau.

Le phénomène que le sel potassique présente à la fusion a déjà été indiqué pag. 40. Il exige 15,2 parties d'eau à $+15^\circ$ pour se dissoudre.

M. *Fritzsche* (2) a communiqué une propriété de ce sel qui est très-curieuse. Quand on abandonne à l'évaporation une dissolution de ce sel parfaitement neutre, ou bien alcaline, mais après l'avoir préalablement sursaturée avec de l'acide acétique de façon qu'elle ait une faible réaction acide, le sel cristallise dans sa forme ordinaire, qui appartient au système régulier; mais on obtient des cristaux qui décrépitent à une température inférieure à celle où le sel fond, et que M. *Fritzsche* estime être située entre 280° et 350° . Pendant cette décrépitation, qui est très-violente, le sel est projeté de tous côtés, et se réduit finalement en une poudre qui ne présente plus trace de structure régulière sous le microscope composé, mais qui paraît offrir une surface rongée et fendillée jusqu'au centre du grain. Le sel perd 1 1/3 p. 100 de son poids dans cette opération, dont une partie est visiblement de l'eau. Lorsqu'on projette cette poudre dans de l'eau (il est bon d'avoir chauffé cette dernière jusqu'à une température voisine de l'ébullition), il se dégage pendant la dissolution des bulles de gaz très-fines. M. *Fritzsche* a recueilli ce gaz et a trouvé que c'était de l'oxygène. Quand on opère à froid, l'oxygène est réabsorbé par la dissolution, et la dissolution chaude, qui a perdu de

(1) Pogg. Ann. LI, 84. Monats Ber. der K. Preus. Acad. der Wissenschaften. Nov. 1841, p. 326.

(2) Jour. für pr. Chemie, xxiv, 285.

l'oxygène, fournit de nouveau, par l'évaporation, du bromate potassique jusqu'à la dernière goutte. M. *Fritzsche* en donne l'explication suivante : Les éléments du sel éprouvent une mutation, par suite de l'échauffement nécessaire pour la décrépitation, et il se forme du bromite et de l'hyperbromate potassique. Le premier de ces sels ne peut pas exister en dissolution dans l'eau; de sorte qu'il perd un peu d'oxygène qui est réabsorbé par le sel non dissous, et la plus grande partie du bromite potassique ramène l'acide hyperbromique à l'état d'acide bromique. On ne sait quelle valeur attribuer à cette explication; car les degrés d'oxydation du brome qu'elle suppose n'ont pas pu être préparés jusqu'à présent (1). Que devient le bromite potassique après avoir perdu de l'oxygène? S'il se convertit en bromure potassique, ce dernier ne peut se transformer en bromate potassique, ni aux dépens d'oxygène pur, ni aux dépens de l'air; si c'est en hypobromite potassique qu'il se convertit, on fait entrer dans l'explication un troisième degré d'oxydation du brome qui était inconnu jusqu'à présent. Il est très-probable qu'un ou plusieurs, ou peut-être même tous ces degrés d'oxydation, peuvent exister, et qu'il nous manque, à l'heure qu'il est, les moyens de les préparer. En attendant, il reste encore à expliquer pourquoi le bromate potassique qui cristallise dans une dissolution alcaline, ou par le refroidissement d'une dissolution saturée, ne possède pas la propriété de présenter le même phénomène.

Le sel sodique se dissout dans 2,7 parties d'eau.

Le sel lithique est déliquescent, mais il cristallise dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique.

Le sel ammonique s'obtient en décomposant le sel barytique par du carbonate ammonique, et cristallise par l'évaporation en grains blancs qui paraissent appartenir au système régulier. Il détone sous l'influence du plus faible échauffement, de sorte qu'on ne peut ni ne doit le conserver sous forme solide; car tôt ou tard il détonne avec une violente explosion par la plus petite élévation de température.

Le sel barytique, à l'aide du microscope, paraît former des prismes droits à quatre pans, dont les arêtes sont modifiées. Il renferme 1 atome d'eau qu'on ne peut chasser entièrement qu'à 200°. Quand on le chauffe, il se décompose avec production de lumière et avec la même violence que le sel potassique. Il se dissout dans 24 parties d'eau bouillante et dans 150 parties d'eau à la température ordinaire.

(1) M. *Fritzsche* cite à l'appui de l'existence de degrés d'oxydation inférieurs du brome, qu'une dissolution étendue d'hydrate potassique, dans laquelle on dissout du brome, devient jaune et acquiert la propriété de décolorer. Ceci repose toutefois sur la même cause qui fait que la chaux devient rouge par le brome et noire par l'iode. Il se forme un bromide potassique qui se dissout dans l'eau avec une couleur jaune et qui décolorer comme du brome.

Le *sel strontique* cristallise en petits cristaux brillants qui sont des prismes rhomboédriques de $98^{\circ} 40'$ et $81^{\circ} 20'$, et dont les arêtes latérales sont modifiées. Il se dissout dans 3 parties d'eau froide, il est inaltérable dans l'air sec et sur l'acide sulfurique, mais il perd 5 p. 100 d'eau. = 2 at. au-dessous de 120° .

Le *sel calcique* cristallise dans une dissolution sirupeuse en petits prismes terminés par un biseau aigu; il se dissout dans 1,1 partie d'eau froide, et renferme 5,78 p. 100. = 1 at. d'eau qui n'est entièrement chassé qu'à $+ 180^{\circ}$.

Le *sel aluminique* est déliquescent.

Le *sel magnésique* cristallise en octaèdres réguliers qui se dissolvent dans 1,4 parties d'eau d'une température moyenne; il s'effleurit à l'air sec et fond, quand on le chauffe, dans son eau de cristallisation, qu'il ne perd cependant entièrement qu'à 200° , c'est-à-dire à peu près à la température où le sel se décompose. Il renferme 28 p. 100 = 6 at. d'eau. Après la calcination, il laisse un résidu de magnésie pure. Ce sel ne forme pas de sels doubles avec les bromates potassique ou sodique. Il aurait été intéressant de voir s'il ne forme pas de sel double avec le sel ammonique, et, dans ce cas, si cette combinaison se conserve mieux que le sel simple.

Le *sel zincique* est isomorphe avec le sel magnésique; ainsi que ce dernier il contient 6 at. d'eau qui ne s'échappent pas à l'air. Il s'effleurit dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il fond dans son eau de cristallisation un peu au-dessus de 100° , mais il ne la perd entièrement qu'à 200° , en commençant à se décomposer.

Quand on mélange ce sel avec de l'ammoniaque caustique, il se forme un précipité d'hydrate zincique qui se redissout. En évaporant cette dissolution dans une cloche sur de l'hydrate potassique, elle dépose de petits cristaux prismatiques qui sont déliquescents à l'air et qui donnent un liquide jaune qui répand l'odeur du brome. L'eau et l'alcool les décomposent en oxyde zincique et bromate ammonique. Lorsqu'on les expose à l'air pendant long-temps, l'oxyde zincique chasse à son tour une partie de l'ammoniaque, et le bromate zincique se dissout ensuite dans l'eau. A une douce chaleur, ils se décomposent en présentant des mouvements analogues à une fusée. Ils sont composés de $\text{Zn} \ddot{\text{B}}\ddot{\text{r}} + \text{NH}^3 + 5\text{H}$.

Le *sel cadmique* présente des cristaux bien déterminés qui renferment 4 at. d'eau. Après la calcination, il laisse un mélange de bromure et d'oxyde. 2 at. de ce sel se combinent avec 3 at. doubles d'ammoniaque, et forment une poudre blanche cristalline.

Le *sel ferreux* ressemble au sel magnésique, mais il se décompose plus facilement, et donne un sel ferrique basique.

Le sel ferrique ne cristallise pas. Après avoir été bien séché, il laisse un sel basique. = $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}^5 \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}} + 30 \overset{\cdot}{\text{H}}$.

Le sel manganoux se décompose et précipite un hydrate manganique qui est $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}^3 \overset{\cdot}{\text{H}}$.

Le sel de lanthanium donne des cristaux couleur améthiste qui renferment 6 at. d'eau. Quand on le chauffe, il se décompose vivement et laisse une poudre blanche volumineuse qui est un mélange d'oxyde et de bromure.

Le sel de cérium cristallise avec 6 at. d'eau; il se décompose tranquillement en laissant de l'oxyde cérique.

Le sel niccolique cristallise en octaèdres qui renferment 6 at. d'eau, et qui sont isomorphes avec le sel magnésique. Il produit de l'oxyde pur par la calcination. Avec l'ammoniaque, il donne une poudre vert-bleuâtre = $\overset{\cdot}{\text{Ni}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}} + \overset{\cdot}{\text{N}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3$, qui est décomposée par l'eau.

Le sel cobaltique cristallise, comme le précédent, avec 6 at. d'eau. L'ammoniaque le dissout avec une couleur rouge qui devient bientôt brun-foncé à l'air. Quand on l'évapore sur de l'acide sulfurique, on obtient une masse déliquescence presque noire.

Le sel bismuthique donne un sel basique, même en présence d'un excès d'acide.

Le sel uranique ne cristallise pas. Par l'évaporation à siccité, au bain-marie, il se décompose en laissant un sel basique.

Le sel cuivrique est trop soluble pour donner des cristaux bien définis. Ils sont vert-bleu pâle et renferment $\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}} + 5 \overset{\cdot}{\text{H}}$. Ils sont inaltérables à l'air, et s'effleurissent dans le vide sur de l'acide sulfurique, en produisant une poudre blanche légèrement verdâtre. Ils ne perdent leur eau en totalité que vers 200°, où ils commencent à se décomposer. L'ammoniaque précipite de sa dissolution un sel basique composé de $\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}} + 5 \overset{\cdot}{\text{Cu}}$.

En traitant la dissolution de ce sel dans l'ammoniaque caustique par de l'alcool, il se dépose des aiguilles d'un bleu foncé, composées de $\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}} + 2 \overset{\cdot}{\text{N}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3$; cette combinaison se dissout dans une très-petite quantité d'eau; mais elle se décompose quand on étend la liqueur en bromate ammonique et hydrate cuivrique qui se précipite. Quand on la chauffe, elle se décompose avec production de lumière.

Le sel plombique est isomorphe avec le sel strontique, et renferme ainsi que lui 4 at. d'eau. Il exige 75 parties d'eau d'une température moyenne pour se dissoudre. Il se décompose aux environs de 180°, et se transforme en hyperoxyde plombique, mélangé avec du bromure plom-

brique ; cette décomposition est accompagnée d'un dégagement de brome et d'oxygène.

Le *sel mercureux* se présente sous forme d'un précipité blanc qui détone faiblement quand on le chauffe. Par l'ébullition dans l'eau, il se transforme en une poudre jaune cristalline composée de $\text{Hg}^2 \ddot{\text{Br}}$, qui redevient neutre quand on la traite par l'acide nitrique étendu. Elle se dissout dans l'acide bromique, et cristallise, par l'évaporation, en cristaux lamelleux et brillants.

Le *sel mercurique* cristallise avec 2 at. d'eau ; quand on le chauffe, il se transforme en bromure mercureux, bromure mercurique et métal, tandis qu'il s'échappe de l'oxygène et du brome sous forme de gaz. Avec l'ammoniaque, il produit une amide composée de $\text{Hg} \ddot{\text{Br}} + 2\text{Hg} + \text{Hg NH}^2$. De très-petites quantités détonent par la chaleur avec une grande violence.

Le *sel argentique* est très-peu soluble dans l'eau ; cependant il l'est assez pour que l'on ne puisse se servir de ce sel pour doser l'acide bromique dans des analyses. Il est anhydre, blanc, et devient gris à l'air sous l'influence de la lumière. A une douce chaleur, il se transforme peu à peu en bromure argentique et oxygène. Quand on l'échauffe rapidement, il se décompose avec lumière, et dégage une fumée jaune de bromure argentique.

Sa dissolution dans l'ammoniaque produit, par l'évaporation spontanée, des cristaux prismatiques incolores composés de $\text{Ag} \ddot{\text{Br}} + 2\text{NH}^3$. L'eau les décompose en ammoniaque et bromure argentique. Quand on les abandonne à eux-mêmes en vase clos, ils deviennent jaunes et humides ; il se forme du bromure argentique, de l'eau et du nitrogène. Ils détonent par la chaleur.

Le *sel platinique* n'existe qu'en dissolution ; pendant l'évaporation il dégage de l'oxygène et se convertit en bromure platinique.

Le *sel chromique* produit de l'oxygène et du bromure par l'évaporation et laisse un résidu d'acide chromique pur.

STANNATES. — M. *Moberg* (1) a fait, il y a quatre ans, un beau travail sur les stannates, qui a échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes, et dont je vais rendre compte ici.

L'oxyde stannique hydraté, ou plus exactement le stannate hydrique, se compose, comme on sait, de $\text{H} + \ddot{\text{Sn}}$, et représente le type pour le degré de saturation de l'oxyde stannique envisagé comme acide.

Sel potassique. Lorsqu'on dissout de l'hydrate stannique dans de la potasse caustique et qu'on évapore la dissolution dans le vide jusqu'à

(1) *Dissertatio chemica de stannatibus.* Auct. A. *Moberg*, Helsingfors, 1838.

une certaine concentration, il se dépose des cristaux de stannate potassique, dont la forme primitive est un prisme rhomboédrique oblique avec des angles opposés très-aigus et qui sont quelquefois remplacés par des facettes. On n'obtient des cristaux bien définis que dans une dissolution moins concentrée qu'on fait évaporer très-lentement. Ils sont incolores et brillants, leur saveur est alcaline et caustique; ils se dissolvent facilement dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Ils ne sont pas déliquescents à l'air, mais l'alcali se carbonate. Ils sont composés de $\dot{K} \ddot{S}n + 3 \dot{H}$.

Sel sodique. On prépare ce sel comme le précédent; mais il cristallise plus difficilement parce qu'il est plus soluble. Il cristallise en tables hexagones; sa composition est $\dot{Na} \ddot{S}n + 3 \dot{H}$.

Sel ammonique. On l'obtient en dissolvant de l'hydrate stannique humide dans de l'ammoniaque caustique et faisant évaporer la dissolution sous une cloche sur de l'acide sulfurique. Il se prend par la dessiccation en une masse jaunâtre et gélatineuse qui est composée de $N \dot{H}^4 \ddot{S}n^2$. Ce sel est par conséquent un bistannate. En mélangeant du stannate potassique avec du sel ammoniac, on a obtenu une gelée blanche dont on n'a pas pu faire l'analyse parce qu'elle se redissolvait pendant les lavages.

Le *sel barytique* se prépare facilement en précipitant le sel potassique par le chlorure barytique. C'est une poudre blanche et pesante composée de $\dot{Ba} \ddot{S}n + 6 \dot{H}$.

Le *sel calcique* produit de la même manière se précipite lentement. Il est incolore et composé de $\dot{Ca} \ddot{S}n + 4 \dot{H}$.

Le *sel magnésique* est un magma qui bouche les pores du papier et qu'on ne peut pas laver.

Le *sel manganoux* forme des flocons blancs qui deviennent bruns à l'air.

Le *sel ferreux* est également un précipité blanc qui jaunit à l'air.

Le *sel zincique* est un précipité blanc = $\dot{Z}n \ddot{S}n + 2 \dot{H}$.

Le *sel plombique* se présente sous forme d'un précipité blanc peu abondant, il paraît être en grande partie soluble dans la liqueur.

Le *sel cuivrique* est un précipité vert = $\dot{C}u \ddot{S}n + 3 \dot{H}$.

Le *sel mercureux* est un précipité jaune qui ne tarde pas à devenir verdâtre, puis vert-foncé. Il contient 3 atomes d'eau.

Le *sel mercurique* est blanc au premier instant et devient plus tard vert foncé = $\dot{H}g \ddot{S}n + 6 \dot{H}$.

SELS POTASSIQUES. CYANURE FERROSO-POTASSIQUE. — M. *Liebig* (1), dans un mémoire intéressant sur la préparation du cyanure jaune, a éclairci quelques points théoriques qui n'avaient pas été expliqués clairement jusqu'alors. On sait que dans la préparation du cyanure jaune dans les fabriques, on ajoute du fer métallique. La température à laquelle on expose le carbonate potassique, les matières organiques nitrogénées et le fer, est bien supérieure à celle où le cyanure ferroso-potassique se transforme en cyanure potassique et carbure de fer. Par conséquent il ne se forme point de cyanure ferroso-potassique pendant la calcination, ce dont on peut du reste s'assurer facilement en lessivant une portion de la masse calcinée avec de l'alcool à 40 p. 0/0, qui dissout le cyanure potassique et qui laisse une masse insoluble qui ne renferme point de cyanure ferroso-potassique. Si au contraire on fait bouillir une dissolution de cyanure potassique avec des tournures de fer, ce dernier se dissout avec dégagement de gaz hydrogène, l'on obtient du cyanure ferroso-potassique, et le $\frac{1}{2}$ du potassium s'oxyde et passe à l'état de potasse. La même réaction a lieu et encore plus facilement avec du sulfure ferrique sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène; il se forme du cyanure ferroso-potassique et du sulfure potassique. C'est cette réaction même qui a lieu quand on fait bouillir la masse calcinée avec de l'eau, et ce n'est que dans cette opération qu'il s'y forme du cyanure de fer.

CHLORATE POTASSIQUE. — M. *Graham* (2) a proposé une très-grande amélioration, à ce qu'il paraît, pour la préparation du chlorate potassique. On mêle des poids atomiques égaux de carbonate potassique et d'hydrate calcique, et l'on y fait passer un courant de chlore. Ce dernier est absorbé avec une grande avidité; la température s'élève au-dessus de 100°, et quand l'absorption est terminée, on a du carbonate calcique et un mélange de chlorure potassique et de chlorate potassique qu'on sépare par l'eau bouillante de la manière ordinaire.

DISTINGUER DANS UNE DISSOLUTION LE CHLORATE POTASSIQUE DU SALPÊTRE. — M. A. *Vogel* (3) a indiqué une méthode facile pour découvrir la présence du chlorate potassique ou du salpêtre dans une dissolution où l'on soupçonne l'un de ces deux sels. On ajoute quelques gouttes d'acide acétique de manière à rendre la dissolution acide, puis on y verse quelques gouttes de teinture de tournesol. Cette dernière devient rouge s'il y a de l'acide nitrique, et elle est décolorée s'il y a du chlorate potassique; cependant cette décoloration n'est appréciable qu'autant que la dissolution contient $\frac{1}{8}$ de son poids de chlorate potassique.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 20.

(2) L. and E. Phil. Mag., xviii, 519.

(3) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 707.

ANTIMONIATE POTASSIQUE. — M. *Rammelsberg* (1) a observé que l'antimoniate potassique obtenu par l'évaporation de sa dissolution dans l'eau bouillante, affecte la forme de grains cristallins, peu solubles dans l'eau froide et composés de $\dot{K} \ddot{S} \ddot{b} + 3 \dot{H}$.

SELS SODIQUES. SEL MARIN HYDRATÉ. — M. *Hankel* (2) a mesuré et décrit avec une grande exactitude des cristaux de sel marin hydraté. Comme on ne peut pas comprendre la description sans figure, je suis obligé de renvoyer au mémoire original. Les cristaux appartiennent au système monoclinodélique, ainsi que l'a indiqué M. *Frankenheim*. M. *Hankel* a trouvé quelques différences dans les angles d'avec les données de ce dernier savant.

NITRATE SODIQUE. — M. *Mitscherlich* (3) a montré que le nitrate sodique se précipite avec le sulfate barytique; de sorte qu'en laissant le liquide s'égoutter sur un filtre, il reste une liqueur dans le précipité égoutté qui renferme à volume égal une beaucoup plus grande quantité de nitrate sodique que le liquide qui a passé auparavant n'en contient; après avoir lavé entièrement le précipité, il y reste opiniâtrément 2 p. 0/0 de nitrate sodique, qui se décomposent par la calcination, et qui donnent de la soude par le lavage. Ce phénomène n'a pas lieu avec le chlorure sodique et le sulfate barytique. M. *Mitscherlich* attribue ce phénomène à une cause purement physique, de même nature que la condensation des gaz par la poussière de charbon ou l'éponge de platine. Il pourrait cependant avoir une cause purement chimique, savoir: la formation d'un sel double qui se maintient dans une liqueur qui tient du nitrate sodique en dissolution, mais qui se décompose continuellement dans l'eau pure: nous avons un grand nombre d'exemples de ce genre.

HYPOSULFITE SODIQUE ET LE SEL SODIQUE DE LANGLOIS. — M. de *La Provostaye* (4) a déterminé la forme cristalline de l'hyposulfite sodique et du sel sodique de M. *Langlois*. Les cristaux de ces sels appartiennent au même système, le système monoclinodélique; mais ils ne sont pas isomorphes. Le sel de M. *Langlois* se présente sous forme de cristaux brillants, aplatis et prismatiques, qui se terminent par une arête très-aiguë, et dont les arêtes des côtés étroits sont modifiées par deux facettes.

BORAX. — M. *Payen* (5) a décrit la préparation en grand du borax au moyen de l'acide borique natif; je dois renvoyer au mémoire pour la

(1) Pogg. Ann., LII, 197.

(2) Ibid., LIII, 623.

(3) Monats Bericht der K. Preus. Acad. der Wissenschaften, 1841, 384.

(4) Ann. de Ch. et de Phys., III, p. 353.

(5) Ann. de Ch. et de Phys., II, 322.

partie technique, parce qu'elle sort de mon sujet. On obtient le borax octaédrique, qui ne contient que 5 atomes d'eau, en abandonnant à la cristallisation une dissolution tellement saturée, qu'à $+ 100^{\circ}$ elle indique à l'aréomètre une densité de 1,26. En laissant un thermomètre dans la dissolution, on voit que la cristallisation commence à $+ 79^{\circ}$ et qu'elle se termine à $+ 56^{\circ}$. Il faut alors immédiatement séparer l'eau-mère, car sans cette précaution on obtiendrait à partir de ce moment des cristaux de borax avec 10 atomes d'eau.

ACÉTATE SODIQUE. — M. *Frankenheim* (1) a montré que si l'on arrose de l'acétate sodique avec de l'huile et qu'on chauffe le mélange jusqu'à ce que le sel fonde, ce dernier ne perd pas d'eau et reste à l'état liquide après le refroidissement ; mais si l'on y introduit un cristal du même sel, toute la masse se solidifie.

SELS MÉTALLIQUES. SELS DOUBLES FORMÉS DE CHLORIDE STANNIQUE ET DE CHLORURES ALCALINS. — M. *Bolley* (2) a examiné les sels doubles que forme le chlorure stannique avec les chlorures potassique, sodique et ammoniac. Il se procura le chlorure stannique en faisant passer un courant de chlore jusqu'à saturation dans du chlorure stanneux, et chassant ensuite l'excès de chlore à l'aide de la chaleur.

Sel potassique. Il l'obtint en dissolvant du chlorure potassique dans une dissolution de chlorure stannique, de manière que la dissolution renfermât un excès de ce dernier ; puis il évapora jusqu'à la cristallisation. Ce sel double se dépose en octaèdres anhydres qui se composent de $K\ Cl + Sn\ Cl^2$.

Le *sel sodique* se prépare de la même manière ; mais il est si soluble qu'il est difficile de le séparer de l'excès de chlorure stannique. Il cristallise en tables hémitropes, contenant de l'eau, dont une partie s'échappe sous l'influence de la chaleur. Il renferme moins de chlorure que le sel potassique, c'est-à-dire 2 atomes de chlorure sodique sur 1 atome de chlorure. Mais M. *Bolley* n'envisage pas l'analyse comme satisfaisante.

Le *sel ammoniac* est connu depuis long-temps sous le nom anglais de *pink-salt*, de *pink*, rouge, à cause de son application à la teinture en rouge. On le prépare comme les précédents au moyen du chlorure stannique et du sel ammoniac. Il cristallise en octaèdres réguliers, isomorphes avec le sel potassique ; il est anhydre comme ce dernier et se compose de $N\ H^4\ Cl + Sn\ Cl^2$. M. *Bolley* fait observer l'analogie de composition et de forme que présentent tous ces sels avec les sels doubles de platine correspondants, ce qui est effectivement très-digne de remarque.

Le sel ammoniac se dissout dans trois parties d'eau à $14^{\circ} \frac{1}{2}$; on peut

(1) Arch. der Pharm., xxv, 307.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 100.

porter cette dissolution à l'ébullition sans qu'elle s'altère ; mais si on l'étend d'eau et qu'ensuite on la fasse bouillir, il se précipite de l'hydrate stannique.

M. *Bolley* remarque en outre que le chlorure préparé de cette manière est un mordant beaucoup plus avantageux que celui qu'on obtient en combinant avec l'acide chlorhydrique l'oxyde stannique produit par l'acide nitrique.

OXALATE PLOMBIQUE BASIQUE. — M. *Pelouze* (1) a découvert un sel basique formé d'acide oxalique et d'oxyde plombique. On l'obtient en versant goutte à goutte un peu d'ammoniaque dans une dissolution qui renferme de l'oxamide et du nitrate ou de l'acétate plombique, mais dans laquelle l'oxamide est en excès ; il se précipite sous forme de petites paillettes cristallines, brillantes et douces au toucher. On peut aussi l'obtenir en précipitant $\text{Pb}^{\text{II}}\text{A}$ par de l'oxalate ammonique ; mais alors il est pulvérulent. Il se compose de 90,5 d'oxyde plombique et 9,5 d'acide oxalique = $\text{Pb}^{\text{II}}\text{C}$. L'excès de base se carbonate à l'air et peut être enlevé par des acides étendus ou par une dissolution étendue de nitrate plombique.

Lorsqu'on introduit ce sel dans une dissolution bouillante de 1 p. de nitrate plombique dans 2 p. d'eau, il se transforme en un précipité grenu composé de $\text{Pb}^{\text{II}}\text{N} + \text{Pb}^{\text{II}}\text{C}$, ou peut-être de $\text{Pb}^{\text{II}}\text{N} + \text{Pb}^{\text{II}}\text{C}$. Cette même combinaison se forme aussi en versant un peu d'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'oxamide à laquelle on a ajouté un excès de nitrate plombique.

SULFITE CUIVREUX. — M. *Bourson* (2) a observé qu'on obtient du sulfite cuivreux cristallisé, en versant une dissolution concentrée de bisulfite potassique dans une dissolution froide de sulfate cuivrique, filtrant pour séparer le précipité de sulfite cuivreux, et évaporant la liqueur à une douce chaleur. L'excès d'acide sulfureux qui retenait le sulfite en dissolution se volatilise dans cette opération, et le sel neutre se dépose en cristaux rouge-foncé.

CHROMATE CUIVRIQUE. — M. *Böttger* (3) a montré que lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate cuivrique avec du chromate potassique neutre, on obtient un précipité brun-rouge de chromate cuivrique qui, après avoir été lavé et séché, a la couleur de l'ocre de fer. Les données qu'on avait sur ce sel, que sa couleur était verdâtre ou blanche, sont tout à fait erronées.

Quand on dissout ce sel dans l'ammoniaque caustique on obtient une

(1) L'Institut, n° 415, p. 418.

(2) L'Institut, n° 416, p. 426.

(3) *Böttger's Neuere Beiträge zur Physik und Chemie*, p. 77.

dissolution vert-foncé, dans laquelle l'alcool précipite des grains vert-foncé de chromate cuivrico-ammonique qu'il faut laver avec de l'alcool. Il se décompose peu à peu à l'air, ainsi que dans l'eau, et surtout dans l'eau bouillante.

TARTRATE CUIVRICO-AMMONIQUE. — M. *Du Ménil* (1) a fait connaître un tartrate cuivrico-ammonique qu'on obtient en dissolvant du tartrate cuivrique dans de l'ammoniaque caustique et précipitant par l'alcool. Il

se sépare sous forme d'un sel brun-foncé $= 2 \text{ Cu } \bar{\text{T}} + \text{NH}^3 + 2 \text{ H}$.

M. *Du Ménil* propose de se servir de ce sel dans la médecine au lieu du sulfate cuivrico-ammonique, parce qu'il se conserve sans s'altérer.

SELS MERCUREUX. — M. *Rose* (2) a examiné la modification qu'éprouvent les sels mercureux par l'ébullition dans l'eau, qui leur donne une couleur plus foncée, même noire pour quelques-uns d'entre eux; modification qu'on attribuait généralement à ce que l'eau enlevait une partie de l'acide. Dans les essais qu'il a entrepris il a employé les sels à acides minéraux ordinaires ainsi que ceux à acides végétaux, et il a trouvé que la cause à laquelle on attribuait la coloration que nous venons de citer n'est pas exacte.

La modification qu'éprouve un sel mercureux peu soluble ou insoluble, par une ébullition prolongée dans l'eau, consiste en ce qu'une plus ou moins grande partie de l'oxyde mercureux se décompose en mercure et oxyde mercurique, et c'est le mercure métallique qui en se séparant est la cause de la couleur foncée. Le nitrate mercureux, par exemple, donne une dissolution de sel mercureux inaltéré, et un résidu noirâtre, formé de mercure mélangé avec un sel double d'oxyde mercurique et d'oxyde mercureux.

Le sulfate mercureux laisse un résidu de mercure et d'un sel mercurique basique jaune. L'acide chlorhydrique étendu enlève de l'oxyde mercurique à tous les résidus que forment les sels mercureux par l'ébullition.

BROMURE ARGENTIQUE. SON INFLUENCE DANS LA PHOTOGRAPHIE. — M. *Gaudin* (3) a montré qu'une petite quantité de bromure argentique qu'on ajoute à l'iodure argentique dans les essais photographiques, donne à la surface une si grande sensibilité pour la lumière, que $\frac{1}{4}$ de seconde, c'est-à-dire le temps nécessaire pour ouvrir et fermer l'instrument, suffit pour obtenir une image, et que de cette manière on peut obtenir une image distincte d'un objet en mouvement. Pour obtenir ce mélange il verse du brome goutte à goutte dans une dissolution alcoolique d'iode, jusqu'à ce que la liqueur devienne d'un beau rouge; puis il ajoute assez

(1) *Archiv. der Pharm.*, xxv, 176.

(2) *Pogg. Ann.*, LIII, 117.

(3) *L'Institut*, n° 408, p. 354.

d'eau pour lui donner une belle couleur jaune-paille. On recouvre la plaque d'argent avec de l'iode de la manière ordinaire, puis on l'expose à la vapeur de cette liqueur jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte rose bien déterminée; dès lors elle est propre à servir. — Cette liqueur peut être conservée pour en faire usage continuellement; mais il faut avoir soin de temps à autre d'y ajouter de l'eau de brome, parce que ce dernier se volatilise.

SELS PALLADIQUES ET AMMONIAQUE. — M. *Fehling* (1) a examiné quelques composés formés de combinaisons haloïdes de palladium et d'ammoniaque. Le précipité rose de chair de *chlorure palladeux* avec un excès d'ammoniaque est composé de $\text{Pd Cl} + \text{NH}^3$. Quand on le fait bouillir dans de l'eau, il reste un résidu brun, et pendant le refroidissement il se dépose des cristaux jaunes qui ne sont autre chose que le précipité primitif $\text{Pd Cl} + \text{NH}^3$. Le résidu brun, qui n'est pas très-abondant, renferme trois atomes de palladium sur un double atome de chlore, ou bien en 100 parties 64,18 de palladium et 14,85 de chlore. M. *Fehling*, supposant que le reste est de l'ammoniaque, en déduit la formule $\text{Pd}^3 \text{Cl} + 3 \text{NH}^3$. Cette formule n'est guère probable, et cette combinaison est vraisemblablement une amide. M. *Fehling* fait observer que la liqueur dans laquelle le sel jaune se dépose renferme du chlorure ammonique. On ne comprend pas d'où est venu l'hydrogène qui a transformé l'ammoniaque en ammonium, s'il n'y a pas eu formation de Pd ou de NH^3 .

Quand on chauffe à 100° la combinaison rose de chair de chlorure palladeux et d'ammoniaque, tandis qu'elle est encore humide, elle devient jaune; mais si auparavant on l'a faite sécher, elle ne change pas de couleur, même à 180°.

Lorsqu'on dissout la combinaison ammoniacale à l'aide d'une douce chaleur dans de l'ammoniaque caustique concentrée jusqu'à saturation, et qu'on évapore la dissolution en rajoutant de temps en temps un peu d'ammoniaque caustique concentré, il se dépose des cristaux d'un sel incolore, dont la formule est $\text{Pd Cl} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$. On obtient le même composé en exposant la combinaison jaune à l'action du gaz ammoniac humide. Avec la combinaison rose de chair on ne l'obtient que difficilement et jamais complètement. Il est très-soluble dans l'eau; les acides précipitent de cette dissolution la combinaison jaune sous forme cristalline, mais seulement après quelques minutes.

L'*iodure palladique* se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique et avec dégagement de chaleur. Les acides précipitent de cette dissolution une combinaison d'iodure palladique et d'ammoniaque d'une

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 110.

couleur jaune-rougâtre, analogue à celle du chlorure platinico-ammoniacal qui contient de l'iridium. Pour conserver ce précipité sans qu'il s'altère, il faut, après l'avoir lavé, le presser fortement et le sécher rapidement. Quand on abandonne le précipité humide à lui-même, il se transforme en une masse cristalline d'une belle couleur rouge. Sa composition ne change cependant point dans ses formes différentes, sa formule est $\text{Pd I}^2 + \text{NH}^3$; ce sont peut-être des modifications isomères. Sa dissolution dans l'ammoniaque dépose par l'évaporation la même combinaison; mais si pendant l'évaporation on ajoute de temps en temps de l'ammoniaque caustique, on obtient des cristaux incolores et anhydres composés de $\text{Pd I}^2 + 2 \text{NH}^3$. On obtient le même corps en exposant de l'iodure palladeux à l'action du gaz ammoniac.

Le *cyanure palladique* se dissout facilement dans l'ammoniaque chaude; et quand on sature la dissolution à chaud, on obtient par le refroidissement des cristaux incolores de $\text{Pd Cy} + \text{NH}^3$. Ces derniers sont inaltérables à 120° ; ils se dissolvent sans altération notable dans l'eau bouillante et cristallisent par le refroidissement. Il ne se forme pas de combinaison avec une plus forte proportion d'ammoniaque, même quand on expose le cyanure palladique à l'action du gaz ammoniac humide.

IODURE AURIQUE. — MM. *Meillet* (1) et *Fordos* se sont occupés de la préparation de l'iodure aurique. Le premier précipite une dissolution de chlorure aurique neutre et pas trop étendue par une dissolution d'iodure ammoniacal, en ajoutant de petites quantités à la fois jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On ajoute alors une quantité d'alcool égale au tiers du volume de la liqueur; et quand cette dernière est devenue claire on décante le liquide du précipité presque noir, qu'on arrose plusieurs fois de suite avec de petites quantités d'alcool pour enlever l'excès d'iode. Quand le précipité se présente sous forme d'une poudre cristalline blanc-jauâtre, on décante l'alcool et l'on sèche l'iodure à l'air libre dans un endroit obscur.

M. *Fordos* précipite par l'iodure ferreux, qui est transformé en iodure ferrique par l'excès d'iode, et lave avec de l'eau. Cette combinaison doit être conservée dans des vases qui ferment bien, et préservée de l'action de la lumière; car sans cette précaution elle se décompose comme l'oxyde aurique. Elle ne supporte pas $+ 30^\circ$ sans commencer à se décomposer; à 120° et au-dessous elle se décompose rapidement. L'eau et les acides la décomposent par l'ébullition, l'or se sépare. L'éther et l'alcool fort la décomposent aussi et même à froid.

M. *Fordos* a remarqué que lorsqu'on précipite l'iodure aurique par un excès d'iodure potassique, on obtient une liqueur qui contient de

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 653, 665.

l'iodure aurico-potassique ; cette liqueur ne supporte pas l'évaporation sans que l'or se précipite.

CHLORURE ANTIMONIQUE. — M. *Levol* (1) a trouvé une méthode très-simple pour reconnaître la présence de l'acide antimonique dans l'oxyde antimonique, qui consiste à dissoudre un poids donné de ce dernier dans de l'acide chlorhydrique exempt d'acide nitrique. Le chlorure antimonique se transforme en chlorure antimonique, et précipite l'or à l'état métallique avec une belle couleur d'or jaune-mat. Un atome de chlorure précipite deux atomes d'or. Le poids de l'or précipité indique la quantité d'acide antimonique contenu dans l'oxyde antimonique.

Je rappellerai ici l'attention des lecteurs sur l'essai de M. *A. Rose*, qui est plus simple et qui a été exposé à l'occasion de l'oxyde antimonique, pag. 60.

SULFATES CHROMIQUES. — M. *Schrötter* (2) a communiqué quelques recherches très-intéressantes sur les sels d'oxyde chromique, en ayant égard aux deux modifications différentes, la modification verte et la modification rouge-pourpre. Quand on dissout de l'hydrate chromique, jusqu'à entière saturation dans de l'acide sulfurique, on obtient, comme avec l'oxyde ferrique et l'alumine, un sel soluble dans l'eau, qui est composé de $\ddot{\text{Cr}}^3 \ddot{\text{S}}^2$ et dans lequel l'acide renferme par conséquent deux fois plus d'oxygène que la base. Il se dessèche sans présenter trace de cristallisation, et se réduit en une masse verte amorphe dont on peut chasser entièrement l'acide sulfurique en la portant au rouge. Si l'on étend la dissolution de ce sel avec de l'eau, il se précipite un sel basique et la dissolution contient un sel neutre ; en la portant à l'ébullition, la plus grande partie se précipite, comme avec le sel ferrique correspondant, sous forme d'un sel basique qui est une poudre verte composée de $\ddot{\text{Cr}}^3 \ddot{\text{S}}^2$. Celle-ci est soluble dans les acides, et même dans la liqueur dans laquelle elle s'est précipitée, pourvu qu'on l'évapore afin de concentrer de nouveau l'acide libre. M. *Schrötter* a déterminé les différentes températures auxquelles des dissolutions de ce sel à différents degrés de concentration commencent à se décomposer sous l'influence de la chaleur ; et il est arrivé au singulier résultat que la décomposition commence à $+ 57^\circ$ pour un poids spécifique de 1,022, qu'elle ne commence qu'à $+ 64^\circ$ pour un poids spécifique de 1,031 à 1,037, et que de là elle revient peu à peu à $+ 57^\circ$ pour un poids spécifique de 1,166. Cette circonstance s'explique cependant par la raison qu'il n'a point changé le poids spécifique en étendant avec de l'eau pure, mais qu'il étendait d'abord une partie de la dissolution avec de l'eau froide, ce qui occasionnait la précipitation d'une portion de sel basique, et que le sel

(1) Ann. de Chim. et de Phys., 1, 504.

(2) Pogg. Ann., LIII, 513.

neutre qui restait dans la dissolution servait ensuite à étendre la liqueur après avoir été filtré. Le rapport entre l'acide et la base change peu par une faible dilution ; mais ensuite , plus on dilue la liqueur, plus l'acide devient dominant relativement à la base , et plus est élevée la température à laquelle la décomposition commence.

En ajoutant à la dissolution aqueuse du sel en question un excès d'acide sulfurique, et évaporant jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser, il arrive un moment où toute la masse, de verte qu'elle était, devient rose fleur de pêcher, et se sépare de l'excès d'acide sulfurique, dans lequel elle n'est qu'en suspension. Après le refroidissement on peut enlever l'excès d'acide par des lavages à l'eau, et le sel ne se dissout ni dans l'eau bouillante ni dans les acides ; l'hydrate potassique le décompose à l'aide de l'ébullition, quoique lentement. Sa composition

est représentée par la formule $\ddot{\text{Cr}} \ddot{\text{S}}^3$. Quand il est sec il est d'un gris pâle à la lumière solaire, avec une nuance pourpre à peine perceptible, et vert à la lumière d'une lampe. Sous l'influence de la chaleur il reprend la couleur pourpre fleur de pêcher, qui disparaît de nouveau par le refroidissement. On peut obtenir ce sel sous une forme soluble, en dissolvant 8 parties d'hydrate chromique sec dans 9 parties d'acide sulfurique concentré. De cette manière, et surtout si l'on fait usage de la chaleur, on obtient une liqueur verte qui renferme le sel neutre vert et dans laquelle l'alcool ne produit pas de précipité cristallin. Mais en abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques semaines, elle change de couleur, et dépose des cristaux bleu-verdâtre qui se dissolvent dans l'eau avec une couleur bleu très-foncé, qui est rouge-rubis par réfraction

à la lumière artificielle. Ce sel est composé de $\ddot{\text{Cr}} \ddot{\text{S}}^3 + 15 \dot{\text{H}}$. L'analyse a produit un peu plus d'eau ; mais M. *Schrötter* observe qu'il ne peut pas en renfermer 16 atomes. Il est difficile de faire cristalliser ce sel dans l'eau, car il est si soluble que 120 parties de sel se dissolvent dans 400 parties d'eau à $+ 20^\circ$; on peut le précipiter de sa dissolution aqueuse par l'alcool, dans lequel il est tout à fait insoluble. On obtient de cette manière un précipité cristallin d'une faible couleur fleur de pêcher. Si l'on verse de l'alcool dans sa dissolution, mais pas en quantité suffisante pour produire immédiatement un précipité, et qu'on attache une vessie humide par-dessus le vase de manière à ce que l'eau puisse s'évaporer au travers de la vessie, mais non l'alcool, le sel cristallise, pendant l'évaporation, en octaèdres réguliers. Son poids spécifique est de 1,696 à $+ 22^\circ$ (il n'a pas ajouté si dans cette détermination il a tenu compte de la grande différence du poids spécifique de l'alcool, dans lequel la pesée s'effectuait, et qui suivant la température devait donner une différence notable par la comparaison avec l'eau).

Quand on dissout ce sel dans l'eau jusqu'à $+ 65^\circ$

à 70°, il passe à la modification verte, et après un certain temps il se transforme de nouveau à l'état bleu ou violet. Si l'on chauffe le sel sec, il n'éprouve cette transformation qu'à + 100° en perdant 10 atomes d'eau.

M. *Schrötter* n'envisage point ces changements comme des modifications isomères, mais simplement comme des combinaisons à différents degrés d'hydratation; il en trouve une preuve dans la circonstance suivante : si dans un tube fermé à un bout on verse de l'alcool par-dessus la dissolution du sel bleu et qu'on laisse les liquides ainsi en contact sans les mélanger, le liquide devient peu à peu vert à partir d'en haut, et enfin on peut mélanger l'alcool avec la solution saline sans qu'il se produise de précipité. On ne conçoit pas trop pourquoi l'alcool s'empare de l'eau du sel, puisqu'il s'en trouve en abondance dans la dissolution; ni pourquoi l'alcool avec lequel on lave le sel bleu précipité, ne transforme pas immédiatement ce dernier en sel vert, si c'est de l'affinité de l'alcool pour l'eau que dépend la transformation.

Il est dommage que M. *Schrötter* n'ait pas essayé de décomposer le sulfate bleu par des sels barytiques, pour voir si d'autres acides donnent aussi lieu à des combinaisons bleues ou violettes correspondantes. Une combinaison de ce genre est connue avec l'oxalique.

C'est ce sel bleu qui se trouve dans l'alun de chrome. M. *Schrötter* a trouvé une nouvelle méthode pour préparer ce sel, qui consiste à faire passer du gaz acide sulfureux dans une dissolution de bichromate potassique, qu'on refroidit à l'extérieur jusqu'à ce que la transformation soit achevée. Il a remarqué que l'alun de chrome, qui devient vert sous l'influence de la chaleur, repasse après un certain temps à l'état de la modification primitive.

M. *Schrötter* a préparé un sel sodique correspondant en prenant du bichromate sodique, qu'il mélangeait avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, d'après la méthode ordinaire; il cristallise en masse violette, formée de verrues, très-soluble dans l'eau et efflorescente dans l'air sec.

Il obtint le sel ammoniac correspondant en mélangeant du sulfate chromique bleu en proportions convenables avec du sulfate ammoniac. Ce sel cristallise en beaux octaédres comme le sel potassique.

Ils deviennent tous verts quand on chauffe leurs dissolutions, mais ils repassent à la modification primitive après 1 $\frac{1}{2}$ ou 2 semaines.

SULFATE D'ACIDE MOLYBDIQUE. — M. *Anderson* (1) a examiné, dans le laboratoire de M. *Scanberg*, la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide molybdique. Ce dernier se dissout dans l'acide sulfurique, mais on ne peut pas obtenir de combinaison cristallisée par l'évaporation. Eu revanche, si l'on décompose du molybdate barytique par de l'acide sulfu-

(1) Communication particulière

rique étendu, dont on ajoute un excès, on obtient une combinaison cristallisée, en évaporant la dissolution sur de l'acide sulfurique. Cette combinaison, d'après l'analyse de M. *Anderson*, renferme :

Acide sulfurique.	57,3
Acide molybdique.	32,8
Eau et perte.	9,9

ce qui correspond à $\text{Mo S}^{\ddot{\text{S}}} + 2 \text{H}$. Cette composition semble indiquer l'existence de deux modifications isomères.

SULFOSELS. SULFANTIMONIATES. — M. *Rammelsberg* (1) a examiné la série des sulfantimoniates, dont le sel sodique était le seul bien connu jusqu'à présent.

On obtient les sulfantimoniates de différentes manières :

1° En combinant une sulfobase soluble ou son sulfhydrate avec du sulfide antimonique ;

2° En décomposant des antimoniates par du sulfide hydrique ;

3° En dissolvant du sulfide antimonique dans de l'hydrate potassique ou sodique, ou dans les carbonates de ces bases. Dans cette opération il se précipite un biantimoniate de l'alcali employé ;

4° Par voie sèche, en fondant du foie de soufre ou du carbonate alcalin et du soufre avec du sulfure antimonique, et enfin

5° En faisant bouillir un hyposulfantimonite soluble avec une plus grande proportion de soufre, ce qui était la méthode de M. *Schlippe* pour préparer le sel sodique.

Les sulfantimoniates solubles dans l'eau sont ou incolores ou faiblement jaunâtres. Les sulfantimoniates insolubles sont jaunes, orangés, bruns ou même noirs.

Les sels à base d'alcali ou d'alcali terreux sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Tous les autres sont insolubles tant dans l'eau que dans l'alcool. Les acides décomposent les sels solubles dans l'eau, en dégageant du sulfide hydrique ; même l'acide carbonique les décompose en précipitant le sulfide antimonique.

Ces sels ressemblent en général tout à fait aux sulfarséniates au même degré de saturation. Mais les sulfantimoniates paraissent ne présenter qu'un seul degré de saturation, savoir : $\text{R}^{\text{S}}\text{S}^{\ddot{\text{S}}}\text{b}$. Leurs dissolutions saturées dans l'eau ne dissolvent pas une nouvelle quantité de sulfide antimonique par l'ébullition ; propriété qu'elles ne partagent pas avec les hyposulfantimonites, qui se sursaturent sous l'influence de la chaleur et qui déposent par le refroidissement la portion qu'ils avaient dissoute.

SEL POTASSIQUE. — La meilleure manière de se procurer le *sel potassique* est de fondre ensemble dans les proportions convenables

(1) *Pogg. Ann.*, **LX**, 193.

(Rapport 1841, p. 64) du carbonate potassique, de l'hyposulfide antimonieux ($\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b}$), du soufre et de l'hydrate calcique. Il présente des cristaux jaunâtres qui sont deliquescents dans l'air humide et qui se décomposent à la surface. Ils sont composés de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + 9 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

Quand on dissout du sulfide antimonique dans une dissolution d'hydrate potassique modérément concentrée, il se forme une poudre blanche qui ne se dissout pas et qui est la combinaison connue $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b}^2 + 6 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Si l'on concentre la dissolution par l'évaporation, il se dépose un sel incolore en longues aiguilles. Ce sel n'est pas deliquescent, quoiqu'il se décompose peu à peu à la surface sous l'influence de l'air. Il est composé de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + \overset{\cdot\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + 10 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$; c'est par conséquent un sel double formé d'un oxyse et d'un sulfose. L'eau froide dissout le premier et laisse le second non dissous; mais l'eau bouillante dissout toute la combinaison sans l'altérer. On obtient le même sel d'après la méthode indiquée plus haut pour préparer le sel potassique, lorsqu'on n'ajoute pas d'hydrate calcique.

Quand on ajoute de l'eau à une dissolution de sulfide antimonique dans de l'hydrate potassique et qu'ensuite on y verse du bicarbonate potassique ou du carbonate ammonique, il se précipite une combinaison couleur de kermès, qui est difficile à laver parfaitement. Elle ne renferme point d'antimoniate potassique, et elle paraît être composée de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + 7 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b}$.

SEL SODIQUE. — Le *sel sodique*, comme on sait, se présente en cristaux qui appartiennent à la classe des formes hémédriques du système régulier, dont M. *Rammelsberg* a communiqué quelques détails. Il exige 2,9 parties d'eau à + 15° pour se dissoudre. Quand on le chauffe il fond dans son eau de cristallisation et laisse à la fin une masse blanc-grisâtre qui reprend de l'eau quand elle est exposée à l'air et se réduit en poudre. A l'abri du contact de l'air il supporte la fusion ignée. Sa dissolution aqueuse, exposée à l'action de l'air, finit peu à peu par se décomposer; le liquide renferme du carbonate et de l'hyposulfite sodique, et il se précipite en général de l'hyposulfide antimonieux, $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b}$. 2 atomes de sel se transforment en un atome de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$, 3 atomes de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ et 2 atomes de $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b}$. A l'état cristallisé il est composé de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + 18 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. On n'a pas pu produire de sel double avec l'antimoniate sodique.

SEL AMMONIQUE. — On prépare le *sel ammonique* en dissolvant du sulfide antimonique dans du sulphydrate ammonique. On n'a pas pu l'obtenir à l'état solide, l'évaporation ainsi que la précipitation par l'alcool le décomposent. On l'obtient aussi en dissolvant du sulfide antimo-

nique dans de l'ammoniaque caustique ; il se sépare dans cette opération de l'acide antimonique.

Il paraît qu'on n'a pas essayé d'exposer du sulfide antimonique à l'action du gaz ammoniac humide.

SEL BARYTIQUE. — Quand on dissout du sulfide antimonique dans une dissolution de sulfure barytique jusqu'à saturation complète, et qu'on précipite la dissolution par l'alcool, on obtient le *sel barytique* en aiguilles groupées en étoiles, qui n'attirent pas l'humidité de l'air, quoiqu'elles se décomposent à la surface sous l'influence de l'oxygène et de l'acide carbonique de l'air.

Il est composé de $\text{Ba}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + 6 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

SEL STRONTIQUE. — Le *sel strontique* ne se cristallise pas. L'alcool le précipite sous forme d'un liquide huileux. Il est composé de $\text{Sr}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b}$.

SEL CALCIQUE. — Le *sel calcique* s'obtient en faisant bouillir du sulfure calcique avec du sulfide antimonique. Il se comporte comme le précédent.

SEL MAGNÉSIQUE. — Le *sel magnésique* se prépare au moyen du sulfhydrate magnésique et du sulfide antimonique ; il est jaune, déliquescent et incristallisable ; l'alcool le décompose comme le sel ammoniac.

SELS MÉTALLIQUES. — Les sels métalliques s'obtiennent en versant goutte à goutte la dissolution d'un sel métallique dans la dissolution du sel sodique, en ayant soin de ne pas en ajouter un excès. Si au contraire on verse le sel sodique dans la dissolution du sel métallique, on obtient un précipité qui est composé le plus souvent de 8 atomes de métal, 8 atomes de soufre, 2 atomes d'antimoine et 5 atomes d'oxygène. On est porté à croire que ce corps n'est pas une combinaison chimique, mais simplement une réunion de précipités de 8 atomes de sulfure métallique et d'un atome d'acide antimonique ; d'autant plus que lorsqu'on verse le sulfarséniate correspondant dans la dissolution d'un de ces sels métalliques, il se précipite 8 atomes de sulfure métallique et l'acide arsénique reste en dissolution dans le liquide.

Le *sel de manganèse* se redissout au premier instant, mais le précipité devient bientôt stable et est d'un rouge brun.

Le *sel de fer* est noir et se décompose sous l'influence de l'air, de sorte qu'on n'a pas le temps de le laver. Le sel sodique précipite dans les sels ferriques un mélange de sulfide antimonique et de soufre, et il se forme du sulfate sodique.

Les *sels de nickel et de cobalt* sont également des précipités noirs.

Le *sel de zinc* est un précipité orange-foncé qui se redissout dans le liquide quand on le chauffe. Quand on le lave il traverse facilement le filtre.

Quand on précipite une dissolution de sulfate zincique par le sel so-

dique on obtient un précipité de la même couleur, qui est composé de $\overset{\cdot}{\text{Zn}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b} + \overset{\cdot}{\text{Zn}}$. Il se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Quand on le chauffe en vase clos, il se retire et se réduit en une masse gris-rougeâtre brillante, en dégageant un peu d'acide sulfureux et un sublimé de soufre.

Le sel de cadmium est un précipité orange-pâle

Le sel d'étain (avec le chlorure stanneux) est brun-jannâtre.

Le sel de bismuth est brun-foncé; le sel d'urane, jaune-brun.

Le sel plombique, $\overset{\cdot}{\text{Pb}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$, est un précipité brun-foncé; quand on le chauffe il dégage du soufre et passe à l'état de $\overset{\cdot}{\text{Pb}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$, qui est la boulangérite artificielle. La potasse extrait le sulfide antimonique et laisse le sulfure plombique.

Le sel cuivrique $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$, est un précipité brun-foncé. Quand on chauffe en vase clos le précipité qu'on obtient en versant le sel sodique dans une dissolution de sulfate cuivrique ($8 \overset{\cdot}{\text{Cu}} + \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$), et qu'on s'arrête quand il ne se dégage plus de soufre, il reste $\overset{\cdot}{\text{Cu}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$, qui est une masse gris-foncé, douée de l'éclat métallique.

Sels de mercure + $\overset{\cdot}{\text{Hg}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$ est une masse noire qu'on obtient même en employant un excès de sel mercurieux.

$\overset{\cdot}{\text{Hg}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$ est un précipité orange-foncé qui devient brun en séchant. En le faisant digérer avec du chlorure mercurique pendant qu'il est encore humide, ou bien en précipitant une dissolution de chlorure mercurique par le sel sodique, on obtient une combinaison blanche composée de $\overset{\cdot}{\text{Hg}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b} + 3 \text{Hg Cl} + 3 \overset{\cdot}{\text{Hg}}$. L'eau régale est le seul acide qui l'attaque. La potasse en extrait de l'acide antimonique en laissant pour résidu du sulfure mercurique.

Le sel argentique $\overset{\cdot}{\text{Ag}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$ est noir-brun et tout à fait insoluble. Porté au rouge en vase clos il produit du soufre et laisse pour résidu $\overset{\cdot}{\text{Ag}}^{\cdot} \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$. La potasse en extrait de l'hyposulfide antimonieux et laisse un résidu de sulfure argentique.

Quand on mêle la dissolution du sel sodique avec du tartrate antimonicopotassique, on obtient un précipité qui est rouge au premier moment et qui ensuite devient orange. C'est une combinaison ou plutôt un mélange de un atome de $\overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$ et un atome de $\overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b} + 2 \overset{\cdot}{\text{S}}^{\cdot} \text{b}$, ou de crocus antimonii.

ANALYSES CHIMIQUES. DÉTERMINATION DU NITROGÈNE. — L'idée que

J'ai exposée dans le Rapport précédent, p. 89, d'employer la chaux potassée de M. *Dumas* pour déterminer le nitrogène dans les analyses organiques, et dont il a été question plus au long dans le *Journal für praktische Chemie*, cahier de juin 1841, p. 251, a été poursuivie dans tous ses détails par MM. *Varrentrapp* et *Will* (1), qui paraissent avoir ignoré les données, plus anciennes de quelques mois, que nous venons de citer. A en juger de leur travail étendu, qui est d'un grand mérite, on peut croire que cette méthode sera avec le temps la méthode principale et la plus généralement employée pour déterminer le nitrogène des corps nitrogénés.

Ils se servent du mélange de 2 p. d'hydrate sodique et 1 p. de chaux vive, qu'ils délaient bien également avec de l'eau, qu'ils sèchent rapidement et qu'ils chauffent ensuite au rouge. La soude présente deux avantages sur la potasse, elle renferme plus d'eau et elle n'attire pas l'humidité de l'air aussi rapidement que la chaux potassée. On n'a point de peine à la pulvériser et à la mêler avec le corps à analyser, parce qu'elle ne fond pas à la température rouge. On mélange le corps nitrogéné avec cette préparation et on l'introduit dans un tube à combustion, exactement comme pour une analyse avec l'oxyde cuivrique. On fait passer les gaz qui s'échappent de ce tube dans un tube de *Liebig* contenant de l'acide chlorhydrique qui absorbe sur-le-champ le gaz ammoniac. Quand la combustion est terminée, ce que l'on reconuait à ce que la masse dans le tube qui avait noirci est redevenue blanche, on casse la pointe du tube de combustion, et l'on détermine un courant d'air dans ce dernier pour chasser les dernières traces de gaz ammoniac. Avec des substances très-nitrogénées il arrive quelquefois qu'il se forme trop peu d'hydrogène et d'hydrogène carboné simultanément avec le gaz ammoniac; alors l'absorption de ce dernier est si vive, que l'acide chlorhydrique est absorbé dans le tube de combustion, et l'opération est manquée. Pour remédier à cet inconvénient ils se servent d'un tube de *Liebig* dont les deux boules extrêmes sont très-grandes, et qui n'a qu'une petite boule au milieu, de sorte que le liquide compris entre les deux boules est très-peu volumineux. Il arrive néanmoins quelquefois que cette précaution est encore insuffisante; alors on mélange la substance à analyser avec du sucre pur, qui fournit le gaz nécessaire pendant la combustion, de sorte que le gaz ammoniac ne se dégage pas seul. L'acide chlorhydrique qu'on emploie est d'une pesanteur spécifique de 1,15.

Quand l'opération est terminée, on verse l'acide dans un vase convenable, on lave le tube d'abord avec un peu d'eau, puis avec de l'alcool mélangé avec de l'éther pour enlever la pellicule d'huile empyreumatique qui s'est déposée sur les parois intérieures du tube, et qui selon eux empêche

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, xxxix, 257.

de le laver parfaitement ; après cela on achève le lavage. On réunit les liqueurs qui renferment du sel ammoniac et on y verse du chlorure platinique pur tant qu'il se forme un précipité et jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en jaune par un petit excès de chlorure. Quelquefois le précipité est plus foncé qu'à l'ordinaire, ce qui tient à un peu d'huile empyreumatique, mais cela n'est d'aucune importance. On évapore le mélange à siccité au bain-marie et on arrose le résidu avec un mélange d'alcool et d'éther ; le chlorure platinique et l'huile empyreumatique se dissolvent, et il reste le sel double qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'alcool et de l'éther, tant que ces derniers entraînent du chlorure platinique ou de l'acide chlorhydrique libre. Cela posé, on sèche le chlorure platinico-ammonique, on le pèse, et comme contrôle on le calcine avec précaution et on pèse le platine métallique. On calcule ensuite la quantité de nitrogène correspondant à ces deux pesées, et l'on doit obtenir le même nombre. 100 p. de chlorure platinico-ammonique contiennent 6,3943 de nitrogène. La petite quantité de nitrogène que renferme ce sel double fait qu'une petite erreur dans le poids de ce sel correspond à une erreur seize fois moindre dans la quantité de nitrogène.

Quant aux autres détails, je renvoie le lecteur au mémoire original, qui est très-complet et rédigé avec un grand soin.

Ils ne se sont pas contentés d'étudier tous les détails de la méthode analytique, ils l'ont aussi appliquée immédiatement à l'analyse de plusieurs corps nitrogénés dont la composition était connue. Je vais mettre en regard les résultats antérieurs et les nouveaux :

	Quantité de nitrogène trouvée antérieurement par		Nouvelle méthode.
	MM.	MM.	
Urée.	46,73	<i>Wöhler et Liebig.</i> 46,66	<i>Prout.</i> 46,76
Acide urique. . . .	33,56	<i>Liebig.</i> 34,60	<i>Mitscherlich.</i> 33,57
Taurine.	41,29	<i>Demarçay.</i> 41,19	<i>Dumas.</i> 41,27
Oxamide.	31,90	<i>Dumas.</i> 31,80	— 31,80
Cafféine	28,78	<i>Liebig.</i> 28,52	<i>Mulder.</i> 28,85
Asparagine.	21,17	— —	— 21,27
Mélamine.	66,67	— —	— 66,56
Acide hippurique. .	7,82	— —	<i>Mitscherlich.</i> 7,82
Amygdaline	3,06	<i>Wöhler et Liebig.</i> —	— 3,12
Narcotine.	3,78	<i>Liebig.</i> 3,44	<i>Regnault.</i> 3,77
Pipérine	4,09	— —	— 4,61
Brucine	3,07	— —	— 7,24
Huile de moutarde.	14,43	<i>Dumas et Pelouze.</i> —	— 14,12

Je reviendrai plus tard sur quelques-unes de ces analyses. La science

doit exprimer toute sa reconnaissance à ces jeunes chimistes pour le beau travail dont ils viennent de l'enrichir.

MÉTHODE FACILE POUR DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DU GAZ ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU. — M. *Schrætter* (1) a trouvé une méthode facile pour découvrir le gaz acide carbonique dans l'eau; elle consiste à chasser le gaz acide carbonique par du chlorure calcique, qui laisse intact l'acide carbonique des bicarbonates. On prend un tube barométrique de 40 pouces de long sur 4 lignes de diamètre intérieur, qu'on gradue exactement et qui est fermé à un bout; on y verse du mercure en ayant soin qu'il ne reste pas d'air attaché entre le verre et le mercure; on achève de remplir le tube avec l'eau que l'on veut examiner, de manière qu'elle dépasse un peu l'ouverture du tube; on glisse sur le bord usé du tube une petite plaque de verre poli, puis l'on renverse le tube sur du mercure et l'on retire la plaque de verre. L'espace vide qui se forme dans l'extrémité supérieure du tube détermine le dégagement d'une grande partie du gaz acide carbonique. On introduit ensuite par-dessous le mercure, dans le tube, du chlorure calcique fondu en forme de petits bâtons, qui occasionne une effervescence en se dissolvant dans l'eau, et l'on continue à en ajouter tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. On calcule ensuite le volume du gaz en ayant égard à la température et à la pression, et on le compare au volume primitif de l'eau, qu'on a mesuré préalablement sur la graduation. Le gaz est un mélange d'acide carbonique et d'air atmosphérique. Pour déterminer leurs quantités relatives on répète la même expérience, mais au lieu de chlorure calcique on emploie de l'hydrate potassique. On obtient ainsi uniquement l'air renfermé dans l'eau. On trouvera de plus amples détails dans le mémoire original.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ COMME RÉACTIF. — M. *Böttger* (2) a remarqué qu'on peut employer l'hydrogène phosphoré (celui qui ne s'enflamme pas spontanément et qu'on prépare en faisant bouillir du phosphore dans une solution alcoolique de potasse) comme réactif, pour séparer certains métaux les uns des autres. Ce gaz précipite le tellure, l'or, le palladium, l'argent et le mercure, en traversant leurs dissolutions; mais il ne précipite pas le platine, l'iridium, le rhodium, le cuivre, l'urane, le bismuth, le plomb, l'étain, le cadmium, le zinc, le nickel, le cobalt, le fer ni le manganèse. Cette observation peut avoir de l'importance dans des analyses. Il faut cependant s'assurer auparavant qu'un métal qui ne se précipite pas quand il est seul, n'est pas non plus précipité quand il se trouve dans la même dissolution avec un métal qui est précipité.

DÉTERMINATION DE L'IODE. — M. *Duflot* (3) a trouvé une nouvelle

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 228.

(2) Neuere Beiträge zur Phys. und Chem., p. 118.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 253.

méthode pour déterminer l'iode quantitativement par la précipitation. Nous possédions jusqu'ici un moyen excellent, qui consistait à précipiter l'iode par un sel palladique ; mais le palladium est un métal qui jusqu'à présent est encore trop peu répandu. M. *Duflos* emploie à sa place le cuivre ; ce métal ne peut cependant pas être employé comme moyen analytique, parce qu'il ne forme qu'un iodure cuivreux, et que la moitié de l'iode est mise en liberté. Mais M. *Duflos* a montré qu'il peut servir pour ce but si l'on fait usage, comme réactif, de sulfate cuivrique dissous dans de l'eau saturée d'acide sulfureux. L'acide sulfureux, agissant de concert avec l'iode libre, réduit l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux, il se forme de l'acide sulfurique et tout l'iode se précipite sous forme d'iodure cuivreux.

RÉACTIF POUR L'ACIDE NITRIQUE. — M. *Berthénot* (1) a découvert une méthode facile de reconnaître la présence de l'acide nitrique. On verse dans un verre 3 à 4 grammes d'acide sulfurique concentré exempt d'acide nitrique, puis quelques gouttes de la liqueur où l'on soupçonne de l'acide nitrique ; on remue le tout avec une baguette de verre ; puis avec l'extrémité humide de la baguette on prend une paillette de brucine, qu'on introduit dans l'acide, et l'on agite. Si ce dernier renferme de l'acide nitrique, il devient sur-le-champ rouge et passe plus tard au jaune. S'il n'y a pas d'acide nitrique, la brucine ne se dissout pas. On peut ainsi découvrir la présence de $\frac{1}{40000}$ d'acide nitrique dans la liqueur d'épreuve.

ESSAI DE L'ARSENIC. — M. *Reinsch* (2) a indiqué pour découvrir l'arsenic une méthode qui mérite l'attention. On verse une forte proportion d'acide chlorhydrique dans la liqueur arsenicale, puis on y plonge une lame de cuivre bien décapée et l'on chauffe le mélange sans le porter à l'ébullition. Après 8 ou 10 minutes le cuivre se trouve recouvert d'arsenic et à l'aspect d'une lame de fer. Cette réaction est si sensible qu'une liqueur qui ne renferme que $\frac{1}{200000}$ d'arsenic donne une réaction bien distincte sur le cuivre après un quart d'heure.

Lorsqu'on laisse séjourner le cuivre quelques instants dans la liqueur chaude, l'arsenic se détache, et on peut le reconnaître à l'odeur en chauffant les parcelles qui se sont détachées. Si la couche d'arsenic est trop faible, on retire la lame de cuivre, on l'humecte avec de l'acide nitrique, et quand le cuivre reparait avec sa couleur propre, on lave la lame et l'on soumet la dissolution à l'essai de *Marsh*, dans un très-petit appareil.

L'antimoine se précipite sur le cuivre de la même manière, mais la couche qui recouvre le cuivre est violacée. On peut également en décou-

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 160.

(2) Journ. für pr. Chem., xxiv, 244.

vrir de cette manière $\frac{4}{200000}$. Lorsque la couche d'antimoine se détache, on peut la distinguer de l'arsenic en ce qu'elle ne produit pas l'odeur d'ail quand on la chauffe.

Le plomb et l'étain ne sont pas précipités. Le bismuth donne naissance à des paillettes cristallines bien distinctes. L'argent et le mercure ne sont pas précipités sensiblement quand la liqueur est étendue au delà de $\frac{4}{200000}$. Ils sont toutefois bien différents de l'arsenic et ne peuvent pas donner lieu à des erreurs.

Dans le Rapport précédent, p. 84, j'ai dit que M. *Bischoff* avait indiqué une manière de distinguer l'antimoine de l'arsenic dans l'essai de *Marsh* qui repose sur la solubilité de l'arsenic et l'insolubilité de l'antimoine dans de l'hypochlorite alcalin avec excès d'alcali. M. *Marsh* (1) vient d'en trouver une nouvelle qu'il donne comme étant parfaitement exacte et sûre. Elle consiste à mélanger du nitrate argentique avec un peu d'ammoniaque, à en verser une goutte sur de la porcelaine ou sur une lame de mica, et la tenir à un demi-pouce de distance au-dessus du gaz enflammé. S'il y a de l'arsenic, il est transformé par la combustion en acide arsénieux qui est recueilli par l'ammoniaque, et il se produit un nuage jaune dû à de l'arsenite argentique. Si le gaz contient de l'antimoine il se forme un précipité blanc, cailleboté. S'il n'y a ni l'un ni l'autre, l'argent est réduit à l'état métallique.

M. *Meillet* (2) a proposé la méthode suivante pour se procurer du zinc exempt d'arsenic, pour l'essai de *Marsh*. On fond du zinc du commerce et on le verse encore chaud dans un vase profond plein d'eau. Le zinc divisé qu'on obtient de cette manière se laisse réduire en plus petits fragments dans le mortier, et on l'introduit ensuite dans un creuset de Hesse, couche par couche, avec $\frac{1}{4}$ de son poids de salpêtre grossièrement concassé, en ayant soin de commencer par une couche de salpêtre et de terminer par une couche de zinc. On chauffe le creuset dans du charbon; il s'établit bientôt une vive déflagration, et quand celle-ci est passée on retire le creuset du feu, on enlève la couche de scorie et l'on coule le zinc. Après cette opération le zinc est dépouillé de toutes les matières étrangères qui pourraient se communiquer au gaz hydrogène, et on peut l'employer en toute sûreté.

M. *Meillet*, pour exécuter l'essai de *Marsh*, fait passer le gaz hydrogène au travers d'un long tube plein d'acide nitrique pur et concentré, au fond duquel pénètre le tube qui éconduit le gaz du flacon. Pendant que le gaz hydrogène remonte toute cette colonne d'acide nitrique, ce dernier dissout toutes les parties métalliques que le gaz pourrait entraîner. Il vaudrait mieux mettre l'acide nitrique dans un tube de *Liebig*, pour

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 631.

(2) Journ. de Pharm., xxvii, p. 625.

y faire passer le gaz. On verse ensuite l'acide dans une capsule de porcelaine et l'on évapore à siccité; on obtient pour résidu de l'acide arsénieux ou de l'oxyde antimouique qu'on peut examiner.

M. *Regnault* (1) a fait un rapport très-instructif, au nom d'une commission, sur les différentes manières de procéder à l'essai de l'arsenic de *Marsh*, sur quelques mémoires sur ce sujet présentés à l'Académie des sciences de Paris, et sur des essais de contrôle pour déterminer la valeur des résultats.

Le résultat général de cette recherche peut se résumer par ce qui suit :

1° L'essai de *Marsh* accuse facilement un millionième d'arsenic dans la liqueur qu'on examine, et les taches qui se déposent sur de la porcelaine froide qu'on présente à la flamme du gaz se montrent déjà quand la liqueur qui leur donne naissance ne contient qu'un deux-millionième d'arsenic. Malgré cela il est bon d'évaporer la liqueur à essayer; car moins elle est étendue, plus la réaction est forte et distincte.

2° Il est de la plus haute importance de faire passer le gaz dans un tube rempli de coton ou d'asbeste, pour retenir les petites gouttelettes qui accompagnent le gaz, et qui peuvent facilement induire en erreur si elles se déposent en dehors de la flamme sur la porcelaine.

3° On peut employer la méthode de M. *Lassaigne* (Rapport 1841, p. 86), qui consiste à faire passer le gaz dans une dissolution d'oxyde argentique, dans l'ammoniaque. Mais on ne doit pas envisager tout ce qui se précipite comme étant de l'arsenic, car le gaz hydrogène avec le concours de la lumière produit une réduction de l'argent. On peut aussi faire usage d'eau de chlore, ou d'un hypochlorite alcalin.

4° La meilleure manière de séparer l'arsenic est de porter au rouge, par des charbons ardents, quelques pouces du tube traversé par le gaz, après que celui-ci a passé sur du coton ou sur de l'asbeste. L'arsenic se sépare du gaz hydrogène, et se dépose dans l'intérieur du tube près de l'endroit chauffé.

On ne doit pas trop étendre la liqueur; il vaut mieux au contraire la concentrer d'avance pour qu'on puisse l'introduire toute à la fois dans le flacon, après en avoir chassé l'air par un dégagement d'hydrogène suffisant.

Il faut avoir soin de couper obliquement l'extrémité du tube qui éconduit le gaz et qui se trouve dans le flacon, pour que le liquide qui est projeté dans le tube pendant que la dissolution s'opère puisse s'égoutter par le bord inférieur. Il est bon aussi de souffler une boule à quelque endroit de ce tube pour empêcher que de petites couches de

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, II, 159.

liquide qui sont constamment lancées dans le tube soient entraînées plus loin.

Voici les caractères qui servent à reconnaître l'arsenic : l'arsenic se laisse sublimer ; chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts, et qu'on tient obliquement au-dessus de la flamme d'une lampe à esprit de vin , il s'oxyde et produit un sublimé blanc d'acide arsénieux ; il se dissout dans un peu d'eau régale, et la dissolution évaporée à siccité laisse un résidu qui se dissout dans l'eau ; cette dissolution, mélangée avec quelques gouttes de nitrate argentique neutre , donne un précipité rouge brique d'arséniate argentique, et l'acide arsénique ainsi obtenu peut être de nouveau converti en arsenic métallique sublimé, en le traitant par du flux noir dans un petit tube d'essai.

Je ferai observer comme une circonstance étrange qu'il n'est point question du caractère le plus distinctif de l'arsenic, et qui seul rend tous les autres caractères superflus quand on peut obtenir le métal dégagé de tout mélange organique, savoir, l'odeur qu'il répand quand on le chauffe. Cette propriété est si essentielle, que si toutes les autres propriétés s'accordaient avec l'arsenic, et que l'odeur ne se fit pas sentir quand on chauffe, on ne pourrait pas affirmer que la matière examinée est de l'arsenic.

5° On rencontre souvent dans le commerce du zinc et de l'acide sulfurique qui sont exempts d'arsenic, surtout quand on se sert seulement d'acide sulfurique distillé. Mais quand même on croit n'avoir entre les mains que des matériaux exempts d'arsenic, on doit, après avoir terminé l'essai de l'arsenic, pousser l'exactitude scrupuleuse jusqu'à répéter l'essai avec le même zinc et le même acide sulfurique, sans ajouter de matières étrangères, pour s'assurer qu'on n'obtient pas de cette manière les mêmes résultats que lorsqu'on ajoute la liqueur dans laquelle on soupçonne de l'arsenic.

6° MM. *Danger* et *Flandin* ont proposé de traiter la masse organique à essayer, par de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement carbonisée. Cette méthode est très-recommandable et n'exige qu'une petite quantité de réactifs. On sèche la masse, on l'arrose ensuite avec $\frac{1}{2}$ ou au plus $\frac{1}{4}$ de son poids d'acide sulfurique concentré, et on chauffe le mélange ; l'acide dissout la matière organique et la réduit en bouillie ; on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse ait l'aspect de charbon sec. On la traite ensuite par l'acide nitrique ou par l'eau régale qui dissout l'arsenic ; on lave bien avec de l'eau, et, après avoir concentré cette dissolution, on ajoute de l'acide sulfurique et on s'en sert comme de liqueur d'épreuve dans l'appareil, qui dégage de l'hydrogène. Ils observent cependant que si la matière organique renferme du sel marin, il peut se volatiliser un peu de chlorure arsénieux pendant la carbonisation. Pour prévenir cette perte ils ont essayé de faire la carbo-

nisation avec l'acide sulfurique dans une cornue munie de son récipient. En soumettant l'acide passé à la distillation à l'appareil de *Marsh*, on obtint des traces d'arsenic, mais toutefois très-faibles. Quant à la matière carbonisée dans la cornue, qui était le résidu de 100 grammes de chair et 2 milligrammes d'arsenic, elle produisit abondamment d'arsenic.

7° La commission a cherché en vain de l'arsenic dans les os et dans la chair, il paraîtrait d'après cela que les données qui en admettaient la présence ne sont pas suffisamment fondées.

MM. *Fordos* (1) et *Gélis* ont fait observer que la méthode de MM. *Danger* et *Flandin* présente l'inconvénient que le charbon absorbe pendant cette opération une forte proportion d'acide sulfureux, qu'il retient opiniâtrement. Si la liqueur dans l'appareil de *Marsh* contient de l'acide sulfureux, il se forme de l'hydrogène sulfuré; et quelle que soit la méthode qu'on emploie pour séparer l'arsenic du gaz, on obtient du sulfure d'arsenic qui complique le résultat et qui peut donner de l'incertitude à une personne peu familière avec cette opération. Le même inconvénient peut aussi se présenter quand on fait usage de zinc parfaitement pur; celui-ci se dissout difficilement dans l'acide sulfurique; et lorsqu'on en rajoute de plus concentré, il le réduit facilement à l'état d'acide sulfureux, qui à son tour engendre de l'hydrogène sulfuré. Ces objections peuvent être fondées jusqu'à un certain point, cependant, quand on traite le charbon par de l'eau régale; tout l'acide sulfureux que renferme la liqueur doit être converti en acide sulfurique. Ils recommandent à cause de cela leur méthode, qui consiste à brûler la matière suspecte avec un mélange de potasse, de salpêtre et de sel marin; à dissoudre le résidu dans l'eau, à ajouter un excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, et à procéder à l'essai de *Marsh* avec cette liqueur.

MM. *Danger* et *Flandin* ont fait un rapport (2) détaillé des différents mémoires relatifs à ce sujet, et qui ont été lus à l'Académie des sciences et à l'Académie de médecine de Paris.

APPAREIL ASPIRATEUR DE BRUNNER. — M. *Abendroth* (3) a introduit quelques modifications dans l'aspirateur de *Brunner* (Rapp. 1857, p. 179, Ed. S.), qui paraissent bien imaginées et qui présentent deux avantages: 1° que les deux réservoirs aspirent par le même tube, qui change de communication quand on retourne l'appareil; au lieu de communiquer avec le réservoir plein d'air, ils communiquent alors avec celui qui aspire, et de même le tube qui éconduit l'air présente la même liaison avec l'un et l'autre réservoir; 2° que l'aspiration s'effectue toujours avec la même

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 730.

(2) De l'Arsenic, suivi d'une instruction propre à servir de guide aux experts dans les cas d'empoisonnement, etc., etc., par MM. *Danger* et *Flandin*; Paris, 1841.

(3) Pogg. Ann., lxx, 617.

force ; ce qu'on peut obtenir en appliquant le principe du flacon de *Mariotte*.

Ne pouvant pas décrire cet appareil sans figure, je suis obligé de renvoyer au mémoire original. Cet instrument, qui n'est en usage que depuis peu d'années, est d'un usage si général, qu'il doit se trouver dans tous les laboratoires, et tous ceux qui s'occupent de chimie pratique recevront avec gratitude toute amélioration dans sa construction.

RÉSERVOIR POUR L'OXYGÈNE.— M. *Deville* (1) a donné la description d'un réservoir pour l'oxygène, qui est très-commode. Il consiste en un grand flacon à trois tubulures. Par la tubulure du milieu passe un tube qui pénètre jusqu'au fond du flacon, et qui est surmonté d'un entonnoir à robinet. Son but est d'introduire de l'eau dans le flacon pour en chasser l'oxygène. Par une autre tubulure passe un tube également muni d'un robinet pour faire sortir l'oxygène du flacon, d'où il est conduit dans des tubes garnis de chlorure calcique, ou d'acide phosphorique anhydre, ou de ponce humectée avec de l'acide sulfurique concentré, pour le sécher avant de s'en servir. Jusqu'ici la disposition de l'appareil n'est guère différente de l'ancienne ; mais ce qu'il y a d'ingénieux à cet appareil est la manière commode et simple dont on le remplit de gaz par la troisième tubulure, sans qu'il soit nécessaire de le déplacer ou de le renverser. Un bon bouchon laisse pénétrer deux tubes jusqu'au fond du flacon ; l'un d'eux amène le gaz, l'autre emmène l'eau dont le flacon doit être rempli préalablement. Ces deux tubes sont courbés en dehors du bouchon. Celui qui amène le gaz est plus élevé et courbé à angle droit ; il communique au moyen d'un tube de caoutchouc avec une petite cornue qui contient du chlorate potassique. Le tube qui emmène l'eau est courbé assez près du bouchon et se prolonge suffisamment dans la direction horizontale pour qu'on puisse placer à côté du flacon un autre vase pour recevoir l'eau qui s'écoule. L'extrémité de ce tube est courbée contre terre pour que l'eau coule perpendiculairement, et l'ouverture de la partie courbée doit se trouver un peu au-dessus de la partie supérieure du flacon pour que le tube ne fasse pas siphon. Cette disposition permet de remplir le réservoir avec du gaz pendant qu'il s'en consomme par l'autre tubulure, et même on peut alimenter l'appareil avec du gaz pendant tout le temps que dure l'opération.

APPAREIL POUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.— M. *Delalande* (2) a décrit un appareil pour faire de l'acide phosphorique anhydre, au moyen duquel on peut le préparer à moins de frais que l'acide phosphorique qu'on obtient au moyen de l'acide nitrique. Cet appareil est précieux maintenant qu'on fait un si grand usage d'acide phos-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., 1, 39.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., t, 1, p. 117.

phorique pour absorber l'eau, et depuis que M. *Boussaingault* a recommandé ce corps comme le moyen le plus sûr de dessécher les gaz. L'appareil même n'est qu'une modification de celui de M. *Marchand* (Rapp. 1840, p. 31) ; il présente sur celui-ci l'avantage que la combustion s'exécute dans l'air atmosphérique, et qu'on peut la prolonger aussi longtemps qu'on le désire. Il consiste en un grand matras tubulé à deux endroits opposés. L'air entre par l'une des tubulures et sort par l'autre. Un bouchon fixé dans l'ouverture du col du matras laisse passer un tube de porcelaine qui supporte, un peu au-dessous de son extrémité inférieure, une petite capsule en porcelaine dans laquelle on met le phosphore.

L'air qui entre dans le flacon y est introduit par un long tube rempli de chlorure calcique, et celui qui en ressort traverse un flacon tubulé sec où se dépose un peu de fumée d'acide phosphorique. Ce flacon sert en même temps d'aspirateur, au moyen d'un tube de fer-blanc fixé et luté à l'une des ouvertures, et qui supporte un petit appareil qui permet de faire au-dessous un petit feu de charbon ; il se forme ainsi dans le tube de fer-blanc un courant d'air montant qui détermine l'aspiration dans le matras. On introduit le phosphore en morceaux d'une grandeur convenable, on l'allume une fois pour toutes au moyen d'un tube de verre chaud qu'on enfonce par le tube de porcelaine, et on le retire aussitôt après pour fermer le tube avec un bouchon. Dès qu'un morceau est brûlé on en jette un autre, et l'on continue ainsi aussi longtemps qu'on veut.

Il est clair qu'on peut facilement se faire un appareil de ce genre avec un matras qui n'a qu'une tubulure pour introduire l'air, et qu'on peut placer le tube par lequel l'air ressort, à côté du tube de porcelaine, dans le col du matras ; ce qui présente en outre l'avantage que l'aspiration se fait à la partie supérieure, où l'air est privé de son oxygène. Au lieu d'aspirer l'air au moyen du feu, il me semble qu'on pourrait se servir de l'aspirateur de *Brunner* avec le même avantage ; et si l'on craint que la vapeur d'eau ne pénètre en arrière, on n'a qu'à placer un tube de chlorure calcique entre l'aspirateur et le flacon.

L'acide phosphorique se dépose au fond du matras et s'y réunit sous forme d'une poudre blanche légère qu'on peut facilement transvaser directement dans le flacon où l'on se propose de le conserver.

APPAREIL POUR LA PRÉPARATION DU SULFIDE CARBONIQUE. — M. *Schrøtter* (1) a décrit un appareil en faïence pour la préparation du sulfide carbonique en grand. Il est très-simple, mais on a de la peine à l'empêcher de perdre. On ne pourrait pas suivre sa description sans figure.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 297.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

OUVRAGE DE MINÉRALOGIE CHIMIQUE.—La minéralogie a été enrichie d'un ouvrage qui est d'un très-grand prix pour ceux qui envisagent la connaissance exacte de la composition chimique des minéraux comme une partie de la minéralogie. Il est intitulé : *Rammelsberg's Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie* (1).

Cet ouvrage comprend tous les minéraux dans l'ordre alphabétique ; il indique toutes les analyses qui en ont été publiées , accompagnées d'une critique profonde sur les méthodes analytiques qui ont été suivies ; il rectifie les erreurs qui provenaient du calcul inexact des résultats ; enfin il remplit les deux conditions qu'on exige d'un ouvrage de ce genre, en étant complet sans être trop diffus. L'introduction donne une exposition rapide de la constitution chimique des minéraux et de la manière de l'apprécier au moyen des résultats de l'analyse.

On a vu rarement un ouvrage requis avec autant d'urgence et répondant aussi complètement à son but que celui-ci. Mon devoir m'appelle à exprimer au nom de la science la reconnaissance entière et bien méritée qu'elle doit à l'auteur de ce bel ouvrage, qui a dû lui coûter tant de peine et de travail. Tout minéralogiste qui cherche à approfondir la science pourra difficilement se passer de ce livre.

LOIS DE SYMÉTRIE DES CRISTAUX.—M. *de La Fosse* (2) a tâché de déterminer la cause du défaut de symétrie dans des cristaux , dans le but de prouver que la loi de symétrie n'admet point d'exceptions et que ce défaut apparent de symétrie disparaît pourvu qu'on ait une idée bien nette de la construction intérieure des cristaux.

Dans ce but il a choisi trois minéraux dont les cristaux appartiennent au système régulier, le spath fluor, la boracite et la pyrite de fer.

On sait que le cube peut résulter de plusieurs formes primitives différentes : du cube, du tétraèdre régulier, et du prisme droit rectangulaire.

(1) Berlin, 1811, chez *Ludewitz*, 2 vol. oct.

(2) L'Institut, n° 370, p. 29.

Le spath fluor n'est jamais dissymétrique ; c'est en effet ce qui doit être quand un cube résulte de molécules cubiques.

La boracite a quatre angles dissymétriques ; c'est ce qui doit arriver à un cube construit avec des molécules tétraédriques. Tout le reste doit être parfaitement symétrique , et c'est ce qui a lieu.

Dans la pyrite de fer au contraire , les côtés et les angles sont symétriques, mais les arêtes ne le sont pas toutes. En effet , dans un cube construit avec des prismes droits rectangulaires , ce sont les arêtes seulement qui peuvent être dissymétriques.

Je me suis borné ici à indiquer l'idée fondamentale d'après un rapport de ce travail que M. *Beudant* a présenté à l'Académie des sciences de Paris. M. *de La Fosse* publiera probablement plus tard ses recherches dans leur ensemble.

MINÉRAUX NOUVEAUX. PLAKODINE. — M. *Breithaupt* (1) a décrit sous le nom de *plakodine* (de *πλακωδης*, en forme de table) un nouvel arsénure de nickel qui se trouve avec du carbonate ferreux et du sulfure de nickel dans la mine de Jungfer à Müssen. Il se présente en petits cristaux formés de tables d'une couleur de bronze , à peu près comme la pyrite magnétique ; il donne une raie noire ; il est cassant , un peu plus dur que l'apatite, et a un poids spécifique de 7,988 à 8,062. Il paraît que c'est un sous-arsénure de nickel.

BROMURE D'ARGENT. — M. *Berthier* (2) a rencontré du bromure d'argent parfaitement pur dans le règne minéral. Dans le district de Plateiros en Mexique on exploite une mine d'argent qui fournit principalement du chlorure argentique ; on appelle le minéral de chlorure argentique *plata azul* (argent bleu), mais celui-ci renferme de petits grains ou de petits cristaux qui ont été appelés *plata verde* (argent vert) ; ces grains ou ces cristaux ne sont verts qu'à la surface , ils sont d'un beau jaune intérieurement, et se composent de bromure argentique pur, d'après l'analyse de M. *Berthier*.

La mine qui a fourni le minerai qu'il a analysé porte le nom de *San-Onofre*. Le bromure d'argent est mélangé dans le minerai avec du chlorure d'argent , du plomb carbonaté, du fer oxydé et un quartz un peu argileux.

La couleur verte du bromure d'argent n'est que superficielle ; la poudre est jaune, mais elle devient verte à la surface sous l'influence de la lumière. M. *Berthier* a aussi trouvé des traces de bromure argentique dans une mine d'argent qui contient du chlorure argentique, à Huelgoat en France.

IRITE. — M. *Hermann* (3) a décrit un nouveau minéral de l'Ural , qui

(1) Pogg. Ann., LIII, 631.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., II, 417.

(3) Journ. für pr. Chemie, XXII, 246.

remplit les cavités des grands morceaux de platine natif, et qui se trouve abondamment dans les espèces ferrugineuses et foncées de sable de platine. On le trouve dans le résidu, après avoir dissous les minerais de platine dans l'eau régale, où il est mélangé avec du fer titané, de l'osmium iridique, des hyacinthes, du fer chromé, etc. etc., dont il est facile de le séparer par le lavage, parce qu'il est en lames fines que l'eau entraîne facilement en laissant les parties grenues et pesantes.

Ce minéral forme des écailles fines, noires, qui tachent et qui ont un grand éclat quand elles sont grandes.

Il est attiré par l'aimant; son poids spécifique est 6,506. Il est insoluble dans les acides, même dans l'acide nitrique; il produit de l'eau quand on le chauffe dans une atmosphère d'hydrogène, et donne de l'oxyde osmique quand on le fond avec du salpêtre. Pour l'analyser on l'a mélangé avec du chlorure potassique et on l'a chauffé dans un courant de chlore. En reprenant la masse par l'alcool, celui-ci dissout du chlorure ferrique et du chlorure chromique, et laisse de l'iridium et de l'osmium en combinaison avec le chlore et le chlorure potassique. On sépare l'osmium en chauffant le résidu avec du salpêtre dans un appareil de distillation convenable.

M. *Hermann* déduit de ses résultats la formule $\text{Os Ir}^3 + \text{Fe}^4 \text{Cr}^5$. Cette formule n'est pas parfaitement d'accord avec les principes de la chimie. Il est clair qu'un atome d'oxyde ferreux doit être combiné avec les oxydes d'osmium ou d'iridium. La formule $\text{Ir Ir} + \text{Fe Os} + 5 \text{Fe Cr}$, qui renferme $\frac{1}{25}$ d'oxygène de moins, aurait été plus en harmonie avec les principes de la chimie que celle de M. *Hermann*.

Voici la composition en cent parties d'après l'analyse :

	Trouvé.	Calculé d'après la formule de M. <i>Hermann</i> .
Oxyde susirideux. . . .	62,86	62,85
Oxyde osmieux.	10,50	10,18
Oxyde ferreux.	12,50	13,51
Oxyde chromique.	13,70	13,66
	99,56	100,00

ROMÉINE. — M. *Dufrénoy* (1) a décrit un minéral nouveau qui se trouve dans les mines de manganèse à Saint-Marcel, en Piémont. Il forme des filons ramifiés et est accompagné d'oxyde manganique, d'épidote manganésifère et de greenowite. Il se présente en cristaux à peu près microscopiques d'un jaune de miel ou couleur hyacinthe. Ces cris-

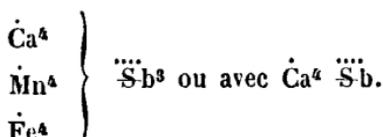
(1) L'Institut, n° 491, p. 294.

taux paraissent être des cubo octaèdres qui se rapprochent de l'octaèdre régulier.

L'analyse a donné :

	De 0,468 grammes.	De 0,475 grammes.
Acide antimonieux.	0,3703	0,5693
Oxyde ferreux.	0,0036	0,0067
Oxyde manganoux.	0,0101	0,0124
Chaux.	0,0779	0,0769
Acide silicique.	0,0030	0,0046
	<hr/> 0,4671	<hr/> 0,4701

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule



dans laquelle une faible portion de chaux est remplacée par de l'oxyde manganoux et de l'oxyde ferreux. Il fait observer qu'on envisage généralement l'acide antimonieux comme étant de l'antimoniote antimonique, mais qu'ici la formule s'accorde parfaitement avec l'analyse. Il a appelé ce minéral *roméine*, en l'honneur de M. *Romé de l'Isle*.

KILBRICKENITE. — M. *Apjohn* (1) a analysé un minéral de Kilbricken dans le comté de Clark, en Angleterre. Il se présente en masses métalliques bleu-grisâtre; sa cassure tient à la fois d'une cassure compacte, terreuse et feuilletée. Sa pesanteur spécifique est 6,407. Sa dureté le place entre l'antimoine sulfuré et la galène. Il se dissout lentement à chaud dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'analyse a conduit à la composition suivante :

Plomb.	68,87
Fer.	0,58
Antimoine.	14,39
Soufre.	16,36

qui correspond à la formule $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Pb}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}\text{b} + 3 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Pb}}$. Nous avons donc ici un minéral nouveau à ajouter aux six hyposulfantimonites du règne minéral que nous avons énumérés dans le Rapport 1840, page 122. M. *Apjohn* l'a appelé *kilbrickenite*.

LÉDÉRÉRITE. — M. *Shepard* (2) a décrit un minéral de Philipstown, Putnam county, New York, qui est connu depuis long-temps, et qu'on envisageait comme étant du sphène. Plus tard on l'a trouvé en plus grande

(1) L'Institut, n° 379, p. 111.

(2) Silliman's Amer. Journ. of Sciences and Arts, xxxix, 357.

quantité, à Grenville dans le Canada, et M. *Shepard*, qui l'a examiné sous le point de vue minéralogique, suppose que c'est un minéral nouveau et propose de l'appeler *lédérérite*.

En attendant, il ressemble tellement au sphène brun, même d'après les réactions qu'il donne au chalumeau, qu'il faudra peut-être retirer plus tard ce nom provisoire.

ANTHOSIDÉRITE. — M. *Hausmann* (1) a décrit un minéral nouveau de Antonio-Pereira, Minas Geraës, dans le Brésil, qu'il a appelé anthosidérite. M. *Wæhler* en a fait l'analyse. Il se trouve mélangé avec de la pyrite magnétique, et présente des filaments déliés, disposés en forme de fleur, de telle façon que les fils qui partent d'un endroit vont se pencher contre ceux qui partent d'un autre endroit. Sa couleur est d'un brun d'ocre un peu grisâtre; les parties les plus déliées sont douées de l'éclat de la soie et sont un peu irisées. Sa pesanteur spécifique est environ 3,0. Il raie l'adulaire et est rayé par le quartz. Il est très-tenace. Il fond très-difficilement au chalumeau, et se réduit en une scorie noire qui a l'éclat métallique. Il ne paraît pas se dissoudre dans le borax ni dans le sel de phosphore, même quand il est à l'état de poudre; mais la perle prend la couleur du fer. D'après l'analyse de M. *Wæhler* il est composé de

$$\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Si}}^3 + \ddot{\text{H}}.$$

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Acide silicique.	60,08	3	61,36
Oxyde ferrique.	34,99	1	34,66
Eau.	5,59	1	5,98
	<u>98,66</u>		<u>100,00</u>

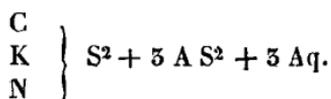
M. *Wæhler* croit que le même minéral se trouve mélangé avec des hydrates ferriques qui, après avoir été traités par l'acide chlorhydrique, laissent une partie de la silice à l'état gélatineux quand l'oxyde ferrique est dissous.

CAPORCIANITE. — M. *Anderson* a analysé, dans le laboratoire de M. *L. Swanberg*, un minéral cristallisé appartenant à la classe des zéolithes, désigné par le nom de caporcianite, qui m'a été envoyé d'Italie. Il l'a trouvé composé de :

		Oxygène y contenu.
Acide silicique.	52,8	23,43
Alumine.	21,7	10,18
Oxyde ferrique.	0,1	0,03
Chaux.	11,3	3,23
Magnésie.	0,4	0,15
Potasse.	1,1	0,22
Sou le.	0,2	0,03
Eau.	<u>13,4</u>	<u>11,64</u>
	100,7	

(1) Journ. für pr. Chemie, xxii, 412.

Cette analyse s'accorde parfaitement avec la formule



Ce zéolithe a par conséquent le même degré de saturation que la leucite, l'analcime, la chabasie et plusieurs autres; il diffère de ceux-ci principalement par la quantité d'eau qu'il contient, qui est la moitié de celle que renferme la chabasie et une fois et demie celle de l'analcime. Ce minéral est une masse composée de fibres courbes d'un rouge grisâtre. Il a été trouvé par M. Savi, à Caporciano, près du bourg de Monte-Catini dans la vallée de Cecina, en Toscane.

M. Savi en a donné une description dans un ouvrage intitulé *Memorie per servire allo studio della costituzione fisica della Toscana*, II, 53.

BAMLITE. — M. Erdmann (1) a analysé un minéral de Bamle en Norvège, qu'il a appelé *bamlite*. C'est une masse rayonnée blanche un peu grisâtre, demi-transparente, inégale et à cassure hérissée. Sa pesanteur spécifique est 2,984, et sa dureté un peu au-dessus de 6. Il se compose de :

		Oxygène.	
Acide silicique. . .	56,90	29,56	3
Alumine.	40,75	19,54	2
Oxyde ferrique. . .	1,04		
Chaux.	1,04		
Fluor.	trace		
	99,71		



ZÉOLITHE MODERNE. — M. Kersten (2) a examiné une incrustation qui se trouve sur le gneiss, dans les puits des pompes, dans les parties inférieures de la mine de Himmelsfahrt à Freyl erg. Elle se dépose en croûtes de 2 à 3 lignes d'épaisseur, qui sont souvent si fortement attachées qu'il faut employer le ciseau et le marteau pour les détacher. Ces croûtes sont d'un brun-clair un peu ondoyant et leur cassure est fibreuse et étoilée. Leur pesanteur spécifique est 2,23; elles sont plus dures que le gypse. L'acide chlorhydrique les décompose en dégageant du chlore et en laissant une silice en gelée.

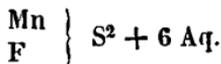
(1) Communication particulière.

(2) Journ. für pr. Chemie, xxii, 1

Elles sont composées de :

Acide silicique. . . .	18,98
Oxyde manganique. . .	23,01
Oxyde ferrique. . . .	22,90
Eau.	35,00
	99,89

ce qui correspond à la formule



M. *Kersten*, désireux de savoir d'où l'acide silicique pouvait provenir, a fait quelques essais à cet égard, et a trouvé que l'eau de la mine, ainsi qu'une dissolution concentrée de sulfate ferroso-ferrique, ou même du sulfate ferreux seul, qui reste plusieurs jours en contact avec du spath fluor mélangé de silice (le spath fluor pur n'est pas attaqué), réagit sur ce dernier et produit du fluorure silicique dans le liquide; or comme celui-ci renferme des sels ferreux et manganeux qui se suroxydent à l'air, il se dépose des silicates d'oxyde ferrique et d'oxyde manganique. Ce que devient l'acide fluorhydrique n'est, en attendant, point expliqué.

XÉNOLITHE. — M. *Nordenskjöld* (1) a décrit un minéral qui se trouve dans des blocs de granite détachés aux environs de Peterhoff, et qu'on a confondu avec le wërthite décrit par M. *Hess* (Rapport 1832, p. 177, Ed. S). M. *Komonen* l'a analysé. Il est cristallisé en prismes triangulaires très-fins, accolés ensemble dans le sens de la longueur et qu'on pourrait presque confondre avec des fils. Il est incolore, gris ou jaune-grisâtre. Sa dureté est la même que celle du quartz; sa pesanteur spécifique est 3,58, sa cassure inégale et grenue. Il ne fond pas au chalumeau et il se dissout difficilement dans le sel de phosphore et dans le borax; il donne un vert clair avec peu de soude, et une scorie peu fusible avec une plus grande proportion. Il donne une couleur bleue avec une dissolution de cobalt. Il est composé de 47,44 d'acide silicique, et 52,54 d'alumine = A S. On lui a donné le nom de *xénolithe*, de ξένος, étranger; parce qu'il provient ainsi que le bloc qui le contient d'un autre endroit que de celui où il se trouve actuellement. Il paraît que le granite vient de Sordawala, aux environs de Wiborg.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS. CENDRE DE DIAMANTS. — M. *Petzholdt* (2) a examiné au microscope les résidus des diamants que MM. *Erdmann* et *Marchand* ont brûlés dans leurs recherches sur le poids atomique du carbone, p. 42. Il a trouvé qu'ils se composent de petites écailles jaunes, brunes ou noires, sur lesquelles on découvre un

(1) Acta Societatis scientiarum Fennicæ, 1, 373.

(2) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 475.

réseau à mailles hexagones, parfaitement analogues à ceux que présentent les matières végétales silicifiées. Cette observation s'accorde avec l'opinion de quelques naturalistes qui supposent que le diamant tire son origine du règne végétal. A cette occasion il mentionne un diamant brun qui se trouve dans le cabinet de minéralogie de Dresde, dans lequel on peut découvrir un semblable réseau à l'aide du microscope. Ces écailles sont composées de silice, souillées par un peu d'oxyde ferrique; il explique la couleur foncée par la présence de charbon non brûlé qui est enfermé dans la silice.

CRISTAUX D'OR.—M. *Avdeëff* (1) a publié un grand nombre d'analyses de cristaux d'or natif, qui prouvent bien clairement que l'argent que ces cristaux contiennent n'y entre point en un nombre d'atomes déterminé relativement à l'or. M. *Boussingault* avait essayé de prouver le contraire (Rapp. 1828, p. 201, Éd. S) et avait été combattu par M. *G. Rose* (Rapp. 1832, p. 180, Éd. S), qui avait analysé les mêmes espèces d'or natif que lui. M. *Avdeëff* est arrivé au même résultat que M. *G. Rose*. Il a remarqué en outre que les cristaux d'or qui sont des dodécaèdres sont les plus riches en or, ils n'en renferment pas moins de 91 pour 100; viennent ensuite les tétraèdres, puis les octaèdres.

PLATINE DANS DU SABLE AURIFÈRE DU RHIN.—M. *Døbereiner* (2) a trouvé du platine dans du sable aurifère du Rhin; il y en a cependant très-peu, car sur deux onces il n'y en a pas plus de 0,4 de grain.

ARSÉNIURE DE FER.—M. *Breithaupt* (3) a observé que la même espèce d'arséniure de fer que M. *Scheerer* a trouvé à Sætersberg en Norvège (Pogg. Ann. L, 153), se trouve aussi à Ehrenfreidersdorff, en Saxe, avec du mispickel.

MINÉRAUX OXYDÉS. OXYDE MANGANIQUE ALCALIFÈRE.—M. *Ebelmen* (4) a trouvé une espèce d'oxyde manganique qui renferme de la potasse ainsi que de la baryte, à Gy, département de la Haute-Saône, dans une couche près de la surface de la terre. On l'obtient en masses arrondies, intérieurement fibreuses, d'une couleur gris-foncé, qui ont un faible éclat métallique et qui donnent une poudre noire. Il est renfermé dans une argile ferrugineuse mélangée avec des cristaux de chaux carbonatée. Il est poreux, et si tendre qu'on peut le couper avec un couteau.

L'acide nitrique étendu d'eau en extrait un peu de carbonate calcique sans attaquer l'oxyde manganique. Sa pesanteur spécifique, après cette opération, est 4,57. L'analyse a fourni :

(1) Pogg. Ann., LIII, 153.

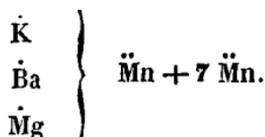
(2) Brande's Archiv. der Pharm., xxv, 57.

(3) Pogg. Ann., LV, 265.

(4) Ann. des Mines, XIX, 155.

			Oxygène.
Oxyde manganoux.	70,60	13,19	} 29,37
Gaz oxygène.	14,18	14,18	
Oxyde ferrique.	0,77	0,23	} 1,78
Baryte.	6,53	0,68	
Potasse.	4,03	0,69	
Magnésie.	1,03	0,41	
Silice.	0,60		
Eau.	1,67		
	<u>99,47</u>		

Il est évident que ce minéral est composé d'un mélange d'oxyde manganique et d'une combinaison de ce même oxyde avec de la potasse, de la baryte et de la magnésie; ce qui s'accorde assez exactement avec la formule :



Outre ces masses en rognons, on trouve encore des couches noires, sans éclat, à cassure compacte, qui ne tachent pas, mais qui donnent une poudre noire et dont la pesanteur spécifique est 4,24. Elles ont un aspect tout différent des premières, mais leur composition chimique est la même.

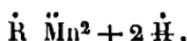
PSILOMELANE KUPFERMANGANERZ, COBALT TERREUX.—M. *Rammelsberg* (1) a examiné quelques minéraux qui appartiennent à une classe de combinaisons auxquelles on a peu prêté d'attention jusqu'à présent, et dans lesquelles l'oxyde manganique est l'élément électro-négatif :

Le *kupfermanganerz* de Kamsdorff a été analysé par M. *Bættger*, sous la direction de M. *Rammelsberg*. Il est composé de :

		Rapport de l'Oxygène.	
Oxyde manganique.	53,09		20,18
Oxyde manganoux.	3,00	1,12	} 3,52
Chaux.	2,25	0,63	
Baryte.	1,64	0,17	
Oxyde cobalteux.	0,49	0,10	
Magnésie.	0,69	0,27	
Potasse.	0,32	0,08	
Oxyde cuivrique.	14,67	2,95	
Eau	13,63		12,13

(1) Pogg. Ann., LIV, 525.

Ces nombres correspondent à la formule

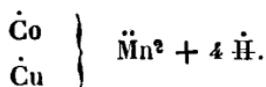


dans laquelle \dot{R} représente toutes les bases.

Le *cobalt terreux noir* de Kamsdorff est composé de :

		Rapport de l'oxygène.	
Oxyde manganeux.	40,03		8,98
Oxyde cobalteux.	19,43	4,14	} 5,01
Oxyde cuivrique.	4,33	0,87	
Oxyde ferrique.	4,36		
Baryte.	0,59		
Potasse.	0,37		
Oxygène.	9,47		
Eau.	21,24		18,88

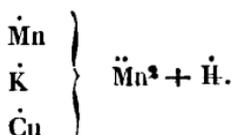
En retranchant l'oxyde ferrique avec la quantité d'eau nécessaire pour former $\ddot{Fe}^2 \dot{H}^3$, on arrive à la formule



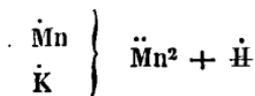
L'analyse du *psilomélane* de Horhausen, dans le comitat de Siegen, a conduit aux nombres suivants :

Oxyde manganeux.	91,564
Oxygène.	9,482
Potasse.	3,044
Oxyde cuivrique.	0,964
Oxyde ferrique.	1,428
Chaux.	0,382
Soude et magnésie.	0,321
Acide silicique.	0,533
Eau.	3,392

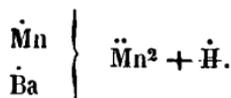
En faisant abstraction des éléments non essentiels, et calculant d'après la quantité d'oxygène combien il y a d'oxyde manganique et combien d'oxyde manganeux, on arrive à la formule



L'analyse du psilomélane du Fichtelgebirg, de *M. Fuchs*, donne le même résultat :



ainsi que celle de *M. Turner* du psilomélane du Schneeberg.



PECHBLENDE. — *M. Wähler* (1) et *M. Svanberg* (2) ont trouvé dans la pechblende du vanadium, substance qui n'y avait pas encore été découverte. Pour l'obtenir on n'a qu'à chauffer au rouge de la pechblende avec un peu de carbonate potassique et de salpêtre; en reprenant par l'eau on a une dissolution dans laquelle le sel ammoniac précipite de l'acide vanadique, sous forme de vanadate ammonique.

SILICATE MANGANIQUE. — *M. Schweitzer* (3) a analysé un silicate manganique de Tinzen, dans le canton des Grisons (Rapp. 1833, p. 157, Éd. S.). C'est une masse noire, compacte, dure, cassante, qui a un faible éclat métallique et dont la poudre est brune. L'acide chlorhydrique la décompose à l'aide de la chaleur avec dégagement de chlore, et laisse une gelée d'acide silicique.

L'analyse a donné :

Oxyde manganoux.	63,40
Oxygène.	7,93
Oxyde ferrique.	3,70
Carbone.	1,70
Acide silicique.	15,50
Eau.	2,75
	<hr/>
	100,00

Le manganèse existe dans ce minéral à l'état de $\ddot{\text{Mn}}$. Il paraît être un mélange de silicates calcique, ferrique et manganique avec de l'hydrate manganique.

SILICATE ZINCIQUE. — *M. Jacquot* (4) a examiné un minéral de Mancino près de Livourne. Il forme des masses fibreuses brillantes d'un brun chocolat, qui présentent deux sens de clivage qui font entre eux un angle de 92°; l'un d'eux est plus net et mieux déterminé que l'autre. Sa pesanteur spécifique est 3,040. L'acide chlorhydrique en décompose un peu

(1) Pogg. Ann., LIV, 600.

(2) Communication particulière.

(3) Journal für pr. Chemie, XXI, 278.

(4) Ann. des Mines, XIX, 703.

plus du tiers, et ce tiers renferme, outre de l'hydrate ferrique, de l'oxyde zincique et de l'acide silicique gélatineux, dans le rapport représenté par la formule $\dot{Z}n \ddot{S}i$.

CHABASIE. — M. *Durocher* (1) a analysé une chabasia des îles Féroë, qui a une composition extraordinaire. Elle a la forme ordinaire de ce minéral : un rhomboèdre obtus de $94^{\circ} 46'$ qui présente de temps en temps des cristaux hémitropes. Elle est composée de :

		Rapport de l'Oxygène.	
Acide silicique. . .	47,73	24,803	10
Alumine.	20,83	9,728	4
Chaux.	5,74	1,615	} 2,493 1
Potasse.	1,63	0,279	
Soude.	2,34	0,601	
Eau.	21,50	18,997	8

C	}	$S^2 + 4 A S^2 + 8 Aq.$
= N		
K		

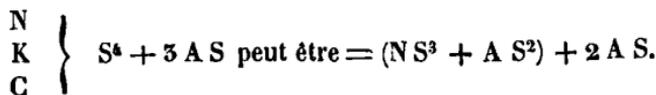
Ce minéral renferme par conséquent 1 A S² et 2 Aq de plus que la chabasia ordinaire.

DAVYNE. — M. *Breithaupt* (2), pour de bonnes raisons, à ce qu'il paraît, a essayé de prouver que le minéral décrit sous le nom de davyne par MM. *Monticelli* et *Covelli* (Rapp. 1827, p. 178, Éd. S), est le cancrinite de M. G. *Rose* (Rapp. 1839, p. 290, Éd. S., et 1841, p. 133, Éd. S.), et que les chimistes italiens en faisant l'analyse de leur minéral ont attribué l'acide carbonique qui s'y trouve à un mélange fortuit de chaux carbonatée.

HUMBOLDTILITE ET MONTICELLITE. — Il envisage également comme une chose décidée que le minéral qu'ils ont décrit à la même occasion sous le nom de humboldtilite est identique avec le sarcolithe du Vésuve. Le monticellite est un chrysolithe incolore, et la valencianite est une espèce de feldspath.

FELDSPATH. — M. G. *Rose* (3) a communiqué quelques analyses de feldspaths exécutées par de jeunes chimistes dans le laboratoire de M. H. *Rose*. Elles confirment toutes le fait, signalé par M. *Abich* (4), que dans tous les feldspaths la potasse est accompagnée de plus ou moins de soude. L'adulaire en renferme le moins, à peine $1 \frac{1}{2}$ p. 100.

Un minéral analogue à l'albite de Pisoje, près de Popayan, en Colombie, a conduit à la formule :



(1) Ann. des Mines, XIX, p. 585.

(2) Pogg. Ann., LII, 145.

(3) Ibid., LI, 465.

(4) Ibid., L, 125, 341

BABINGTONITE. — M. *Arppe* (1) a analysé la babingtonite d'Arendal, dans le laboratoire de M. *Scanberg*. Il renferme :

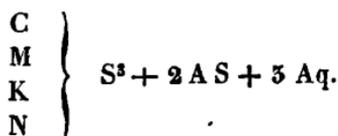
		Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique.	54,4		28,27
Chaux.	19,6	3,30	} 41,60
Magnésie.	2,2	0,83	
Oxyde ferreux.	21,3	4,83	
Oxyde manganoux.	1,8	0,40	
Alumine.	0,3	0,40	
Perte dans la calcination.	0,9		
	<hr/>		
	100,3		

En négligeant les faibles substitutions de magnésie et d'oxyde manganoux, on obtient la formule $C S^3 + F S^2$, qui serait celle de l'amphibole si une plus grande partie de l'oxyde ferreux était substituée par de la magnésie. M. *Children* a trouvé du titane dans ce minéral. M. *Arppe* avant l'analyse a extrait, au moyen de l'aimant, de petites parcelles de fer titané, et après cette opération il ne s'en est plus trouvé.

PHAKOLITHE. — M. *Anderson* (2) a analysé, dans le laboratoire de M. *Svanberg*, du phakolithe de Leypa, dans le Mittelgebirg, en Bohême. Il se présente en masse cristalline analogue à des gouttes incolores solidifiées, d'où lui vient son nom (de φακος, lentille). Il est composé de :

		Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique.	43,628	23,708	3
Alumine.	19,480	9,077	} 9,22 2
Oxyde ferrique.	0,431	0,144	
Chaux.	13,304	3,737	} 4,442 1
Magnésie.	0,143	0,033	
Potasse.	1,314	0,222	
Soude.	1,684	0,430	
Eau.	17,97	13,982	3?
	<hr/>		
	99,962		

ce qui correspond à la formule



GIGANTHOLITHE. — M. *Nordenskæld* (3) a décrit le gigantholithe avec plus d'exactitude et de soin que cela n'avait eu lieu auparavant. Les cris-

(1) Communication particulière.

(2) Communication particulière.

(3) Acta Soc. sc. Fenn., 1, 377.

taux sont des prismes à plusieurs pans, composés de lamelles de $\frac{1}{2}$ ligne à 3 lignes d'épaisseur, entre lesquelles se trouve une couche de chlorite. Jusqu'à présent on n'a pas trouvé un cristal isolé et entier. Ils présentent quelquefois des faces terminales, mais elles ne sont jamais complètes. Ils ont un sens de clivage perpendiculairement à l'axe du cristal. Le prisme paraît avoir douze pans et des angles alternants de 148° et 132° ; il appartient au système rhomboédrique, mais on n'a pas pu remonter au rhomboèdre primitif. Ce minéral raie le spath calcaire et est rayé par le spath fluor. Il est d'un gris verdâtre; sa pesanteur spécifique est 2,862 à 2,878; il est difficile à pulvériser et donne une poudre blanche. Il se décompose peu à peu dans l'air humide. On le rencontre dans du quartz à gros grains, dans deux localités, à Høeksaari et Kirkonnummi, dans la commune de Temmela en Finlande. Il a été analysé par M. *Komonen*, dont les résultats s'accordent avec ceux de M. le comte *Trolle Wachtmeister* (Rapp. 1839, p. 253, Éd. S), c'est-à-dire avec la formule $rS^2 + 2AS + 3Aq$; dans laquelle r comprend la potasse, la soude, la magnésie, l'oxyde ferreux et l'oxyde manganéux.

ORTHITE. — M. *Hermann* (1) a analysé et a donné la description d'un orthite de Miask, dans l'Oural, qui s'accorde, par ses caractères minéralogiques et sa composition chimique, avec les orthites de Fahlun; il en diffère seulement en ce que l'yttria y est remplacée par de la magnésie.

COULEUR BLEUE DU LAPIS-LAZULI. — M. *Elsner* (2) a fait quelques expériences sur la matière bleue colorante du lapis lazuli. Il résulte de ses expériences que la matière bleue colorante est un silicate sodique et aluminique qui contient, sous forme de combinaison chimique, un sulfure double de sodium et de fer; le fer y entre en quantité très-minime il est vrai, mais cependant suffisante pour produire la couleur. La matière colorante dans les outremers artificiels est quelquefois d'un beau bleu, d'autres fois d'un beau vert; ce dernier repasse à l'état du premier en prolongeant la calcination dans un vase ouvert; ce qu'il explique en disant que la couleur bleue exige le sodium à un degré de sulfuration supérieur, qui est engendré par l'oxydation d'une partie du soufre à l'état d'acide sulfurique, qui enlève de la soude au sulfure et le rend en proportion plus riche en soufre. C'est pour cette raison qu'il entre constamment de l'acide sulfurique dans l'outremer tant naturel qu'artificiel.

CHONDRODITE. — M. *Rammelsberg* (3) a examiné la chondrodite. Dans le Rapp. 1824, p. 171, Éd. S., j'ai mentionné la découverte de M. *Seybert*, qui avait trouvé du fluor dans ce minéral et qui représentait sa composition par la formule $Mg^2Fl + 3Mg^5Si$. Les analyses de M. *Rammelsberg*

(1) Journal für pr. Chemie, xxii, 273.

(2) Ibid., xxiv, 385.

(3) Pogg. Ann., liii, 103.

ne s'écartent pas beaucoup de celles de M. *Seybert*, mais elles déterminent la composition de ce minéral d'une manière plus vraisemblable. Voici les résultats de ses analyses :

	Chond. jaune de l'Amérique sept.	Ch. grise de Pargas.	Ch. jaune de Pargas.
Acide silicique.	33,06	33,19	33,10
Magnésie.	53,46	54,30	56,61
Oxyde ferreux.	5,63	6,73	2,33
Fluor.	7,60	9,69	8,69
	99,77	104,13	100,73

Ces analyses approchent de la formule $Mg \text{ Fl} + 2 Mg^3 \ddot{S}i$, autant qu'on peut l'attendre, quand il s'agit de deux éléments qui sont aussi difficiles à déterminer que le fluor et la magnésie. D'après cette formule l'analyse aurait dû donner 37,28 d'acide silicique, 58,40 de magnésie et d'oxyde ferreux, en supposant que ce dernier remplace la magnésie, et 7,53 de fluor.

D'après la formule $(Mg \text{ Fl} + Mg) + 2 Mg^3 \ddot{S}i$, il renfermerait 34,41 d'acide silicique, 61,39 de magnésie et d'oxyde ferreux et 6,97 de fluor. L'analyse donne un excès d'oxygène pour la magnésie séparée du fluor, qui monte à 3,23 p. 100 pour la première formule, et à 2,97 pour la seconde formule. Il est très-difficile de décider laquelle de ces deux formules est la plus exacte. Celle de M. *Seybert* qui suppose 5 atomes de silicate magnésique ne peut cependant pas être exacte, parce qu'elle n'admettrait pas même 5 p. 100 de fluor. M. *Rammelsberg* croit que la première est la plus probable; c'est aussi celle que M. de *Kobell* a admise avant lui.

FER TITANÉ. — M. *Rammelsberg* (1) a aussi analysé un fer titané qui se trouve dans le basalte à Unkel, près des bords du Rhin, et qu'il a appelé *schlackiges magneteisen*. Il est composé de :

	Rapport de l'oxygène.	
Oxyde ferreux.	39,16	8,91
Oxyde ferrique.	48,07	14,73
Acide titanique.	11,51	4,57

ce qui correspond assez bien à la formule $Fe^3 \ddot{T}i + Fe \ddot{F}e$; il y a par conséquent dans chaque membre 4 atomes d'oxygène sur 3 atomes de métal.

WOLFRAM. — M. *Wöhler* (2) a donné une nouvelle preuve que le wolfram ne renferme pas de l'acide tungstique, mais de l'oxyde tungstique,

(1) Pogg. Ann., LIII, 129.

(2) Ann. der Chem. u. Pharm., XXXIX, 253.

et a confirmé ainsi la découverte de M. le comte *Schaffgotsch*. Quand on fait passer du chlore sur le minéral chauffé fortement, on obtient, outre du chlorure ferrique et manganeux, du tungstate de chlorure tungstique, qui sublime et qui ne pourrait pas se former si le minéral renfermait de l'acide tungstique, sur lequel le chlore est sans action.

HUMBOLDTITE.—Dans le Rapport 1840, p. 133, j'ai rendu compte d'une analyse de la humboldtite, de M. *Rammelsberg*, d'après laquelle

il exprime sa composition par la formule $2 \text{Fe} \ddot{\text{C}} + 3 \text{H}$, ou bien par $\text{Fe} \ddot{\text{C}} + \text{Fe} \ddot{\text{C}}^2 + 3 \text{H}$. Cette incertitude a engagé M. *Rammelsberg* (1) à en faire une nouvelle analyse pour s'assurer de la présence de l'oxyde ferrique. Il trouva qu'une dissolution de ce minéral dans l'acide chlorhydrique produit un précipité, qui tire au bleu, par le cyanure ferroso-potassique, et qu'en faisant digérer cette dissolution avec de l'oxyde argentinique il se forme une quantité de chlorure argentinique correspondant à 2,98 p. 100 d'oxyde ferrique; cependant cette quantité d'oxyde ferrique est trop minime et trop insignifiante pour pouvoir être comparée avec la quantité d'oxyde ferrique que la formule exige. De plus, une dissolution d'humboldtite dans l'acide chlorhydrique saturé d'hydrogène sulfuré, ne dépose pas trace de soufre, même sous l'influence de la chaleur; ce qui nécessairement devrait arriver s'il s'y trouvait de l'oxyde ferrique.

C'est donc la formule $2 \text{Fe} \ddot{\text{C}} + 3 \text{H}$ qui est la véritable formule.

BISMUTH CARBONATÉ.—M. *Breithaupt* (2) a décrit un bismuth carbonaté de la mine de fer Arme-Hülfe à Ullersreuth près de Hirschberg, dans la principauté de Reuss, où il se trouve dans un hydrate ferrique compacte; il est accompagné en général de bismuth natif, de sulfure bismuthique, de pyrite de cuivre, etc., etc. Il forme tantôt des pseudocristaux aciculaires, tantôt il est compacte. Il est jaune ou verdâtre; sa poudre est incolore, ou gris-verdâtre quand l'échantillon est verdâtre; il est opaque, mais sur les bords il est transparent. Il a un faible éclat vitreux; sa cassure est conchoïde et quelquefois terreuse. Sa dureté est entre 3 et 3 1/2; il est très-cassant. Sa pesanteur spécifique est environ 7,0. Outre le carbonate bismuthique il renferme un peu de sous-sulfate bismuthique et un peu d'hydrate ferrique qui y est mêlé accidentellement.

ALUMINE PHOSPHATÉE.—M. *Berthier* (3) a donné la description d'une combinaison d'acide phosphorique, d'alumine et d'oxyde plombique qui forme des stalactites dans des endroits précédemment exploités de la mine de Rosières, aux environs de Carmeaux, en France. Ces stalactites ont par conséquent une origine moderne. Ils sont jaune d'ocre intérieur-

(1) Pogg. Ann., LIII, 633.

(2) Ibid., p. 627.

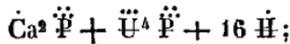
(3) Ann. des Mines, XIX, 669.

rement et leur cassure est mate et grenue. Il s'est déposé à leur surface une couche de sous-arséniatc cuivrique. L'analyse a produit :

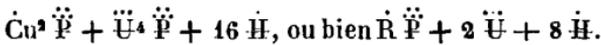
Alumine	25,0
Oxyde plombique	10,0
Oxyde cuivrique	3,0
Acide phosphorique avec trace d'acide arsénique. .	25,5
Eau et matières organiques	58,0
	<hr/>
	99,5

Ce minéral est par conséquent un mélange de $\ddot{\text{Al}}^4 \ddot{\text{P}}^3$ et de $\ddot{\text{Pb}}^2 \ddot{\text{P}}^3$ combiné avec de l'eau.

URANITE. — Le changement qui s'est opéré dans nos idées sur la composition de l'oxyde uranique a nécessité une révision des formules des deux uranites, qui en sont devenues plus simples. L'uranite jaune est :



et l'uranite vert est :



La première formule est cependant la plus probable.

ITTRIA PHOSPHATÉE. — M. *Sims* (1) a trouvé dans la mine de cobalt de Hvena en Suède, telle qu'il l'a obtenue dans le commerce, $\frac{1}{10}$ p. 0|0 de grains cristallins jaunâtres qui sont du phosphate yttrique.

SALPÊTRE DU PÉROU. — M. *Hayes* (2) a examiné le nitrate sodique natif qu'on trouve à Taracapa, dans le Pérou. C'est une masse grenue, tantôt à petits grains, tantôt à gros grains; elle est quelquefois d'un blanc de neige, d'autres fois grisâtre ou même brune-rougeâtre. Sa pesanteur spécifique est de 2,90. Son odeur rappelle le chlorure iodique. Elle est composée de :

Nitrate sodique.	64,98
Sulfate sodique.	3,00
Chlorure sodique.	28,69
Iodure sodique.	0,63
Coquilles et marnes	2,60
	<hr/>
	99,90

Quelquefois elle renferme un mélange de gypse, de salpêtre, d'iode potassique, d'iode magnésique et de chlorure magnésique.

SOUS-SULFATE CUIVRIQUE. — M. *Berthier* (3) a analysé un minerai de

(1) L. and E. Phil. Mag., xviii, 519.

(2) Ann. des Mines, xix, 618.

(3) Ibid., 698.

fer qu'on importe comme lest en France, de Valparaiso, où on le trouve dans les environs. Il renferme beaucoup de cuivre, et sous plusieurs formes, telles que natif, à l'état d'oxyde cuivreux (c'est cette forme qui est la plus abondante), à l'état de sous-sulfate, de pyrite, de pyrite irisée, de cuivre gris, de silicate cuivrique, etc., etc.

On trouve sur le cuivre natif une croûte épaisse d'un minéral vert-pomme à cassure terreuse. D'après l'analyse de M. *Berthier*, ce minéral est composé de :

Oxyde cuivrique.	39,8	}	$\text{Cu}^4 \ddot{\text{Si}} + 4 \text{H} = 58,4$
Acide sulfurique.	10,1		
Eau.	8,5		
Oxyde cuivrique.	7,0	}	$\text{Cu}^3 \ddot{\text{Si}} + 12 \text{H} = 20,6$
Acide silicique.	7,1		
Eau.	6,5		
Oxyde ferrique.	1,5	}	= 20,0
Gangue.	18,5		
	99,0		

MINÉRAUX D'ORIGINE ORGANIQUE. FICHELITE. — M. *Bromeis* (1) a décrit et analysé une espèce de suif de montagne qu'on trouve dans des troncs de pins dans une tourbière desséchée du Fichtelgebirg, d'où lui vient son nom de *fichtelite*. Le bois en est pénétré, et dans quelques endroits il s'est déposé en forme de lamelles nacrées, composées d'aiguilles prismatiques plates. Il est sans odeur ni saveur. Il nage sur l'eau et tombe au fond de l'alcool. Il fond à 46° et se prend par le refroidissement en masse cristalline dendritique. On peut le distiller à une température supérieure. Il est peu soluble dans l'alcool et bien soluble dans l'éther, qui l'extrait rapidement du bois. Il est composé de 89,3 de carbone et de 10,7 d'hydrogène = C⁴ H⁶. On a toute raison de supposer que c'est un mélange des résines décrites sous les noms de tychorétine et de phyllorétine par M. *Forchhammer* (Journ. für pract. Chemie, XX, 459.).

HARTITE. — M. *Haidinger* (2) a décrit un suif de montagne analogue au précédent. On le trouve dans une mine de lignite à Oberhardt près de Gloggingtz en Autriche. On lui a donné le nom de *hartite* d'après la localité. Il est renfermé, soit dans des troncs d'arbres bitumineux, soit dans des cavités d'arbres pétrifiés et convertis en quartz, où il forme des lames cristallines souvent assez grandes, incolores, inodores et insipides. Ces lames semblent présenter la forme d'un rhomboèdre. Sa pesanteur spécifique est 1,046; il fond à + 74°. Les deux derniers caractères

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 364.

(2) Pogg. Ann., liv, 261.

tères que nous venons de rapporter prouvent que ce minéral ne peut pas être de la même espèce que le précédent.

GUANO.— M. *Wähler* (1) a publié une analyse du guano. Le véritable nom de cette matière est huanu, qui signifie fumier. Elle recouvre plusieurs îles de la mer du Sud près de la côte de l'Amérique méridionale, où elle y forme des couches d'une puissance extrême, et où les indigènes vont la chercher pour fumer la terre. La quantité de cette matière qui recouvre ces îles est tellement considérable, qu'on ne conçoit pas comment des masses semblables, qui d'après leurs éléments sont évidemment des excréments d'oiseaux, ont pu être déposées en pareille épaisseur, surtout parce que d'autres îles qui paraissent très-fréquentées par des oiseaux de mer ne se recouvrent point de cette façon.

Voici le résultat de l'analyse :

Urate ammonique.	9,0
Oxalate ammonique.	10,6
Oxalate calcique.	7,0
Phosphate ammonique.	6,0
Phosphate magnésico-ammonique	2,6
Sulfate potassique.	5,3
Sulfate sodique	5,8
Sel ammoniac.	4,2
Phosphate calcique	14,5
Argile et sable.	4,7
Matières organiques indéterminées, solubles dans l'eau, et qui renferment une petite quantité d'un sel de fer soluble	12,0
Idem, insolubles dans l'eau	50,3
	100,0

PIERRES MÉTÉORIQUES. — Une pierre météorique (2) qui est tombée le 12 mars 1841, à 4 heures 1/2 du soir, dans l'arrondissement de Grüneberg en Silésie, pesait 56 onces 1/2. Elle n'a pas encore été analysée. Il paraît qu'elle appartient à la même catégorie de pierres météoriques que celles de Stannern. On prétend également qu'un globe lumineux est tombé le 25 février sur le toit d'une maison, dans l'arrondissement de Chanteloup en France, que la maison a pris feu immédiatement, et a brûlé ainsi que les deux maisons adjacentes, malgré les efforts qu'on a faits pour éteindre le feu. On n'a point dit si l'on a cherché ou trouvé une pierre météorique dans les cendres (Pogg. Ann., LIII, 221.).

Une autre pierre météorique tomba le 12 juin de la même année entre

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 285.

(2) Pogg. Ann., LIII, 172.

4 et 2 heures du soir aux environs de Château-Renard (1); elle éclata en plusieurs morceaux, qui réunis pesaient 30 kilogrammes. Son poids spécifique est de 5,56. Elle appartient à l'espèce ordinaire des pierres météoriques. M. *Dufrénoy* l'a analysée et l'a trouvée composée de :

Niccolure de fer.	9,82		
Minéral insoluble.	57,54		
Silice.	18,19	Oxygène 9,42	} S.
Magnésie.	9,92	3,84 = M	
Oxyde ferreux.	22,86	6,30 = F	
Soufre.	0,53		
Fer, de la pyrite.	0,08		
Potasse.	0,02		
	<hr/>		
	98,88		

L'analyse de la partie insoluble a donné :

Acide silicique.	51,77	Oxygène 26,92	
Alumine.	40,22	4,77	} S ² + AS.
Oxyde ferreux.	17,51	3,98 = 2 M	
Magnésie.	18,53	7,09 = F	
Chaux.	0,47		
Potasse.	0,68		
Soude.	2,30		
	<hr/>		
	101,27		

Le niccolure de fer, qui renferme une très-forte proportion de nickel, a donné :

Fer.	81,51
Nickel	12,54
Silice	5,57
Magnésie	1,03
Oxyde ferreux	1,71

Cette pierre est donc composée de :

Niccolure de fer.	9,23
Olivine.	51,62
Minéral insoluble	38,17
Pyrite de fer.	0,67
	<hr/>
	99,71

On a aussi compté au nombre des chutes de pierres météoriques une bourrasque de pluie qui entraîna une grande quantité de mine de fer

(1) Pogg. Ann , LIII, 411.

limoneuse, et qui tomba le 10 août 1841, à Iwan, dans le comitat d'Oldenbourg en Hongrie. La grandeur des morceaux de cette mine de fer variait entre celle d'une graine de chanvre et celle d'une noisette. M. *Ehrenberg* (1) à l'aide du microscope y a découvert des débris organiques, et M. *Rumler* (2) a trouvé que leur composition est exactement la même que celle de l'échantillon analysé par M. *L. Svanberg* (Rapp. 1839, p. 309, Ed. S.), avec la différence qu'ils renferment un peu de carbonate calcique. Il est par conséquent évident que, si cette mine de fer ne se trouvait pas à cette place auparavant, où elle aurait été lavée et rendue visible par la pluie, elle a été enlevée par une trombe à un endroit où se trouvait de la mine de fer limoneuse recouverte d'eau, et qu'elle est tombée là où la trombe a cessé.

EAU DE LA MER DU NORD. — M. *Clemm* (3) a analysé l'eau de la mer du Nord. Voici les sels qu'elle contient sur 1000 parties, en les calculant à l'état anhydre :

Chlorure sodique.	24,84
Chlorure magnésique	2,42
Sulfate magnésique.	2,06
Chlorure potassique	1,33
Sulfate calcique.	1,20
	<hr/>
	31,87

Elle renferme en outre des traces de carbonate calcique, de carbonate magnésique, de carbonate ferreux, de carbonate manganéux, de phosphate magnésique, une combinaison bromée, une combinaison iodée, de l'acide silicique, des matières organiques, de l'acide carbonique libre et peut-être de l'ammoniaque. L'eau qui a été analysée a été prise sur la côte de l'Angleterre. Une autre analyse de l'eau de la mer du Nord, faite par M. *Sollmann*, sur de l'eau prise aux bains de Norderney, s'accorde exactement avec celle que nous venons de rapporter, de sorte qu'on peut en conclure que l'eau de la mer du Nord a partout la même composition.

Il y a une remarque à faire relativement au groupement des éléments, qui n'est pas correct. Le chlorure potassique et le sulfate magnésique ne peuvent pas exister ensemble dans le même liquide ; M. *Marcet* a montré, il y a long-temps, que l'eau de la mer du Nord renferme un sel double de sulfate potassique et de sulfate magnésique.

(1) Pogg. Ann., LIV, 284.

(2) Ibid., p. 279.

(3) Ann. der Chemie und Pharm., xxxvii, 111.



CHIMIE ORGANIQUE.

QUELLE EST L'ORIGINE DES MATIÈRES INORGANIQUES DANS LES VÉGÉTAUX ET DANS LES ANIMAUX. — Dans le Rapport précédent, p. 93, j'ai mentionné les idées de M. *Liebig* sur la nutrition des végétaux, d'après lesquelles le règne végétal ne retire les matières fondamentales des végétaux que de l'eau, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide nitrique; et que les engrais qu'on introduit dans la terre ne concourent à la nutrition des végétaux qu'en ce qu'ils produisent lesdites substances, les seules que les plantes puissent assimiler pour en former les éléments organiques qui les constituent. Une des causes qui ont motivé cette opinion est le fait que nous savons depuis long-temps, que les plantes absorbent du carbone de l'air en décomposant l'acide carbonique. Il nous manque encore des expériences décisives pour nous apprendre la manière dont l'ammoniaque contribue à la formation des éléments nitrogénés; jusqu'à présent nous n'avons qu'une hypothèse, qui attend d'être confirmée par l'expérience. Quant à admettre que l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque (même avec l'acide nitrique) soient les seules matières premières qui servent au développement des végétaux, nous possédons trop d'expériences générales sur l'agriculture qui sont contraires à cette opinion, pour la croire probable. Ces idées ont, du reste, été adoptées dans toute leur étendue par M. *Dumas*, qui les a communiquées, dans une leçon sur le rôle que joue l'air atmosphérique dans la nature et sur l'action qu'il exerce sur tous les êtres organisés (1). Elles ont été développées avec beaucoup de génie et d'inspiration, et avec ce ton particulier à M. *Dumas*, qui influe plus sur ceux qui sont moins familiers avec le sujet, par l'étonnement que produit l'assurance de la déclamation, que sur un connaisseur qui a peut-être quelques doutes et qui exige des preuves solides pour être convaincu. C'est aussi le moyen le plus efficace pour populariser des résultats scientifiques prématurés. Mais ces idées n'appartiennent plus à M. *Liebig* maintenant; M. *Dumas* dit: « Elles appartiennent à notre école, » c'est-à-dire celle de M. *Dumas*, « dont l'esprit est venu s'exercer sur ce terrain nouveau. » (!)

(1) Revue scientifique et industrielle, par *Quesneville*, août-sept. 1841, p. 288.

Qu'il me soit permis de reproduire un exemple de la manière dont il procède pour arriver à son but, et à laquelle il a recours par trop souvent :

« Si l'on fait germer du blé, de l'orge, il se produit beaucoup de chaleur ; l'amidon de ces graines se change d'abord en gomme, puis en sucre, qui disparaissent à leur tour en produisant de l'acide carbonique et de l'eau. La floraison et la fécondation sont toujours accompagnées de chaleur ; et quand elles sont accomplies, dans la canne à sucre et dans la betterave, par exemple, le sucre accumulé dans la tige a disparu en entier. Le sucre ou l'amidon sont donc les matières premières au moyen desquelles les plantes développent, au besoin, la chaleur nécessaire à l'accomplissement de quelques-unes de leurs fonctions. Et si nous remarquons avec quel instinct les animaux, les hommes eux-mêmes, vont précisément choisir pour leur nourriture ces parties du végétal, où celui-ci avait accumulé le sucre et l'amidon qui lui servent à développer de la chaleur ; ne devient-il pas probable que, dans l'économie animale, le sucre et l'amidon sont aussi destinés à jouer le même rôle, c'est-à-dire à se brûler pour développer la chaleur qui accompagne le phénomène de la respiration ? »

L'orateur paraît dans cet instant, car ce ne peut être qu'une spéculation pensée et publiée dans le même instant, avoir oublié que les carnivores conservent leur chaleur sans sucre ni amidon, et la foule d'expériences physiologiques qui prouvent que la production de la chaleur chez les animaux ne dépend de la respiration que comme une fonction indispensable pour la continuation de la vie, sans être en liaison immédiate avec elle !

ENGRAIS. — MM. *Boussingault* et *Payen* (1) ont publié un ouvrage détaillé sur les engrais, dans lequel ils se sont proposés d'en déterminer la valeur relative par l'analyse chimique. Ils partent du principe que la valeur relative des engrais pour l'agriculture est en rapport direct de la quantité de nitrogène qu'ils contiennent. Les engrais, disent-ils, ont d'autant plus de valeur, qu'ils renferment une plus grande proportion d'éléments nitrogénés, et que leur nature est telle que la décomposition qu'ils éprouvent s'opère graduellement, avec les besoins de la récolte, par les produits solubles qui se forment. Ils ont examiné sous ce point de vue 93 matières différentes, dont plusieurs sont employées partout, et dont quelques-unes se trouvent dans certaines parties de la France et y sont employées. Cet ouvrage se termine par deux tableaux dont l'un renferme les résultats analytiques quant à ce qui concerne le nitrogène, et dont l'autre permet à l'agriculteur de juger combien il doit employer d'un certain engrais pour remplacer une quantité donnée de fumier. Les

(1) Ann. de Chim. et de Phys., III, 65.

résultats donnent trop de détails sur l'agriculture pour pouvoir les énumérer ici. Je me bornerai à indiquer que, tout en admettant l'influence de l'ammoniaque et de ses sels comme faisant partie de l'engrais, ces messieurs ne croient point que ce soient les seules matières nitrogénées que les plantes absorbent.

ASSOLEMENT. — *M. Boussingault* (1) a publié un mémoire sur l'assolement des terres, qui est excellent selon mon opinion, et dont je citerai quelques idées, quoique ce sujet soit entièrement du ressort de l'agronomie pratique.

Quant à ce qui regarde les éléments nutritifs des végétaux, il critique aussi bien les anciens agronomes, qui supposent que les végétaux tirent toute leur nourriture de la terre, que les agronomes modernes, qui admettent que l'air seul fournit la nourriture nécessaire. Les végétaux prennent dans l'air bien plus que les premiers ne le supposent, et ils y prennent aussi une quantité de matières organiques bien supérieure à celle qu'admettent les seconds, sans compter parmi ces matières les substances purement inorganiques qui constituent les cendres après la combustion. Quant à l'avantage qu'on retire de l'assolement des terres, il croit qu'il n'a d'autre résultat que de détruire la mauvaise herbe, ce qui souvent est bien nécessaire. Un terrain qu'on cultive convenablement et qu'on pourvoit d'engrais peut donner, sans interruption, une récolte aussi bonne que possible, si toutefois il est susceptible de produire une récolte. L'effet de l'assolement ne dépend pas de la circonstance que les racines des végétaux sécrètent dans la terre des sucs qui leur sont nuisibles. Il a répété les mêmes expériences que *M. Braconnot* (Rapport 1840, p. 138), et n'a pas trouvé trace d'excrétions après avoir retiré les plantes du sable où elles avaient crû. Les plantes que *M. Macaire Prinsep* faisait croître dans l'eau étaient dans un état contraire à la nature et maladif. Du reste, en beaucoup d'endroits l'on cultive dans le même champ, d'année en année, des pommes de terre, du froment et de l'avoine, en obtenant constamment des récoltes abondantes et égales, pourvu qu'on ajoute une quantité convenable d'engrais. L'usage de l'assolement des terrains doit donc avoir une autre cause, qui consiste à alterner entre des récoltes qui se bornent à épuiser la nourriture de la terre, telles que les graminées, et celles qui tirent une grande partie de leur nourriture de l'air, telles que les légumineuses; d'où il résulte que le résidu qu'on enterre par le labourage est par lui-même un bon engrais. Dans les expériences sur l'assolement qu'il fait à Bechelbronn, il fauche le trèfle deux fois dans l'été; et quand il a repoussé, il laboure.

Pour pouvoir baser ses plans d'assolement sur une connaissance exacte de ce que la terre reçoit par les engrais et de ce qu'elle perd par les

(1) Ann. de Ch. et de Phys., I, p. 208.

récoltes, il a analysé séparément l'un et l'autre. Je vais exposer dans un tableau le résultat de ses analyses sur les produits que donne la récolte. Ces résultats sont d'un haut intérêt, en ce qu'ils fournissent l'occasion de comparer les éléments élémentaires des productions de la terre.

NOMS.	100 PARTIES ANHYDRES renferment					100 P. FRAICHES contiennent	
	C.	H.	O.	N.	Cendre.	Masse sèche.	Eau.
Froment.....	46.1	5.8	43.4	2.3	2.4	85.5	14.5
Seigle.....	46.2	5.6	44.2	1.7	2.3	83.4	16.6
Avoine.....	50.7	6.4	36.7	2.2	4.0	79.2	20.8
Paille de froment....	48.4	5.3	38.9	0.4	7.0	74.0	26.0
Paille de seigle.....	49.9	5.6	40.6	0.3	3.6	81.3	18.7
Paille d'avoine.....	50.1	5.4	39.0	0.4	5.1	71.3	28.7
Betteraves.....	42.8	5.8	43.4	1.7	6.3	12.2	87.8
Navets.....	42.9	5.5	42.3	1.7	7.6	7.5	92.5
Topinambours.....	43.3	5.8	43.3	1.6	6.0	20.8	79.2
Pois.....	46.5	6.2	40.0	4.2	3.1	91.4	8.6
Paille de pois.....	45.8	5.0	35.6	2.3	11.3	88.2	11.8
Pommes de terre....	44.0	5.8	44.7	1.5	4.0	24.1	75.9
Trèfle rouge (le foin)..	47.4	5.0	37.8	2.1	7.7	79.0	21.0
Tige de topinambours..	45.7	5.4	45.7	0.4	2.8	87.1	12.9

DÉGAGEMENT D'OXYGÈNE DANS DE L'EAU STAGNANTE RECOUVERTE DE CONFERVES. — M. *Morren* (1) a fait une série de recherches sur la quantité d'oxygène contenue dans de l'eau stagnante qui devient verte par les corps verts organisés qu'elle tient en suspension. Ces eaux, par suite des matières organisées qu'elles contiennent, renferment constamment $\frac{4}{10}$ ou $\frac{4}{20}$ de leur volume de gaz acide carbonique, qui se transforme en oxygène, quand le soleil se lève, par l'influence de ces matières vertes. Il a trouvé que la quantité d'oxygène de l'eau, qui est en général de 5 p. 100 du volume de l'eau, monte à cette occasion à 4, 5 et même 6 p. 100, et que l'oxygène s'échappe continuellement de l'eau quand celle-ci est en contact avec l'air, et que la quantité d'acide carbonique diminue proportionnellement. La quantité de nitrogène que l'eau renferme n'est pas altérée. Il croit avoir remarqué dans ses expériences que ce ne sont pas des conferves qui produisent le gaz oxygène, mais un animal vert, l'*Enchelis monadina virescens subsphærica* (Bory de St-Vincent).

M. *Aimé* (2) a fait des essais analogues sur des algues dans l'eau de mer, et a trouvé que lorsque ces algues sont exposées aux rayons du soleil dans une eau tranquille, elles se recouvrent d'une telle quantité

(1) Ann. de Ch. et de Phys., 1, 456.

(2) Ibid., II, 535.

de petites bulles de gaz, qu'on peut les recueillir pour examiner le gaz. Le matin avant le lever du soleil, s'il y a des bulles, elles ont la même composition que l'air atmosphérique; ce n'est que lorsque les rayons du soleil pénètrent dans l'eau qu'elles commencent à se dégager vivement, et dans ce gaz il a trouvé jusqu'à 53 p. 100 d'oxygène en volume. L'air renfermé dans des vésicules dans l'intérieur des feuilles, renferme moins d'oxygène pendant la nuit que l'air atmosphérique, 47 p. 100; mais quand le soleil y pénètre, elles grossissent, et la quantité d'oxygène monte à 56 p. 100.

HUMINE ET ACIDE HUMIQUE DANS DES VÉGÉTAUX VIVANTS. — M. *Lucas* (1) a essayé de prouver que les plantes vivantes peuvent renfermer de l'humine et de l'acide humique, et que la matière noire du blé atteint de la nielle contient de l'humine et de l'acide humique. Il a traité la poussière noire d'abord avec de l'éther, qui en a retiré de la graisse; puis avec de l'ammoniaque, qui en a retiré de l'acide humique; et le reste, macéré pendant vingt-quatre jours dans une lessive de potasse froide, s'est dissous en produisant un liquide noir dans lequel les acides précipitaient de l'acide humique. Il n'a cependant pas analysé les substances qu'il a obtenues. Toutes les substances noires solubles dans les alcalis, et que les acides précipitent, ne sont pas de l'acide humique. Le nombre de ces substances est considérable; et pour pouvoir dire avec certitude si une matière de ce genre est de l'acide humique ou non, il faut l'analyser soigneusement et avec jugement.

ACIDES ORGANIQUES, FORME CRISTALLINE DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES. — M. *Wackenroder* (2) a attiré l'attention sur l'indifférence qui règne en général dans les livres de chimie relativement à la détermination exacte de la forme des corps cristallisés. Cette observation est parfaitement exacte, mais il ne peut pas en être autrement. La cristallographie est encore dans le travail du développement qu'on doit principalement aux recherches des minéralogistes. Les cristaux produits par l'art ont fait rarement l'objet d'études approfondies; et si quelques-uns ont été déterminés avec exactitude, ils sont en si petit nombre en comparaison de ceux qui ne l'ont pas été, qu'il faut encore les compter parmi les exceptions. L'étude de la cristallographie a été malheureusement envisagée jusqu'à présent comme faisant exclusivement partie de la minéralogie; de sorte que la plupart des personnes qui lisent un ouvrage de chimie, et qui préalablement ne sont pas familiers avec la minéralogie, ne comprennent pas la description d'un cristal, qui est souvent très-longue si elle est complète. La description seule des formes des corps cristallisés et des formes secondaires les plus ordinaires, suffirait

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 90.

(2) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 202.

pour remplir quelques volumes. On préfère par conséquent éviter un accessoire aussi étendu, tant que le lecteur ne sait pas en reconnaître l'utilité. En outre, comme les cristallographes emploient des terminologies et des signes différents, on reconnaît facilement que le moment n'est pas encore venu d'introduire dans les ouvrages de chimie des descriptions exactes des cristaux. Pour le présent ce serait un grand avantage acquis à la science si un cristallographe publiait un ouvrage qui comprît les formes de tous les corps cristallisés connus, auxquels on pût renvoyer dans les ouvrages de chimie. J'ai toujours l'espérance que M. *Mitscherlich* achèvera les travaux remarquables qu'il a faits sur ce sujet, et que leur publication détaillée aura une heureuse influence sur ceux qui cultivent la chimie.

Revenons à la recherche de M. *Wackenroder*. Il a passé en revue les formes cristallines de 14 acides végétaux non nitrogenés, et a montré les différences qui existent à cet égard dans les différents ouvrages de chimie; ce qui prouve le peu d'attention qu'on prête à ce sujet. Je me bornerai ici à indiquer la forme fondamentale.

Acide oxalique, prisme rhomboédrique oblique.

Acide benzoïque, prisme rhomboédrique droit.

Acide cinnamique, prisme rectangulaire droit.

Acide succinique, id.

Acide pyrotartrique, probablement aussi id.

Acide méconique, prisme rhomboédrique droit.

Acide malique, probablement prisme rhomboédrique, l'espèce est incertaine.

Acide quinique, prisme rhomboédrique oblique.

Acide citrique, prisme rhomboédrique droit.

Acide uvique, prisme rhomboédrique oblique.

Acide tartrique, id.

Acide mucique, prisme rhomboédrique oblique.

Acide gallique, prisme rhomboédrique droit.

Acide catéchucique probablement prisme rhomboédrique; l'espèce est indéterminée.

ACIDE PSEUDOACÉTIQUE. — M. *Nællner* (1) a découvert un nouvel acide qui a une grande analogie avec l'acide acétique, mais qui présente en même temps des différences si tranchées avec ce dernier, qu'il l'a considéré comme un acide particulier, qu'il a appelé *acide pseudoacétique*.

Voici la manière dont on le prépare. On sature avec de l'hydrate calcique l'eau-mère du tartre, ou bien du tartre cru, qui renferme encore environ 20 p. 100 de matières fermentescibles. Il se forme du tartrate potassique soluble, qu'on fait bouillir avec du gypse; on obtient ainsi

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 299.

du sulfate potassique dans la liqueur, qu'on enlève par des lavages ; après quoi l'on abandonne le tartrate calcique à la fermentation spontanée pendant quelques jours d'été bien chauds. Il se dégage beaucoup d'acide carbonique. On ajoute vers la fin de l'opération de l'acide sulfurique, qui dégage une nouvelle quantité d'acide carbonique (du carbonate calcique nouvellement formé), et l'on soumet le liquide acide à la distillation, qui fournit dans le récipient le nouvel acide étendu d'eau.

Le tartre cru, sans chaux, lui a fourni par la même opération de l'acide acétique ordinaire ; d'où il conclut que la chaux exerce une influence prédisposante en faveur de la formation de ce nouvel acide.

On sature le produit de la distillation par du carbonate plombique ; on évapore le sel plombique jusqu'à la cristallisation ; on dépouille les cristaux de l'eau de cristallisation, et l'on soumet le sel anhydre avec de l'acide sulfurique à la distillation, ce qui fournit l'acide concentré. A cet état il ressemble parfaitement à l'acide acétique concentré, tant par l'aspect que par l'odeur ; mais quand on l'étend d'eau, l'odeur d'acide acétique disparaît, et elle est remplacée par une odeur très-désagréable qui a quelque ressemblance avec celle de la sueur humaine, de la colle d'amidon aigrie, ou du fromage suisse, et qui persiste long-temps sur les doigts ou sur les autres corps qui ont été en contact avec l'acide.

Plusieurs sels de cet acide ressemblent tellement aux mêmes sels avec l'acide acétique ordinaire, qu'il est impossible de les distinguer les uns des autres ; mais les sels sodique, magnésique et plombique en diffèrent de manière à donner des caractères bien déterminés pour les distinguer. Il suppose en outre que la capacité de saturation du nouvel acide est plus faible que celle de l'acide acétique. Presque tous ces sels ont la propriété, lorsqu'on les jette dans l'eau, d'entrer dans un mouvement de rotation analogue à celui que présente le camphre dans les mêmes circonstances ; ce mouvement ne se montre pas dans les sels plombique et barytique, quand une partie de la base est carbonatée ou sulfatée.

Le sel plombique neutre cristallise en masses analogues à des choux-fleurs et qui ressemblent à celles qu'on obtient souvent dans la préparation du sel de saturne, au moyen de vinaigre de bois. Sous l'influence de la chaleur, il fond, perd de l'acide, devient basique et déliquescent dans l'air très-humide.

On obtient le sel basique en faisant bouillir la dissolution du sel neutre avec un excès d'oxyde plombique. Si l'on met la dissolution de ce sel dans un endroit où l'air ne se renouvelle pas, à une température qui ne dépasse pas $+ 5^{\circ}$, elle commence au bout de quinze jours à déposer des cristaux, et continue ainsi pendant une semaine. Les cristaux sont des octaèdres limpides qui ressemblent à s'y méprendre à des cristaux d'alun. Ces cristaux ne peuvent pas exister à une température supérieure à $+ 13^{\circ}$ ou 16° ; mais au-dessous on peut les conserver dans

des vases fermés. Dès qu'on les chauffe ils deviennent opaques et se réduisent en un liquide et un sel pulvérulent. Quand cette transformation s'opère sur la main on éprouve une forte sensation de froid. Ils s'effleurissent dans un air sec et très-froid, et perdent au delà de 42 p. 100 d'eau de cristallisation. Quand on expose ces cristaux à une chaleur de 50° à 60°, une partie du sel qui s'était séparée se redissout et cristallise de nouveau à la température ordinaire de l'air, mais après une semaine seulement, en tables qui renferment moins d'eau de cristallisation et qui se laissent mieux conserver.

Si l'on a trop évaporé la dissolution de ce sel à l'aide de l'ébullition, avant de l'exposer au froid pour la faire cristalliser, on obtient au bout de douze à vingt-quatre heures une masse mamelonnée, qui, séparée de l'eau-mère par la décantation et placée dans un air chaud, se désagrège par une foule de petites fentes qui se produisent avec le bruit d'étincelles électriques.

Lorsqu'on mélange sa dissolution très-étendue et bouillante avec un peu d'ammoniaque caustique, il se dépose par le refroidissement un sel encore plus basique, en petits cristaux presque microscopiques.

Quand ce sel basique renferme une très-petite quantité d'oxyde ferrique (au plus 1 p. 100), il cristallise avec une couleur rouge rubis. Quand on chauffe la dissolution, l'oxyde ferrique se précipite et la dissolution devient incolore; mais si on laisse l'oxyde dans le liquide à un endroit froid, il se dissout de nouveau, et la dissolution produit des cristaux rouges.

Le *sel argentique* est peu soluble et ressemble tout à fait à l'acétate argentique. Il devient rapidement noir à la lumière. Il se compose de 61,5 d'oxyde argentique et 38,7 d'acide. Si l'on est sûr que le sel ait été anhydre, l'on aurait 916,43 pour poids atomique.

Le *sel mercurieux* ressemble à l'acétate mercurieux.

Le *sel cuivrique* cristallise en tables hexagones qui s'effleurissent dans l'air sec. Le sel basique ressemble au vert-de-gris.

Le *sel magnésique* cristallise en mamelons qui ne sont déliquescents que dans de l'air très-humide.

Le *sel calcique* ressemble à l'acétate. Le *sel barytique* cristallise en fils entrelacés et groupés en verrues.

Le *sel sodique* cristallise en octaèdres mal déterminés, qui attirent facilement l'humidité de l'air. Quand on évapore la dissolution davantage, elle se fige en une masse analogue au suif; et si on la concentre encore plus, elle cristallise en petits prismes rectangulaires qui s'effleurissent à la surface dans l'air sec; on l'obtient de la même forme par l'acool.

M. *Nællner* a eu la bonté de m'envoyer un échantillon du sel plomb-

bique basique de cet acide. En ouvrant le flacon j'ai trouvé une odeur d'acide butyrique bien distincte.

J'ai décomposé une partie de ce sel par de l'acide sulfurique ; j'ai filtré le liquide acide et l'ai secoué à plusieurs reprises avec de l'éther, qui retirait de l'acide butyrique de l'eau (1). L'acide qui formait le résidu après l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, était incontestablement de l'acide butyrique. J'ai ensuite distillé l'éther sur un mélange d'hydrate barytique et d'eau (pour empêcher l'acide butyrique de suivre l'éther), et j'ai obtenu du butyrate barytique dans le liquide, qui a cristallisé jusqu'à la dernière goutte, comme le butyrate barytique, en petites aiguilles fines, qui, jetées dans l'eau, dansent à la surface jusqu'à ce qu'elles soient dissoutes. La liqueur qui avait été traitée par l'éther a été ensuite saturée par du carbonate barytique, elle a donné une nouvelle quantité de butyrate barytique ; vers la fin il se forma une cristallisation en forme de choux-fleurs analogue à celle que *M. Nællner* a décrite pour le sel plombique. Après l'avoir séchée on l'a faite bouillir dans de l'alcool anhydre, qui en a extrait du butyrate barytique en laissant de l'acétate barytique qui a cristallisé dans l'eau en aiguilles incolores qui nageaient sur l'eau sans présenter de mouvements extraordinaires. Comme le poids atomique de l'acide butyrique est 975,9 et que *M. Nællner* a trouvé 964 pour le poids atomique de son acide, il est évident qu'il ne doit pas renfermer beaucoup d'acide acétique.—Quoi qu'il en soit, la production de l'acide butyrique dans cette circonstance est extrêmement remarquable.

ACIDE TARTRIQUE FORME CRISTALLINE DU TARTRATE POTASSIQUE.—*M. Hankel* (2) a décrit des cristaux de tartrate potassique neutre. On les obtient d'une assez grande dimension par l'évaporation spontanée d'une dissolution qui n'est pas trop concentrée. Leur forme appartient au système rhomboédrique. Les plus simples sont des prisines verticaux dont les arêtes latérales sont remplacées par de grandes facettes de manière à former des prismes à huit pans qui sont terminés d'un côté par deux faces, et de l'autre par une face unique ou par plusieurs facettes qui sont toutes dissymétriques relativement à l'extrémité terminée par deux faces. Ce défaut de symétrie est accompagné, comme cela arrive généralement, d'un développement d'électricité polaire quand on élève la température. L'extrémité, terminée par deux faces, prend l'électricité négative par l'échauffement et l'électricité positive par le refroidissement, et paraît être

(1) Dans le premier de ces essais, je n'avais pas ajouté assez d'acide sulfurique, de sorte que je n'avais pas séparé le sel plombique. Au lieu de cela j'ai agité avec de l'éther, qui a formé un magma avec le sel plombique. En ajoutant un excès d'acide sulfurique, le sel de plomb s'est décomposé, et l'éther est venu surnager à la surface.

(2) *Pogg. Ann.*, LIII, 620.

plu fortement électrique que l'extrémité opposée. Il n'est pas nécessaire de chauffer fortement. Le bitartrate potassique ne possède pas cette propriété.

COMPARAISON DE LA FORME CRISTALLINE DES TARTRATES ET DES UVATES. — M. de La Provostaye (1) a entrepris une comparaison entre la forme cristalline de quelques tartrates et de quelques uvates qui ont été décrits cristallographiquement et avec détail. Quant aux détails, je dois renvoyer à l'original. Je me bornerai à énumérer les résultats généraux : les combinaisons de l'acide tartrique et de l'acide uvique, soit anhydres, soit avec le même nombre d'atomes d'eau, ne sont pas isomorphes. Les cristaux de l'acide tartrique sont des prismes rectangulaires obliques. Ceux de l'acide uvique sont des prismes obliques à base de parallélogramme. Le tartrate potassique a l'air si régulier qu'on est tenté de ranger ses cristaux dans le système rhomboédrique ; mais la mesure des angles a montré qu'ils sont des prismes rectangulaires obliques (comp. les données de M. Hankel ci-dessus). Le tartrate sodique appartient au système rhomboédrique. Le tartrate ammonique donne des prismes rectangulaires obliques ; mais les axes n'ont pas une grandeur relative égale à celle du tartrate potassique. L'uvate ammonique est un prisme rectangulaire droit. Le sel double de tartrate potassique et de tartrate ammonique est isomorphe avec le tartrate potassique. Le bitartrate ammonique et le bitartrate potassique sont isomorphes et cristallisent en prismes rectangulaires droits. Les sels doubles de l'acide tartrique avec l'oxyde antimonique et la potasse, et avec l'ammoniaque, sont isomorphes ; les cristaux ont l'aspect de tétraèdres, mais ils sont beaucoup plus compliqués : ce sont des octaèdres à base rhomboïde qui se terminent par deux facettes. L'uvate antimonico-potassique appartient au système rhomboédrique et forme un prisme rectangulaire droit terminé par une pyramide à base rhomboïde. Le tartrate antimonico-sodique est isomorphe avec le sel potassique.

ACIDE CITRIQUE. SON ÉTAT D'HYDRATATION. — Dans le Rapport précédent, p. 101, j'ai rendu compte d'une recherche de M. Wackenroder sur l'acide citrique cristallisé, d'après laquelle l'analyse de ce dernier a

conduit à la formule $C^{12} H^{16} O^{14} = \dot{H}^3 \bar{C}^3$, et dans laquelle il déclare qu'on ne peut pas produire d'autres combinaisons d'acide citrique et d'eau, malgré les renseignements que j'ai communiqués à cet égard, dans des travaux plus anciens, et d'où il résulte qu'il en existe trois, savoir : $\dot{H} \bar{C}$ et $\dot{H}^4 \bar{C}^3$. Ce sujet a été repris par M. Marchand (2), qui a analysé un

(1) Ann. de Chim. et de Phys., III, 129.

(2) Journ. für pr. Chem., xxiii, 60.

acide trouvé dans le commerce, dont trois analyses s'accordaient avec $C^{12} H^{20} O^{16} = \overset{\cdot}{H}^4 \overline{C}^3$, et qui s'effleurit quand on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique, en se réduisant à $\overset{\cdot}{H}^2 \overline{C}^3$, c'est-à-dire à l'acide hydraté que M. *Wackenroder* a analysé. Quand on dissout cet acide jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, ainsi que je l'ai indiqué précédemment, on obtient par le refroidissement des cristaux qui appartiennent bien au même système, savoir, le système rhomboédrique; mais qui, d'après les recherches de M. *G. Rose*, ne sont pas isomorphes.

En analysant ces cristaux par la combustion on a été conduit à la formule $\overset{\cdot}{H} \overline{C}$, c'est-à-dire à ce degré d'hydratation où l'eau est exactement remplacée par une base pour former un sel neutre, quand on sature l'acide par des bases. Ces cristaux ne s'effleurissent pas, mais dans le vide, sur de l'acide sulfurique, ils perdent 22 p. 100 d'eau, sans cesser d'être

transparents, et passent à l'état de $\overset{\cdot}{H}^2 \overline{C}^3$. M. *Marchand* préfère envisager cette eau comme ne faisant pas partie de la combinaison chimique, mais simplement comme de l'humidité adhérente; ce qui ne me paraît pas suffisamment motivé. Ce n'est point nécessaire qu'une perte d'eau combinée chimiquement entraîne l'opacité. Comme les sels neutres de l'acide

citrique sont représentés par $\overset{\cdot}{R} \overline{C}$, il est naturel de s'attendre à une combinaison correspondante avec l'eau; et comme l'analyse prouve qu'on a précisément obtenu cette combinaison, il ne semble plus naturel d'admettre que ce soit ici cette même combinaison qui a passé dans le vide, en vertu de la tension de l'eau à l'état le moins hydraté, sans que la perte d'eau ait entraîné l'opacité.

ACIDE MALIQUE ET SES SELS. — M. *Hagen* (1) a fait un beau travail sur l'acide malique et sur ses sels, dont plusieurs n'avaient pas encore été examinés. Il a préparé cet acide d'après la méthode indiquée par M. *Liebig*. On chauffe le suc des baies du sorbier des oiseaux dans un vase de cuivre jusqu'à l'ébullition; et on ajoute, par petites portions, de l'hydrate calcique délayé dans l'eau jusqu'à ce que le liquide n'ait plus qu'une faible réaction acide. Il ne faut pas en ajouter un excès, car l'hydrate calcique précipite alors la matière colorante de la baie et l'on obtient un produit impur. On fait bouillir le liquide pendant quelques heures, il s'échappe des vapeurs qui répandent une odeur aromatique, et il se précipite du malate calcique neutre presque parfaitement blanc et qu'on retire avec une cuiller.

Quand il ne se dépose plus de sel calcique on laisse refroidir la liqueur, ce qui en fournit encore un peu. On lave bien avec de l'eau froide le

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 257.

malate calcique neutre ainsi obtenu ; puis on le sature par un mélange chaud d'une partie d'acide nitrique et dix parties d'eau dont on ajoute tant qu'il dissout quelque chose ; on sépare la liqueur claire et chaude et on la fait refroidir. On obtient ainsi du bimalate calcique cristallisé, qu'on reprend par l'eau chaude et qu'on obtient parfaitement pur par une nouvelle cristallisation. On se procure ensuite une dissolution chaude de ce sel dans l'eau, on précipite l'acide malique par l'acétate plombique ; et l'on décompose le sel plombique, après l'avoir bien lavé, par l'hydrogène sulfuré : pour que la décomposition soit complète il faut vers la fin avoir recours à la chaleur. On filtre l'acide et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse ; après quelques jours il se prend en masse cristalline.

Le sel *barytique* est très-soluble dans l'eau et se dépose par une évaporation soutenue, à l'aide d'une chaleur modérée, en écailles cristallines composées de $\text{Ba } \bar{\text{M}}\text{a} + \dot{\text{H}}$. Ce sel perd à $+ 50^\circ$ la moitié de son eau, devient $2 \text{ Ba } \bar{\text{M}}\text{a} + \dot{\text{H}}$, et à 100° il est anhydre. Quand on fait bouillir sa dissolution dans l'eau, le sel anhydre se précipite.

Le sel *strontique* cristallise en verrues ; séché à l'air, il se compose de $2 \dot{\text{S}}\text{r } \bar{\text{M}}\text{a} + 3 \dot{\text{H}}$; quand on le sèche à 100° il perd un tiers de son eau et devient $\dot{\text{S}}\text{r } \bar{\text{M}}\text{a} + 2 \dot{\text{H}}$.

Le sel *calcique* présente deux modifications. Quand on sature l'acide malique par de l'hydrate calcique ou de la craie, ou bien quand on fait bouillir pendant long-temps le sel acide dissous dans l'eau, le sel se précipite en grains durs qui crient entre les dents. Ce sel est anhydre $\dot{\text{C}}\text{a } \bar{\text{M}}\text{a}$.

Si au contraire on sature la dissolution du sel acide par un alcali caustique ou carbonaté, et qu'on évapore à une douce chaleur, on n'obtient pas de sel double, mais du malate calcique avec de l'eau de cristallisation et en cristaux durs et brillants, composés de $2 \dot{\text{C}}\text{a } \bar{\text{M}}\text{a} + 5 \dot{\text{H}}$. Ces cristaux perdent un atome d'eau à 100° et se réduisent en une masse analogue à la porcelaine, composée de $\dot{\text{C}}\text{a } \bar{\text{M}}\text{a} + 2 \dot{\text{H}}$.

Le *bimalate calcique*, préparé comme il a été dit plus haut, cristallise en grands octaèdres rayés à base rhombe, et dont les deux angles solides extrêmes sont remplacés par des faces. Il est composé de $\dot{\text{C}}\text{a } \bar{\text{M}}\text{a}^2 + 7 \dot{\text{H}}$, et se convertit à 100° , en perdant une quantité d'eau qui n'a pas été déterminée, en une masse visqueuse qui se laisse tirer en fils.

Le sel *magnésique* se dépose, dans une dissolution évaporée jusqu'à pellicule, en cristaux composés de $\dot{\text{M}}\text{g } \bar{\text{M}}\text{a} + 3 \dot{\text{H}}$, qui perdent quatre atomes d'eau à 100° et se réduisent à $\dot{\text{M}}\text{g } \bar{\text{M}}\text{a} + \dot{\text{H}}$. Cette combinaison se

précipite à l'état anhydre dans une dissolution de ce sel qu'on mélange avec de l'alcool. Quand on la chauffe elle fond partiellement et se laisse tirer en fils, comme le sel plombique.

Le *bimalate magnésique* cristallise en beaux prismes aplatis, dans une dissolution du sel neutre à laquelle on ajoute de l'acide malique. Il se compose de $\text{Mg } \overline{\text{Ma}}^2 + 4 \dot{\text{H}}$. A 100° il perd deux atomes d'eau, et il fond à une température supérieure.

Le *sel zincique* qu'on obtient en saturant l'acide par du carbonate zincique à une température qui ne dépasse pas $+ 50^\circ$, dépose, quand on le laisse en repos, de petits cristaux brillants composés de $\dot{\text{Zn}} \overline{\text{Ma}} + 3 \dot{\text{H}}$, et qui sont anhydres à 100° . Quand on prépare ce sel à une température plus élevée que $+ 50^\circ$ il se forme un sel basique qui se sépare par le refroidissement; et dans la dissolution il reste un sel qui cristallise, qui a bien la même composition que celui qu'on vient de nommer, mais qui a une forme cristalline différente. A 100° il garde avec opiniâtreté une quantité d'eau qui équivaut à un atome pour un atome de sel; ou bien, ce qui s'accorde mieux avec l'analyse, à 3 atomes contre 4 atomes de sel. M. *Hagen* a trouvé pour le *sel acide* la même composition, $\dot{\text{Zn}} \overline{\text{Ma}}^2 + 3 \dot{\text{H}}$, qu'avait trouvée M. *Braconnot*, qui l'a décrit et analysé avant lui.

Le *sel zincique basique* se forme quand on fait bouillir l'acide avec un excès de carbonate zincique; on n'a plus qu'à décanter la dissolution claire. Il se prend pendant le refroidissement en gelée mouvante qui se transforme en une poudre sableuse quand on la délaie dans de l'eau qu'on fait bouillir. Cette poudre est composée de $3 \dot{\text{Zn}} \overline{\text{Ma}} \dot{\text{H}} + \dot{\text{Zn}}$, c'est-à-dire elle renferme 4 atomes de base et 3 atomes d'eau sur 3 atomes d'acide.

Quand on chauffe ce sel à 200° il perd 4 atomes d'eau, par conséquent un atome de plus qu'il n'en contient, et l'on obtient la combinaison $4 \dot{\text{Zn}} + \text{C}^{12} \text{H}^{10} \text{O}^{11}$.

Cette modification est de la même nature que celle qu'éprouvent la plus grande partie des citrates neutres exposés à la même température;

on peut représenter la composition du sel par $\dot{\text{Zn}} \overline{\text{Ma}}^2 + \dot{\text{Zn}} \text{C}^4 \text{H}^2 \text{O}^3$.

Le second terme n'est pas de l'aconitate zincique, mais du fumarate zincique. M. *Hagen* a extrait ce sel de la combinaison en la faisant bouillir dans de l'eau, et il en a séparé l'acide fumarique, ce qui ne réussissait pas avec le sel zincique basique qui n'avait pas été chauffé. D'un autre côté, il a trouvé que tous les malates à bases puissantes, telles que

les alcalis fixes et les alcalis terreux, se convertissent entièrement à 250° ou 300° en fumarates, dont il a extrait avec facilité l'acide fumarique, reconnaissable par sa composition et ses propriétés.

On n'a pas examiné ce que deviennent les citrates à cette température élevée.

Le *bimalate cuivrique* s'obtient en faisant agir pendant long-temps une dissolution froide d'acide malique sur de l'hydrate cuivrique sec. La dissolution est bleue et dépose par l'évaporation à + 30° — 40° des cristaux d'un bleu de smalt, composés de $\text{Cu } \overline{\text{Ma}}^2 + 3 \text{ H}$. A 100° ils perdent 2 atomes d'eau.

M. *Hagen* a classé l'acide malique, dans son mémoire, dans la catégorie des acides bibasiques, et lui attribue un poids atomique deux fois plus grand que celui qui a été admis jusqu'à présent. Il appuie cette opinion sur la propriété de quelques malates de se combiner avec des proportions d'eau peu ordinaires, telles que : 2 atomes de sel avec 1 atome, ou avec 3 atomes d'eau; ce qu'il ne croit pas possible, parce que cela supposerait que 1 atome de sel se combinerait avec 1 1/2 ou 2 1/2 atomes d'eau. Cette raison de doubler le poids atomique de l'acide malique pourrait tout aussi bien s'appliquer à l'acide sulfurique; et l'on devrait envisager ce dernier comme un acide bibasique, car il existe un sulfate composé de $2 \text{ Ca } \ddot{\text{S}} + \text{ H}$.

M. *Wackenroder* (1) a aussi fait quelques recherches sur le malate calcique, et sur la manière de s'en servir pour la préparation de l'acide malique pur. En précipitant la dissolution du sel calcique par de l'acétate plombique ou par du sous-acétate plombique, il a toujours obtenu un sel double qui renfermait du plomb et de la chaux, et qui produisait un acide malique souillé par de la chaux. Quand on soupçonne qu'il pourrait se former un sel double insoluble, on peut toujours l'empêcher en versant la dissolution du sel calcique dans le sel de plomb, et surtout quand ce dernier est une dissolution étendue de nitrate plombique. M. *Wackenroder* précipite la dissolution bouillante du sel calcique acide par un excès d'eau de baryte; il fait bouillir le précipité dans la liqueur, il filtre, lave, décompose la dissolution par une quantité convenable d'acide sulfurique; il évapore, et quand la dissolution est arrivée à un certain degré de concentration, il ajoute un peu de bimalate potassique, puis il précipite par une grande quantité d'alcool à 96 %; il filtre derechef et évapore, d'abord à une douce chaleur, et ensuite dans le vide.

ACIDE SUCCINIQUE ET ACIDE SULFURIQUE. — M. *Fehling* (2) a décrit

(1) Archiv. der Pharm., xxiv, 290; et xxv, 58.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 285.

un produit très-intéressant de la réaction qu'exerce l'acide sulfurique anhydre sur l'acide succinique. Quand on expose de l'acide succinique pur et sec, et entouré d'un mélange froid, aux vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, il les absorbe et se convertit en une masse brune, transparente et visqueuse, sans qu'il se forme de gaz acide sulfureux; celui-ci se forme quand l'acide succinique n'est pas pur, ou quand il contient de l'huile empyreumatique. En reprenant cette masse visqueuse avec de l'eau froide, la plus grande partie de l'acide succinique employé se sépare de nouveau sans altération; mais si l'on expose la masse préalablement pendant 13 à 24 heures à la chaleur du bain-marie, et de manière que l'humidité de l'air ait libre accès, l'acide succinique ne se sépare pas en reprenant par l'eau, et l'on obtient dans le liquide un acide sulfurique copulé qui diffère par plusieurs de ses propriétés des acides copulés que nous connaissons. On traite la dissolution aqueuse par du carbonate plombique pour en séparer l'acide sulfurique libre; et quand la liqueur, au-dessus du précipité, n'est plus troublée par le chlorure barytique ou le nitrate barytique, on filtre et l'on précipite par de l'acétate plombique neutre. On lave bien le précipité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore le liquide dans le vide; quand la dissolution a atteint la consistance sirupeuse, il se dépose de petits cristaux en forme de verrues, mais qui restent mous et humides, et qui attirent rapidement l'humidité de l'air. Quand on chauffe cet acide, il ne répand pas de vapeurs irritantes comme le fait l'acide succinique, mais il se décompose et laisse un résidu charbonneux difficile à brûler. Sa saveur est très-acide; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau. Il chasse l'acide acétique de ses combinaisons, et se combine avec les bases de préférence dans le rapport de 1 atome d'acide contre 3 atomes de base. Dans les sels acides il n'y a que 2 atomes de base. Cet acide est, d'après l'idée de M. *Fehling*, un acide 4-basique, parce qu'il admet que les atomes d'eau remplacent dans ses sels les atomes de base qui manquent pour faire 4.

L'analyse de plusieurs sels de cet acide, que M. *Fehling* a exécutée avec beaucoup de soin, l'a conduit à la formule $C^2 H^4 O^5 \ddot{S} + 4 \ddot{H}$ pour l'acide cristallisé hydraté. Deux atomes d'acide succinique $2 C^2 H^4 O^3$ et $2 \ddot{S}$ produisent cet acide en vertu de la réaction suivante: un atome d'acide succinique perd tout son hydrogène, dont la moitié enlève 1 atome d'oxygène de l'acide succinique, et dont l'autre moitié prend 1 atome d'oxygène à l'acide sulfurique; d'où il résulte $C^2 H^4 O^5 + S^2 O^5$. Cette explication est néanmoins tout à fait arbitraire. Il n'a pas prouvé directement par l'expérience qu'il se sépare justement cette proportion d'hydrogène et d'oxygène de la combinaison. Ce qu'il a analysé renfermait de l'eau, ou du moins il a arbitrairement envisagé toute l'eau qu'il a

obtenue en sus de ce que la formule suppose, comme étant de l'eau combinée chimiquement. La théorie des acides polybasiques l'a empêché d'apercevoir l'incertitude de cette spéculation, comme cela arrive généralement avec les opinions erronées. Pénétré de l'idée d'acides polybasiques, il lui a paru tellement naturel que 4 atomes d'acides qui ont un grand pouvoir de saturer des bases se détruisent mutuellement, de manière à ne former qu'un atome d'acide, et que cet atome possédât la même capacité de saturation que 3 atomes, qu'il a envisagé le nouvel acide comme étant un acide quadribasique.

En examinant les expériences sus-mentionnées, nous trouvons que plusieurs sels, séchés à 150° et 200°, ont conduit par l'analyse à $8\text{C} + 4$

$\text{H} + 3\text{O} + \text{S}^2\text{O}^6 + 3\text{R} + \text{H}$. Il est très-probable que cet atome d'eau qui ne s'échappe pas à 200° n'est pas de l'eau, mais de l'hydrogène et de l'oxygène qui font partie des éléments de l'acide, dont la composition

serait $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5 + 2\ddot{\text{S}}$; et la formule de l'acide hydraté, analogue à

celle des sels qui se forment par préférence, serait $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5 + 2\ddot{\text{S}} +$

3H . Il y a donc 2 atomes d'acide sulfurique. On ne peut pas s'exprimer sur la nature de $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5$, car il n'existe pas de corps de cette composition, autant que je m'en souviens; mais ce corps peut parfaitement bien être un acide, et dès lors il est très-naturel que la réunion de ces trois

acides sature 3 atomes de base, qu'elle forme des sels composés de R^3C^8

$\text{H}^6\text{O}^5 + 2\text{R}\ddot{\text{S}}$, et que, si la base n'est pas en quantité suffisante, ce soit l'acide sulfurique qui soit saturé le premier en conservant $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5$ dans la combinaison. Au moyen de cette explication on peut comprendre les propriétés de cet acide, et sa formation consiste tout simplement en ce que 2 atomes d'acide succinique perdent 1 atome d'eau, et que le reste $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5$, forme une combinaison stable avec les atomes d'acide sulfurique. M. Magnus a prouvé depuis long-temps que le fait qu'un sel potassique d'un acide de ce genre, chauffé modérément avec de l'hydrate potassique, dégage du gaz acide sulfureux, n'est pas une preuve en faveur de la présence de l'acide hyposulfurique.

On obtient le sel potassique, $\text{K}^3\varphi$ (φ étant égal à un atome de l'acide en question), en saturant l'acide par du carbonate potassique; c'est un sel très-soluble qui cristallise quand on le place dans le vide, et qu'on verse de l'alcool sur la dissolution concentrée. Le sel devient humide à l'air sans tomber en déliquescence; il est peu soluble dans de l'alcool à 80 $\frac{\circ}{\circ}$. Il a une faible réaction acide; il renferme 6 atomes d'eau de cristallisation, dont il en perd 2 dans le vide, et 4 à une douce chaleur. Le 6° ne peut pas être chassé, c'est celui qui fait partie de la composition de

l'acide. Ainsi les véritables degrés d'hydratation sont 5, 5 et 2, et nous les rectifierons d'après cela dans ce qui suit.

On obtient un autre sel potassique, $\dot{K}^2 \varphi$, en ajoutant de l'acide au précédent; il cristallise plus facilement; la réaction acide est beaucoup plus prononcée; il est très-soluble dans l'eau froide, dans l'eau bouillante presque en toutes proportions, et ne devient pas humide à l'air. Il renferme 5 atomes d'eau, dont il en perd 1 dans le vide sur de l'acide sulfurique; il en perd un de plus quand on le chauffe légèrement, et 2 quand on le porte à 100° , de sorte qu'il en reste un; ce sel existe, par conséquent, avec 3, 4, 5 et 1 atome d'eau.

Le *sel sodique* est encore plus soluble que le sel potassique et ne cristallise que très-difficilement. Il est soluble dans l'alcool.

La meilleure manière de préparer le *sel ammonique* est d'exposer l'acide dans une atmosphère de gaz ammoniac, où il se prend en une masse cristalline, solide et sèche, qu'on finit de sécher entièrement dans le vide sur de l'acide sulfurique. Ce sel séché à une douce chaleur est composé de $3 \dot{N} \dot{H}^4 + \dot{\varphi} + 2 \dot{H}$.

On obtient le *sel barytique* sous forme de précipité en mélangeant l'acide avec de l'acétate barytique, ou le sel potassique avec du chlorure barytique. Un grand excès d'acide acétique le dissout à l'aide de la chaleur, quand il est à l'état humide; l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique le dissolvent facilement. Sa composition est $\dot{Ba}^3 \varphi$. Quand on le dissout jusqu'à saturation dans son propre acide et qu'on évapore la liqueur dans le vide, on obtient des cristaux qui paraissent être $\dot{Ba} \varphi$.

Le *sel calcique* ne cristallise pas; il est insoluble dans l'alcool, très-soluble dans l'eau, et se compose, après avoir été séché à 100° , de $\dot{Ca}^3 \varphi + \dot{H}$.

Le *sel magnésique* est incristallisable.

Le *sel plombique* forme un précipité blanc, soluble dans l'acide acétique, quand on traite l'acide libre par de l'acétate plombique neutre. Il se dissout dans de l'acide acétique qui renferme de l'ammoniaque, dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide nitrique et dans un excès de son propre acide. Il est composé de $\dot{Pb}^3 \varphi + 3 \dot{H}$, et est anhydre à 100° .

Lorsqu'on sature l'acide exactement avec de l'ammoniaque avant de précipiter par l'acétate plombique, on obtient un autre précipité, qui renferme 1 atome de base de plus, et la liqueur devient acide. Ce précipité est composé de $\dot{Pb}^4 \varphi + 3 \dot{H}$. Quand on le fait digérer avec de l'acide acétique il repasse au précédent. M. *Fehling* observe que ce sel

perd 4 atomes d'eau quand on le sèche à 100°; il perdrait par conséquent aussi l'atome d'eau que nous avons considéré dans ce qui précède comme faisant partie de l'acide ; mais ceci est évidemment une erreur, car il a analysé par la combustion le sel séché, comme il vient d'être dit, et il a obtenu dans une analyse 0,493 d'hydrogène, et dans l'autre 0,504 ; or, après avoir perdu 4 atomes d'eau il ne peut plus renfermer que 0,528 d'hydrogène. L'hydrogène que donne l'analyse correspond, au contraire, exactement à la perte de 3 atomes d'eau seulement. On peut envisager ce sel comme étant composé de $\text{Pb}^2 \text{C}^8 \text{H}^6 \text{O}^5 + 2 \text{Pb} \ddot{\text{S}}$.

ACIDE TANNIQUE, SA MÉTAMORPHOSE EN ACIDE GALLIQUE. — M. *Larocque* (1) a fait quelques expériences sur la métamorphose de l'acide tannique en acide gallique. On sait, d'après les expériences de M. *Pelouze*, que lorsqu'on expose de l'acide tannique dans une cloche renversée sur du mercure, à l'action de l'oxygène, il se dégage de l'acide carbonique, et qu'il se convertit en acide gallique, quoique la métamorphose soit lente; de même M. *Robiquet* a montré que cette métamorphose est très-rapide, et qu'elle s'effectue sans l'influence du gaz oxygène, en mélangeant la dissolution d'acide tannique avec un résidu de noix de galle : d'où M. *Robiquet* conclut que ces dernières agissent comme une matière en fermentation. C'est ce dernier point qui a fait l'objet de la question que M. *Larocque* s'est proposé de résoudre. Il a trouvé qu'une dissolution d'acide tannique qu'on a mélangée avec de la poudre de noix de galle dépouillée d'acide tannique par l'éther, se convertit entièrement en acide gallique dans un flacon fermé; une dissolution concentrée d'acide tannique pur, à laquelle l'air avait un libre accès, contenait encore, au bout du même temps, presque tout l'acide tannique inaltéré. Pour déterminer la quantité de l'acide tannique il employa une méthode qui mérite l'attention. Il ne fit pas usage de colle pour précipiter l'acide tannique, ce qui présente toujours de grandes incertitudes; mais de sulfate quinique, qui le précipite complètement. Il ne se dégage pas une quantité de gaz appréciable par la métamorphose de l'acide tannique. Il résulterait donc de ces expériences que cette métamorphose ressemble à la fermentation, et qu'elle est déterminée par une matière fermentescible renfermée dans la noix de galle. Il est évident qu'une matière de ce genre existe, car des noix de galle, traitées préalablement par l'éther, déterminent la fermentation vineuse du sucre de raisin, et inversement le ferment produit sur l'acide tannique une métamorphose en vertu de laquelle il se forme de l'acide gallique, mais en moins grande quantité qu'avec de la poudre de noix de galle; on obtient dans ce cas une masse brune et amère. Le sang et l'albumine déterminent la même modification que le ferment, mais en moins de temps.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiiv, 34.

Il existe des corps qui s'opposent à la métamorphose de l'acide tannique, tout comme il y en a beaucoup qui s'opposent à la fermentation vineuse. Le chlorure mercurique, par exemple, empêche presque totalement la métamorphose de l'acide tannique.

M. *Wackenroder* (1) a fait des expériences qui l'ont conduit au même résultat. Il fit une infusion de noix de galle, dont il fit bouillir une portion pendant quelques heures, opération qui détruisit peu ou point d'acide tannique; il partagea cette portion dans deux flacons, dont il ferma l'un et dont l'autre resta ouvert; dans un troisième flacon il versa de l'infusion qui n'avait pas bouilli, et il les plaça tous les trois pendant 7 mois d'hiver dans une chambre non chauffée. Au bout de ce temps tout l'acide tannique contenu dans le troisième flacon était converti en acide gallique. Dans le premier il s'était maintenu sans altération, et dans le second il y avait eu une petite modification. On sait effectivement qu'on détruit le pouvoir du ferment par l'ébullition.

M. *Liebig* (2) a indiqué une autre manière de convertir l'acide tannique en acide gallique. On précipite une dissolution étendue d'acide tannique pur par de l'acide sulfurique étendu, et l'on porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes, on obtient ensuite par le refroidissement de l'acide gallique cristallisé; ou bien on dissout le précipité dans l'eau pure, et on l'expose pendant quelques jours à un endroit chaud, où il se transforme en acide gallique.

ACIDE CATÉCHUCIQUE ET ACIDE PYROCATÉCHUCIQUE. — M. *Wackenroder* (3) a publié une monographie de l'acide catéchucique, dans laquelle il a décrit ses propres expériences. Ce qu'il y a de plus important a déjà été mentionné dans le Rapport 1840, p. 168, et je dois renvoyer au mémoire pour les petits détails.

L'acide pyrocatechucique découvert par M. *Reinsch* (Rapp. 1840, p. 169) a aussi été examiné par M. *Wackenroder* (4). Il se forme d'après ce dernier par la distillation sèche de l'acide catéchucique, et on l'obtient dans l'eau acide qui passe à la distillation. Il cristallise lentement et produit une masse feuilletée ou des prismes plats qui fondent facilement et se figent de nouveau sans redevenir parfaitement solides. Il se volatilise presque sans laisser de résidu de charbon et répand des vapeurs très-irritantes. Il se dissout facilement dans l'eau et rougit fortement le tournesol. Les alcalis et les terres alcalines lui communiquent immédiatement une couleur jaune qui ne tarde pas à devenir rouge, et le métamorphosent ainsi que M. *Reinsch* l'a indiqué.

(1) Jour. für pr. Chemie, xxiv, 28.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 106.

(3) Ibid., xxxviii, 306.

(4) Ibid., 309.

M. *Zwenger* (1) et M. *Hagen* (2) ont fait des recherches détaillées sur le même sujet ; ils ont changé le nom d'acide catéchucique contre celui de *catéchine*, parce qu'ils ont trouvé qu'il ne rougit pas le papier de tournesol.

D'après M. *Zwenger* l'acide catéchucique fond à 217° et perd 1 atome d'eau. L'acide cristallisé se compose d'après son analyse, de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	59,489	20	59,870
Hydrogène.	4,806	20	4,886
Oxygène.	33,703	9	33,244

L'acide fondu est composé de :

	62,242	20	62,627
Carbone.	62,242	20	62,627
Hydrogène.	4,874	18	4,600
Oxygène.	32,884	8	32,773

La formule de l'acide cristallisé est donc $C^{20} H^{18} O^8 + H$. Il observe que ce résultat ne s'accorde pas avec l'analyse de M. *Svanberg* (Rapp. 1836, p. 190, Ed.S.) qui a conduit à $C^{15} H^{10} O^5 + \dot{H}$. Mais comme son acide catéchucique ne produisait pas de précipité dans l'acétate barytique, et qu'il ne se combinait pas avec la chaux comme le faisait celui de M. *Svanberg*, il en a conclu qu'il est possible que ce ne soient pas les mêmes corps, surtout parce qu'on retire le cachou de plusieurs plantes différentes. Celui qu'il a employé venait du Bengale et avait été recueilli sur le *nauclea gambir*.

Ce désaccord a engagé M. *Hagen* à en faire une nouvelle analyse, d'où il est résulté que l'acide catéchucique qu'il a employé possédait les propriétés de celui de M. *Svanberg*, sans en partager la composition.

Les analyses de l'acide catéchucique ont donné les résultats suivants :

	Cristallisé.			Fondu.			Sel plombique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	51,289	14	51,59	37,424	14	37,61	22,711	14	23,60
Hydrogène.	5,485	18	5,59	5,277	14	4,70	1,935	12	1,63
Oxygène	43,286	9	43,22	57,299	7	57,69	15,409	6	13,23
Oxyde plombique.	—	—	—	—	—	—	61,947	2	61,52

La formule de l'acide cristallisé est, par conséquent, $C^{14} H^{12} O^6 + 3 \dot{H}$, celle de l'acide fondu $C^{14} H^{12} O^6 + \dot{H}$, et celle du sel plombique $C^{14} H^{12} O^6 + 2 Pb$.

(1) Ann. der Chem. u. Pharm., xxxix, 320.

(2) Ibid., 336.

Il reste encore à trouver la raison qui occasionne ces grandes différences sur les quantités de carbone que fournissent les analyses. En comparant l'analyse de M. *Scanberg* de l'acide séché à 100° dans l'air sec, avec celle de M. *Zwenger* de l'acide fondu, on trouve que l'accord est presque complet ; et M. *Hagen* prétend que l'acide cristallisé chauffé à 100° est privé de son eau de cristallisation.

	M. Svanberg.	M. Zwenger.
Carbone.	62,55	62,242
Hydrogène.	4,72	4,874
Oxygène.	52,73	52,884

Un accord aussi parfait n'est cependant pas l'effet d'un simple hasard ; mais lequel des deux a raison ? C'est ce que de nouvelles expériences décideront. M. *Scanberg* a trouvé dans le sel plombique 60,74 p. 0/0 d'oxyde plombique. Les formules de M. *Hagen* et de M. *Scanberg* diffèrent par 1 atome de carbone.

M. *Zwenger* donne les détails suivants sur l'*acide pyrocatechucique* : Quoique cet acide soit, sans aucun doute, un produit de métamorphose de l'acide catéchucique, il n'est point nécessaire de purifier préalablement ce dernier pour le préparer, on peut se servir directement du cachou. L'eau acide qu'on obtient par la distillation est une dissolution assez concentrée de l'acide ; on l'expose à une chaleur de + 25° à 50° pour l'évaporer jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule cristalline ; à cette époque on la met dans un endroit froid où elle se fige en une masse brune, dont la couleur est due à des matières pyrogénées, et surtout à une résine qui se dépose pendant l'évaporation et qu'on doit séparer. La meilleure manière de le purifier est de le sublimer, ce qui se fait facilement en le mettant dans une petite capsule qu'on recouvre d'un entonnoir de verre. Les premières parties qui subliment sont en général liquides, à cause de l'eau, et l'on n'a qu'à changer d'entonnoir quand il ne se dégage plus d'humidité. Il faut retirer séparément l'acide qui se trouve dans la rosée, dans le premier entonnoir, et qui s'y trouve en assez grande quantité. On doit répéter la sublimation plusieurs fois de suite, et l'acide n'est pur que lorsqu'il ne se colore pas à l'air au bout de quel- que temps.

L'acide sublime en grandes lames blanches et brillantes qui ressemblent un peu à l'acide benzoïque sublimé. Il a une saveur amère, brûlante et mordicante ; son odeur rappelle l'empyreume ; il fond à 126° et sublime à une température bien inférieure ; les vapeurs sont piquantes et excitent la toux. Quand on l'allume il brûle avec une flamme claire. Après la sublimation il laisse toujours un faible résidu de charbon. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais aucun de ces véhicules ne fournit des cristaux distincts par l'évaporation. La dissolution

dans l'eau se colore à l'air et ne supporte pas l'évaporation sans éprouver une décomposition partielle. Cette dissolution ne produit pas de réaction acide sur le papier de tournesol. On ne peut pas la combiner avec les bases fortes en dissolution dans l'eau, sans qu'elle se décompose; le carbonate potassique même la modifie, la liqueur devient jaune, puis verdâtre, puis brune, et enfin noire. L'acide sec absorbe le gaz ammoniac et l'abandonne de nouveau à l'air humide. L'acétate plombique produit dans cette dissolution un précipité blanc volumineux. Les autres sels métalliques la décomposent. Elle colore en vert une dissolution d'un sel ferreux. Les sels ferriques en dissolutions étendues commencent aussi par devenir verts, puis bruns, et ils déposent enfin un précipité noir. L'acétate cuivrique en devient brun et dépose plus tard un précipité brun. Le nitrate argentique produit un précipité verdâtre qui contient beaucoup d'argent réduit. Le chlorure aurique donne immédiatement un précipité brun, et le chlorure platinique en donne un bleu-verdâtre après quelques instants. Une dissolution de colle ne donne pas de réaction.

L'analyse élémentaire par la combustion a fourni :

	Acide cristallisé.			Sel plombique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	63,836	6	63,880	23,221	6	23,185
Hydrogène.	3,681	6	5,378	1,350	4	1,261
Oxygène	28,483	2	28,753	3,407	1	3,036
Oxyde plombique. .	—	—	—	70,022	1	70,500

$= C^6 H^4 O + H$ et $C^6 H^4 O + Pb$. Il est assez curieux que la composition de l'acide cristallisé ne diffère de l'acide pyrogallique sublimé que par 1 atome d'oxygène. La composition de cet acide est $C^6 H^6 O^3$.

M. *Zwenger* a encore fait quelques expériences sur le corps noir qui reste après la sublimation de l'acide; mais comme elles ne conduisent pas à un résultat bien déterminé, je renvoie pour les détails au mémoire original.

ACIDE SPIRÆIQUE. — M. *Wöhler* (1) a montré qu'on peut obtenir de l'acide spiræique d'une manière peu dispendieuse, en évaporant à siccité une décoction d'écorce de saule, et traitant le résidu par du bichromate potassique et de l'acide sulfurique dans les mêmes proportions que M. *Ettling* l'a indiqué (Rapp. 1841, p. 110) pour la salicine.

M. *Gerhardt* (2) a montré que lorsqu'on jette de la salicine dans de l'hydrate potassique fondu, il se dégage de l'hydrogène, et que la potasse se combine avec de l'acide hyperspiræique, ainsi que M. *Piria* l'a prouvé

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XXXIX, 121.

(2) L'Institut, n° 406, p. 309.

pour l'acide spiræique (Rapp. 1859, p. 488, Ed. S.); on obtient de cette manière facilement de l'acide hyperspiræique pur, en dissolvant la combinaison potassique dans l'eau et sursaturant par l'acide chlorhydrique. Si au contraire on continue à ajouter de la salicine à l'hydrate potassique fondu, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, il se forme un mélange de spiræate potassique et d'une combinaison d'une résine avec l'alcali, dont on peut retirer l'acide spiræique en sursaturant l'alcali par un acide plus fort. Il a en outre observé que lorsqu'on distille, en chauffant rapidement, de l'acide hyperspiræique mélangé avec de la poussière de verre ou de la chaux, il se transforme en un corps cristallisable volatil et incolore, dont l'odeur rappelle la créosote, dont la saveur est caustique, et qui est identique avec le phényle de M. *Laurent* (il sera question de ce corps plus bas).

ACIDE CINNAMIQUE ET HYPEROXYDE PLOMBIQUE. — M. *Stenhouse* (1) a trouvé que l'acide cinnamique que l'on fait bouillir avec de l'hyperoxyde plombique donne de l'huile d'amandes amères et du benzoate plombique, c'est-à-dire qu'il éprouve la même transformation que par l'acide nitrique, sans qu'on ait à craindre qu'il ne se convertisse en acide nitrobenzoïque.

BASES VÉGÉTALES. BASES VÉGÉTALES ET SULFOCYANURE POTASSIQUE. — Dans le Rapport 1855, p. 284 (Ed. S.), et 1857, p. 246 (Ed. S.) il a été question de la découverte de M. *Artus*, que la strychnine se combine avec le cyanogène quand on mêle une dissolution d'un sel de strychnine avec du sulfocyanure potassique, que la nouvelle combinaison se sépare en cristaux incolores solubles dans l'eau bouillante, dans laquelle elle se dépose de nouveau en cristaux plus grands et mieux déterminés, et que cette propriété peut être envisagée comme une réaction sûre pour la strychnine. Ce sujet a été repris par M. *Le Page* (2) dans le but d'étudier la manière dont se comporteraient les autres sels à base d'alcalis végétaux avec le sulfocyanure potassique.

Il a trouvé que la *strychnine* donne naissance immédiatement à des cristaux qui se développent en longues aiguilles; que la *brucine* produit au bout de 24 heures un réseau de petits cristaux, si l'on place le mélange à un endroit tranquille, et que la combinaison se précipite au bout de 10 minutes et sous forme pulvérulente, quand on l'agite; que la *cinchonine* donne en agitant un précipité de petites paillettes blanches, qui ressemblent beaucoup à l'acétate mercureux; que la *quinine* donne en agitant une poudre jaune-verdâtre après un moment, et que si on la laisse en repos elle produit après 24 heures un réseau de petits cristaux jaune-verdâtre; que la *véatrine* et l'*émétine* donnent immédiatement

(1) L. and E. Phil. Mag., xix, 38.

(2) Journ. de Pharm., xxv, 141.

des précipités pulvérulents. Une grande partie de ces bases semblent donc produire des combinaisons peu ou point solubles avec le sulfocyano-gène. On ne savait pas auparavant que les sels de la *cadéine* fussent précipités par le sulfocyanure potassique. Les sels de *narcotine* et de *morphine* ne produisent au contraire point de précipités.

Le précipité que produit le sulfocyanure potassique dans des sels de strychnine est bien caractéristique ; cependant dans des causes médico-légales il pourrait exister des doutes sur celle des bases végétales qui aurait été séparée de cette manière. C'est dans ce but que M. *Le Page* a examiné les réactions que produisent ces précipités dans de l'eau où l'on fait passer du gaz chlore.

La *combinaison* de *strychnine* ne se colore pas sous l'influence du chlore, elle devient peu à peu laiteuse, et il se dépose enfin un précipité blanc insoluble dans l'eau et l'éther, et très-soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique ni l'acide nitrique ne lui font changer de couleur.

La *combinaison* de *brucine* devient rouge par les premières bulles de chlore ; cette couleur disparaît ensuite et il ne se forme pas de précipité.

Les *combinaisons* de *morphine*, de *narcotine* et d'*émétine*, deviennent jaunes. L'*émétine* dépose après quelque temps un précipité jaune.

Les *combinaisons* de *quinine*, de *cinchonine* et de *vératrine*, ne changent pas de couleur. Dans la dissolution de quinine il se forme la thialléiochine quand on ajoute de l'ammoniaque, et la liqueur devient verte.

SELS A BASE D'ALCALIS VÉGÉTAUX QUI DEVIENNENT PHOSPHORESSENTS PAR LA CHALEUR. — On sait que le sulfate quinique et le sulfate cinchonique jouissent de la propriété de devenir phosphorescents sous l'influence de la chaleur. M. *Bœttger* (1) a observé que ces sels ne sont pas phosphorescents pendant que la température s'élève, mais qu'ils commencent à luire dès que la température baisse, et qu'ils continuent à luire pendant plusieurs minutes pendant le refroidissement. C'est au bord qu'ils commencent à devenir lumineux parce que c'est l'endroit qui se refroidit le premier, et de là la lueur se propage vers l'intérieur. La quinine seule et le sulfate quinique luisent fortement. La cinchonine n'est pas phosphorescente, mais son sulfate l'est, quoique moins fortement que le sulfate quinique. Le chlorhydrate, le phosphate, l'acétate et le tannate quinique ne sont pas phosphorescents. Aucune autre base végétale, ou substance végétale cristallisée qui a été soumise à l'expérience, ne possédait cette propriété.

BRUCINE. — Dans le Rapport 1859, p. 393 et 401 (Ed. S.), j'ai men-

(1) *Bœttger's neuere Beiträge zur Physik und Chemie*, p. 16.

tionné les résultats différents auxquels les analyses de M. *Liebig* et de M. *Regnault* les avaient conduits relativement à la composition de la brucine. L'incertitude qui en a été la conséquence a engagé MM. *Varrentrapp* et *Will* de répéter l'analyse de cette base salifiable, en suivant la nouvelle méthode pour déterminer le nitrogène. Le sel double de chlorhydrate brucique et de chlorure platinique a fourni dans 4 expériences : 16,46, 16,50, 16,52 et 16,59 p. 0/0 de platine. En calculant le poids atomique de la brucine d'après chacune de ces analyses, on obtient 4920,0, 4896,8, 4889,8 et 4860,0, dont la moyenne est 4891,8. Ils ont trouvé que la brucine cristallisée perd 13,09 p. 0/0 d'eau à 100° et 14,6 p. 0/0 à 150°, et qu'au delà on peut la fondre même à 200° sans qu'elle perde de l'eau. Ils ont trouvé en outre dans trois expériences que la brucine qui a été séchée à cette température renfermait 6,60, 6,69 et 7,24 p. 0/0 de nitrogène.

En se servant de ces données et des analyses de MM. *Liebig* et *Regnault* (1), ils ont calculé approximativement la formule de la brucine séchée à 130°, et ont obtenu $C^{44} H^{50} N^4 O^7$, correspondant à un poids atomique de 4729,1. Il est impossible, pour deux raisons, que cette formule soit exacte : 1° parce qu'elle suppose 7,48 p. 0/0 de nitrogène, ce qui dépasse le maximum des expériences de 1¼ p. 0/0 et la moyenne de 2/3 p. 0/0; et 2° parce qu'elle suppose 16,88 p. 0/0 de platine dans le sel double avec le chlorure platinique, ce qui excède de 0,29 le maximum des expériences; or une pareille erreur d'observation est tout à fait impardonnable dans une détermination aussi peu sujette à erreur que celle-ci. Les formules ne doivent pas commander les résultats des expériences. Si l'on a la conscience d'avoir exécuté les analyses avec précision, il faut que les formules s'accordent avec les résultats, sans cela elles perdent toute leur valeur. Il est donc évident que le poids atomique de la brucine est plus grand que cette formule ne l'exige. Les 7 atomes d'eau de cristallisation du sulfate sont encore une preuve à cet égard, d'après la formule ils correspondent à 12,84 p. 0/0, tandis qu'ils n'en ont trouvé que 12,53 p. 0/0. La formule de M. *Regnault*, $C^{46} H^{52} N^4 O^8$, qui conduit au poids atomique 4994,7, correspond incontestablement très-bien à leurs expériences, tant sous le rapport du poids atomique que sous celui du nitrogène et de la quantité de platine dans le sel double.

NARCOTINE. — La détermination du nitrogène de la narcotine, d'après la nouvelle méthode, leur a donné 3,72 à 3,77 p. 0/0 de nitrogène. Ce résultat s'accorde assez bien avec l'ancienne formule de M. *Liebig*, $C^{40} H^{40} N^2 O^{12}$, qui ne s'écarte pas beaucoup de la composition en 100 parties que M. *Regnault* (2) a fait connaître.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 285.

(2) Ann. der Chem. u. Pharm., xxxix, 282; et Rapp. 1839, 395 (Éd. S.).

HARMALINE. — M. *Gäbel* (1) a découvert une nouvelle base végétale salifiable dans la graine du *Peganum harmala* (Rapport 1840, p. 253). On réduit les graines en poudre, on les fait bouillir dans de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide acétique, on filtre, et on précipite la base par l'hydrate potassique. On la lave bien, on la sèche, puis on la redissout dans l'alcool bouillant, dans lequel elle cristallise. Pour purifier ces cristaux, on les dissout dans l'acide acétique; on fait digérer la dissolution avec du charbon végétal bien carbonisé; on filtre, et l'on précipite par un alcali. On lave le précipité, on le sèche, et on le redissout dans l'alcool bouillant, qui fournit alors la base végétale à l'état de pureté et cristallisée. On lui a donné le nom de *harmaline*.

Les cristaux sont des prismes rhomboédriques terminés par un pointement à 4 faces, demi-transparents, d'un jaune-brun, d'une saveur légèrement amère au premier moment, et qui devient ensuite âcre et astringente; ils colorent la salive en jaune; ils sont peu solubles dans l'eau et l'éther, et assez solubles dans l'alcool. Ils fondent à une température élevée, en produisant un liquide brun-rouge qui répand une fumée piquante, et se convertissent en un résidu charbonneux, qui disparaît lui-même entièrement. La fumée dépose une poudre blanche farineuse.

L'harmaline produit, avec les acides, des sels jaunes qui sont généralement assez solubles et cristallisables. Quand on traite leurs dissolutions par un alcali, l'harmaline est précipitée. Elle est combinée avec l'acide phosphorique dans les graines. Par l'oxydation, elle se convertit en une belle couleur rouge dont on peut se servir pour teindre des étoffes, avec ou sans mordant, et qui produit toutes les nuances depuis le rose jusqu'au ponceau foncé. Cette couleur est stable. M. *Gäbel* désigne par *harmala* cette matière colorante qui est aussi une base salifiable qui donne des sels rouges, et dont il compte développer plus tard la formation chimique. Ceux qui emploient les graines du *peganum harmala* pour la teinture les humectent avec de l'alcool, et les laissent macérer ainsi un certain temps; elles deviennent peu à peu rouges en vertu d'un principe colorant qui forme une couche sous l'épiderme de la graine.

MM. *Varrentrapp* et *Will* (1) ont analysé l'harmaline, et ont trouvé :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	74,33	24	74,80
Hydrogène.	6,76	26	6,64
Nitrogène.	15,58	4	14,48
Oxygène.	5,51	1	4,08.

Son poids atomique est 2430,73. L'écart de 0,9 p. 0/0 que présentent les résultats du nitrogène est certainement trop considérable; mais ils

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 363.

(2) Ibid., xxxix, 289.

avaient trop peu d'harmaline à leur disposition pour pouvoir faire des essais sur sa pureté. Le sel double avec le chlorure platinique s'accordait très-bien avec le poids atomique trouvé. Le sel devrait ainsi renfermer 24,54 p. 0/0 de platine, et l'analyse en a trouvé 24,52 p. 0/0.

MATIÈRES INDIFFÉRENTES; ÉLÉMENTS NITROGÉNÉS ET NUTRITIFS DES VÉGÉTAUX. — M. *Jos. Scherer* (1) et M. *Bence Jones* (2) ont fait des recherches dans le laboratoire de M. *Liebig* sur la composition des substances nitrogénées des végétaux, qui sont les principales matières nutritives des animaux. M. *Liebig* a fait précéder ces analyses de quelques observations générales sur le point de vue physiologique.

M. *Liebig* suppose que les éléments qui concourent à la nutrition des végétaux sont des combinaisons purement inorganiques (Rapport, 1841, p. 93), l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'acide nitrique, etc., etc., et que la destination des végétaux est de transporter les éléments de la nature inorganique dans les combinaisons chimico-organiques, qui deviennent ensuite des matières premières pour la nature animale. De sorte que les végétaux produisent, au moyen de ces combinaisons inorganiques, non-seulement les matières qui appartiennent à chacun d'eux en particulier, mais aussi celles qui leur sont communes à tous, et qui constituent les matières alimentaires des animaux plantivores. Ces matières sont de deux espèces; ou bien elles ne renferment pas de nitrogène, telles que le sucre, la fécule, la gomme, etc., etc.; ou bien elles en renferment, telles que la colle végétale, l'albumine végétale, la mucine, la légumine, etc., en exceptant les bases végétales qu'on peut difficilement envisager comme des matières alimentaires, sauf la théine. L'animal herbivore trouve par conséquent, dans les plantes qu'il mange, des matières qui sont exactement composées comme celles que ses propres liquides doivent contenir; il est donc pourvu par cela même des éléments, principalement nitrogénés tout formés, qui doivent être employés dans le corps avec ou sans modifications préalables par les opérations animales. Cette opinion sur l'origine des éléments nitrogénés des animaux herbivores n'est pas nouvelle; mais M. *Liebig* est le premier qui l'ait exposée avec autant de certitude, en se fondant sur les analyses qui ont été faites de ces substances dans son laboratoire, et qui ont pleinement confirmé la découverte de M. *Mulder*, que ces substances végétales sont aussi bien des combinaisons de protéine (Rapp., 1839, p. 612, Éd. S.) que les combinaisons animales correspondantes.

Pour prouver que chaque modification de protéine qui se trouve dans l'organisation animale est aussi développée dans les végétaux, M. *Liebig* compare le gluten, l'albumine végétale et la légumine, avec les matières qui, selon lui, leur correspondent dans l'organisation animale.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XL., 8.

(2) Ibid., p. 65.

La *fibrine* correspond à une *fibrine végétale*. M. *Liebig* entend par fibrine végétale le résidu insoluble, par exemple, qu'on obtient dans la préparation du gluten de froment après l'avoir traité par l'alcool bouillant. M. *Liebig* indique encore une autre méthode pour la préparer. On fait bouillir de la farine avec de l'eau, de manière à former une bouillie; on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique étendu, tout en continuant l'ébullition, jusqu'à ce que toute la fécule soit transformée en un liquide très-fluide dans lequel nagent la colle végétale et la fibrine végétale qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave, qu'on dissout dans de l'hydrate potassique étendu, et qu'on précipite de cette dissolution en saturant l'alcali exactement; après quoi on les sépare au moyen de l'alcool par la méthode ordinaire.

Tout ce qui est dissous dans les liquides des végétaux, ou ce que l'eau froide extrait des parties solides des végétaux, et ce qui se coagule par l'ébullition, est de l'*albumine végétale*.

M. *Liebig* appelle *caséine végétale* la légumine, c'est-à-dire l'élément nitrogéné et soluble dans l'eau que M. *Einhof* a découvert dans les légumineuses, et que M. *Braconnot*, qui en a fait un examen plus approfondi, avait déjà auparavant comparé à la caséine du lait. M. *Liebig* cite comme une nouvelle preuve de l'identité de ces deux matières, que la dissolution de la légumine se recouvre pendant l'évaporation d'une pellicule, tout comme une dissolution de caséine; que lorsqu'on conserve une dissolution fraîche, elle commence peu à peu à s'aigrir comme le lait, qu'il se forme de l'acide lactique, et que la légumine se coagule comme le lait caillé; enfin que le coagulum se contracte et sépare un petit lait jaune et acide. Le coagulum est du lactate de caséine. Tous les acides coagulent la dissolution de légumine, et les sels magnésiques et calciques la coagulent par l'ébullition comme la caséine du lait. Toutes les deux renferment, à l'état primitif non modifié, beaucoup de phosphate calcique et un peu de phosphate magnésique dissous avec elles dans l'eau, et qui se précipitent quand elles se coagulent. La légumine produit, d'après M. *Braconnot*, toutes les substances qui se forment dans le vieux fromage, quand on la conserve dans un état à moitié sec.

La *colle végétale*, soluble dans l'alcool, est, d'après M. *Liebig*, une combinaison de caséine avec un acide qui est trop difficile à isoler pour pouvoir dire quel acide c'est; mais si l'on dissout de la colle végétale dans de l'ammoniaque étendue, et qu'on ajoute de l'acide acétique à cette dissolution bouillante, il se précipite un coagulum blanc et épais avant que l'ammoniaque soit en entier neutralisée. Ce coagulum contient un peu d'ammoniaque, qui s'en sépare soit quand on le traite à chaud par de l'acide acétique étendu, soit par des lavages et la dessiccation, et après cette opération il a la même composition que l'albumine.

Il a trouvé que la matière mucilagineuse que j'ai signalée dans le glu-

ten de froment (Rapp. 1827, p. 251, Éd. S.), et que M. de *Saussure* a appelée plus tard *mucine* (Rapp. 1834, p. 293, Éd. S.), y était contenue en trop faible quantité pour qu'il soit nécessaire de déterminer son représentant parmi les substances animales, et il ajoute qu'elle doit avoir la même composition que l'albumine et la fibrine, parce que le gluten qui la renferme fournit par l'analyse élémentaire les mêmes résultats que l'albumine et la fibrine analysées chacune séparément.

Ces comparaisons et ces correspondances avec l'organisation animale sont sans aucun doute d'un haut intérêt ; mais elles doivent cependant se borner, sans aller au delà , à indiquer les analogies ainsi que les différences , parce que la connaissance des différences et des analogies est également importante pour en avoir une notion complète. M. *Liebig* n'a cherché et n'a exposé que les analogies ; qu'il me soit donc permis d'attirer l'attention sur les différences. J'ai déjà montré dans le Rapport 1840, p. 317, à l'occasion de la globuline et de la caséine, dont on voulait faire un seul et même corps, combien il est important de ne pas trop se hâter de déclarer deux corps comme identiques d'après l'analogie de certaines propriétés, sans avoir aussi recherché avec attention les différences qu'ils peuvent présenter. Pour ne pas répéter ce qui a été dit, je renvoie au Rapport 1840, p. 317, et je me bornerai à appliquer les principes qui y ont été développés.

On sait depuis fort long-temps que les principaux éléments du sang ont été désignés par éléments du sang analogues au blanc d'œuf, vu l'analogie de leurs propriétés ; mais on ignorait la cause de cette analogie dans certaines propriétés distinctives, malgré les analyses qui en avaient été faites, jusqu'à ce que M. *Mulder*, par un travail exécuté avec une persévérance peu commune et une consciencieuse exactitude rare sur l'analyse des matières animales, réussit à prouver qu'elles sont toutes formées de la même substance organique qu'il appela protéine, dont il détermina la composition, et qui parait se trouver aussi dans l'albumine végétale. Depuis lors on a connu la cause de la similitude de leurs propriétés. M. *Mulder* chercha aussi à découvrir la cause de la non-similitude d'autres propriétés qui nous empêchent d'envisager ces corps comme identiques, et il trouva que la protéine dans ces corps est combinée avec du soufre, du phosphore, du phosphate calcique et magnésique, en proportions très-petites, mais variables. Nous pouvons donc en conclure que la combinaison de ces matières, en proportions différentes avec la protéine, est la cause des différences de certaines propriétés que présentent les combinaisons de protéine, et qui servent à nous les faire distinguer les unes des autres.

Toutes nos investigations n'ont pas suffi jusqu'ici pour nous faire connaître sous quelle forme ce soufre, ce phosphore, etc., etc., sont combinés avec la protéine, et il se passera long-temps probablement avant que

nous sachions quelque chose de positif à cet égard, d'autant plus que des combinaisons d'un corps avec d'aussi petites quantités d'autres corps qui les modifient essentiellement, sont peu communes, quoiqu'il en existe des exemples. Il a été question, p. 119, d'une combinaison de ce genre qui appartient à la nature inorganique. L'outremer est une combinaison d'un silicate double, de soude et d'alumine, avec une très-petite quantité d'une substance qui contient du soufre, du fer et du sodium; et cette substance qui n'existe pas à l'état isolé, et qui n'y entre qu'en si petite quantité, modifie cependant essentiellement les propriétés du silicate. La couleur de la combinaison est bleu-clair ou bleu-foncé, vert-foncé, vert d'herbe ou même rouge, suivant qu'elle renferme des quantités plus ou moins considérables de la matière colorante, ou que celle-ci présente quelques petites différences dans sa composition. Les réactifs détruisent la combinaison colorante, comme nous le savons, ainsi que ses caractères essentiels.

Il est évident que, puisque nous savons que la cause de l'analogie des matières qui renferment de la protéine réside dans leur élément principal, la protéine, il n'y a pas un grand intérêt à faire des comparaisons sur les propriétés qui en dépendent; mais il y a de l'intérêt à en faire sur celles qui dépendent des corps avec lesquels la protéine est combinée. Il s'agit donc de faire des comparaisons, dans le but de découvrir jusque dans les plus petits détails les différences plus ou moins grandes que présentent les autres propriétés, et qui nous mettent à même de déterminer parmi les combinaisons qui renferment de la protéine, quelle est celle que nous examinons. Le mérite de notre travail est de découvrir des distinctions minutieuses, mais sûres, de manière à ne pas confondre les combinaisons les unes avec les autres.

De confondre, par des comparaisons très-ingénieuses peut-être, des choses qui ne sont pas entièrement identiques, pour créer des vues générales, est un genre de poésie scientifique qui entraîne souvent la persuasion chez ceux qui n'ont pas eux-mêmes étudié le sujet. Mais si je ne me trompe, c'est une manière fautive de traiter des questions scientifiques.

Après cette digression, sur laquelle je désirais attirer l'attention de mes plus jeunes lecteurs, je reviens aux comparaisons de M. *Liebig*.

1^o La *fibrine végétale*, qui est, d'après M. *Liebig*, la partie du gluten de froment insoluble dans l'alcool, est, d'après M. *Liebig*, aussi insoluble dans l'ammoniaque caustique étendue. Si l'on compare cette matière avec la fibrine végétale, on trouve qu'elle en diffère : 1^o par la forme, elle ne présente pas de fils qui s'entrelacent comme la fibrine; 2^o parce qu'elle ne possède pas la propriété de dégager de l'oxygène par son contact avec le bioxyde hydrique; ce qui est le caractère distinctif de la fibrine, relativement aux autres combinaisons qui renferment de la

protéine. On ne peut donc pas les comparer; elle ressemble, au contraire, exactement à la modification isomère de l'albumine, qu'on appelle albumine coagulée, tant par son aspect que par ses propriétés chimiques, et on peut aussi l'obtenir en chauffant jusqu'à l'ébullition un liquide qui renferme de l'albumine végétale, ou bien en le précipitant par un grand excès d'alcool très-concentré. On l'envisagerait donc avec bien plus de raison comme de l'albumine végétale dans cette modification isomère, quelle que soit la manière dont elle aurait été coagulée. Il y a deux inconvénients à donner à cette substance le nom de fibrine végétale : 1^o parce qu'on pourrait croire que c'est une substance du règne végétal qui est en effet de la fibrine animale, ce qui évidemment n'est pas vrai; et 2^o parce que ce nom a été donné auparavant et avec plus de raison à la combinaison chimique qui constitue les bois et l'aubier des végétaux.

2^o La *caséine végétale*, ou légumine, possède effectivement des analogies de propriétés frappantes avec la caséine; mais il y a aussi des différences qui méritent d'être mentionnées. Elle donne des combinaisons insolubles avec la baryte et la chaux; tandis que la caséine donne avec ces bases des combinaisons solubles. Si on les précipite toutes deux par l'acide sulfurique, par exemple, et qu'après avoir lavé ce précipité on le traite à chaud par de l'eau et du carbonate calcique ou barytique, la caséine se dissout, comme on sait; mais la légumine ne se dissout pas, ainsi que M. *Liebig* l'indique. En outre, la caséine produit du caséum avec de la présure; mais que donne la légumine? Il paraît que M. *Liebig* n'avait pas fait cette expérience capitale, avant de changer le nom de légumine contre celui de caséine végétale. Je ne l'ai pas faite non plus; mais j'ai de la peine à croire qu'on pourrait obtenir du caséum en traitant une infusion de haricots ou de pois, quelque concentrée qu'elle soit, par de la présure, et dès lors leur dissemblance est bien tranchée.

3^o M. *Liebig* n'a point prouvé que la *colle végétale* (celle qui est soluble dans l'alcool) soit de la caséine végétale coagulée par un acide indéterminé. Il l'a dissoute dans de l'ammoniaque caustique très-étendue, et a trouvé qu'elle se précipitait en saturant le dissolvant par l'acide acétique, même avant que l'ammoniaque fût entièrement saturée, et que dans ce dernier cas elle renfermait un peu d'ammoniaque en combinaison. C'est ce qui doit arriver avec tout corps insoluble dans l'eau, qu'on dissout dans l'ammoniaque étendue, et auquel on ajoute ensuite un acide. Cela aurait été différent s'il avait produit de la colle végétale avec toutes ses propriétés caractéristiques, en coagulant la légumine par un des acides qu'on pouvait y supposer. Tant que cette dernière opération n'aura pas réussi, on aura raison de douter de l'exactitude des données sur la nature de la colle végétale.

Voici les résultats des analyses élémentaires de MM. *J. Scherer* et *B. Jones*. Le gluten de froment (c'est-à-dire un mélange de colle végé-

tale de mucine et d'albumine végétale coagulée) et l'albumine coagulée pure (la fibrine végétale de M. Liebig), ont donné séparément :

	Gluten.		Albumine coagulée.	
	M. Scherer.	M. Jones.	M. Jones.	M. Mulder (1).
Carbone. . . .	54,605	55,22	55,85	54,99
Hydrogène. . .	7,502	7,42	7,02	6,87
Nitrogène. . .	15,810	15,98	15,58	15,66
Oxygène	} . . 22,285	} . . 21,58	} . . 23,56	} . . 22,48
Soufre				
Phosphore				

La légumine a donné :

	M. Scherer.	M. Jones.
Carbone.	54,158	55,05
Hydrogène. . . .	7,156	7,59
Nitrogène. . . .	15,672	15,89
Oxygène	} . . . 25,054	} . . 21,47
Soufre		

Ces expériences prouvent suffisamment que ces substances sont des combinaisons de protéine; il reste encore à déterminer d'une manière plus exacte les différences du corps ou des corps qui se combinent avec elle, et qui sont la cause des dissemblances que ces combinaisons présentent dans certains cas.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DE LA GOMME, DE LA DEXTRINE, DU SUCRE DE RAISIN ET DU SUCRE DE CANNE. — M. Trommer (2) a trouvé que l'oxyde cuivrique est un réactif très-sûr pour distinguer entre eux la gomme, la dextrine, le sucre de raisin et le sucre de canne. On ajoute à la dissolution d'une de ces substances un peu d'hydrate potassique, puis on y verse goutte à goutte une dissolution étendue de sulfate cuivrique.

Une dissolution de *gomme* produit un précipité bleu, qui est une combinaison de gomme avec de l'oxyde cuivrique, ressemblant parfaitement à de l'hydrate cuivrique; mais, quoiqu'il soit insoluble dans une solution de potasse, il se dissout dans l'eau pure et supporte l'ébullition sans se décomposer.

La gomme adragante et l'amidon dissous dans l'hydrate potassique se comportent de la même manière.

La *dextrine*, au contraire, ne produit pas de précipité, mais une li-

(1) Rapport 1839, p. 612 (Éd. S.). L'analyse de M. Mulder était plutôt celle de la protéine, car le soufre et le phosphore avaient été enlevés; et c'est aussi ce qui devait avoir eu lieu avec le gluten de M. Scherer, qui a été dissous dans l'hydrate potassique et précipité de cette dissolution par l'acide acétique.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 360.

queur d'un bleu foncé, inaltérable par le froid, et qui ne tarde pas à déposer un précipité rouge-cristallin d'oxyde cuivreux, quand on la chauffe au delà de 85°. Quand on mêle de la gomme et de la dextrine dans la même dissolution, l'oxyde cuivrique précipite la gomme, et la dextrine reste, sous forme d'une combinaison bleu-foncé, dissoute dans la liqueur. La gomme et la dextrine sont donc, sans contredit, des corps différents. Des expériences ont prouvé que la gomme arabique ne renferme pas de dextrine, et que dans la préparation de la dextrine par l'amidon il ne se forme pas de gomme proprement dite. Si l'on obtient un précipité, c'est de l'amidon inaltéré qui est facile à reconnaître par l'iode.

Le *sucré de raisin*, ainsi que la dextrine, produit une liqueur bleu-foncé; mais après quelques instants il se sépare de l'oxyde cuivreux sans qu'on élève la température. Si l'on chauffe la dissolution jusqu'à l'ébullition, elle ne tarde pas à devenir incolore, et tout le cuivre se précipite sous forme d'oxyde cuivreux. Une liqueur qui renferme $\frac{4}{100000}$ de sucre de raisin en dissolution donne un précipité rouge sensible quand on y ajoute un peu d'hydrate potassique et quelques gouttes de sulfate cuivrique; un millionième de sucre de raisin suffit encore pour communiquer à la liqueur une teinte rouge sensible suivant la position dans laquelle on la regarde contre la lumière.

Le *sucré de canne* se comporte comme la dextrine; cependant il en diffère en ce que, lorsque l'hydrate potassique est en excès, on peut chauffer la dissolution jusqu'à l'ébullition sans que l'oxyde cuivreux se précipite; cependant il finit bien par se séparer quand on prolonge l'ébullition. Si l'on examine à l'aide de ce réactif une dissolution de sucre de canne auquel on a ajouté un peu de ferment, on trouve que le sucre de canne passe très-rapidement à l'état de sucre de raisin avant d'entrer en fermentation. (Voy. plus bas, art. Produits de la fermentation.)

Le *sucré de lait* présente la même réaction que le sucre de raisin; cependant la réduction de l'oxyde cuivreux est plus prompte avec le sucre de lait.

M. *Trommer* ajoute qu'on peut se servir de cette réaction avec avantage pour découvrir les plus petites traces de sucre dans le chyme, dans le chyle et dans le sang. M. *Trommer* n'a pas trouvé de sang qui renfermât du sucre naturellement; mais en lui ajoutant $\frac{4}{100000}$ de son poids de sucre de raisin, on peut le découvrir très-distinctement au moyen de ce réactif.

SUCRE DE MANNE AVEC DES BASES ET DU SEL MARIN. — M. *Riegel* (1) a fait quelques expériences sur la manière dont se comporte le sucre de manne envers les bases et envers quelques sels. Il se combine avec les alcalis; mais ces combinaisons ne tardent pas à se décomposer et à se

(1) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 693.

colorer. Ces combinaisons ont une saveur amère et âcre, qui fait place de nouveau à la saveur ordinaire du sucre de manne, quand on sature l'alcali par un acide. Il dit que l'alcool produit un précipité blanc floconneux et soluble dans l'eau, dans une combinaison de sucre de manne et de potasse; mais il n'ajoute pas si ce précipité renferme de la potasse, ou bien si c'est seulement du sucre de manne. Le sucre de manne dissout, à l'aide de l'ébullition, près de la moitié de son poids de chaux; il dissout aussi de la baryte, de la strontiane et de la magnésie. Les trois premières dissolutions ont une saveur amère, et déposent à l'air des cristaux de la base carbonatée. La combinaison avec la magnésie ne s'altère pas; elle a une saveur plus douce que le sucre de manne seul, et elle ne dépose pas de carbonate magnésique. Il dissout un peu d'oxyde plombique; et si l'on évapore cette dissolution à l'aide de la chaleur, il se précipite des flocons blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acétate plombique, et qui renferment 54 p. % d'oxyde plombique. Ce qui correspond à $Pb + C^6 H^{14} O^6$, c'est-à-dire à l'atome de chaque élément. L'alumine, l'oxyde zincique, les oxydes du fer, l'oxyde cadmique, l'oxyde stannique, l'oxyde bismuthique, l'oxyde cuivrique, l'oxyde mercurieux et l'oxyde antimonique ne s'y dissolvent pas. L'oxyde mercurique, ainsi que les sels de mercure, d'argent et d'or, exercent une action décomposante sur la composition du sucre de manne.

Le sel marin se combine avec le sucre de manne, et produit un composé cristallisé dont les cristaux ne ressemblent pas à ceux du sel marin; ils sont incolores, durs, cassants, leur saveur est à la fois salée et douceâtre; ils sont solubles dans l'eau, et s'obtiennent de nouveau par la cristallisation. Ils sont presque insolubles dans l'alcool. Ils renferment, à ce qu'il paraît, 24 p. % de sel marin, ce qui correspond à $Na Cl + 2 C^6 H^{14} O^6$.

MUCILAGE VÉGÉTAL DES GRAINES DE L'HERBE AUX PUCES, ET DES GRAINES DE LIN. — M. *Braconnot* (1) a examiné le mucilage des graines du psyllium (l'herbe aux puces). Il ressemble d'une manière générale au mucilage des graines de lin; mais il possède à un plus haut degré la faculté de rendre l'eau mucilagineuse. 1 partie de mucus sec des graines de l'herbe aux puces suffit pour rendre 1000 parties d'eau aussi glaireuses que du blanc d'œuf. Pour produire le même degré de mucosité avec du mucilage de graines de lin, il faut mêler à l'eau 10 fois plus de ce dernier.

Voici du reste leurs propriétés: Quand on évapore la liqueur glaireuse, elle dépose le mucilage à la surface sous forme d'une pellicule qu'on peut enlever, et l'on peut continuer cette opération tant qu'il reste du liquide. L'alcool extrait du résidu séché, un peu de sel marin et un

(1) Journal de Chimie médic., VII, 513.

peu d'acétate potassique et sodique. Le mucilage séché a des propriétés différentes. Il renferme à cet état une matière nitrogenée (probablement de l'albumine végétale) qui l'accompagne à l'état glaireux, et qui est la cause que le liquide qu'il produit par la distillation sèche dégage de l'ammoniaque quand on le sursature par de l'hydrate potassique. Les alcalis n'altèrent pas cet état glaireux, quoiqu'il paraisse se combiner avec les bases. Sa dissolution dans l'eau produit un précipité par l'eau de baryte. L'eau de chaux contient trop peu de chaux pour produire un précipité; mais en le faisant digérer avec du lait de chaux, il en est précipité. Le mucilage de l'herbe aux puces conserve sa limpidité quand on ajoute de l'acétate plombique, et même quand on chauffe à l'ébullition; mais si l'on filtre, il passe un liquide très-fluide, tandis qu'il reste sur le filtre une combinaison transparente et gélatineuse du mucilage avec l'oxyde plombique. L'acétate plombique précipite le mucilage des graines de lin sous forme d'une masse blanche gélatineuse. Le sous-acétate plombique les coagule tous deux en masse blanche gélatineuse et volumineuse, et il ne reste point de mucilage dans la liqueur.

Quand on mélange le mucilage en dissolution dans l'eau avec un peu d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, et qu'on fait digérer le mélange, l'eau perd sa mucosité et dépose peu à peu une matière nitrogenée, brun-jaune, qui produit de l'ammoniaque et une huile pyrogénée par la distillation sèche, et dont le charbon laisse une cendre rougeâtre assez abondante. La dissolution dans l'acide chlorhydrique renferme une matière gommeuse (dextrine?); et lorsqu'on sature l'acide par de la craie, on peut précipiter cette matière de la dissolution concentrée au moyen de l'alcool. Cette gomme est collante et non mucilagineuse. Avec l'acide nitrique on obtient de l'acide oxalique et un peu d'acide nitropicrique, mais point d'acide mucique.

HUILES GRASSES; BEURRE DE MUSCADE; ACIDE MYRISTIQUE. — M. *Playfair* (1) a examiné dans le laboratoire de M. *Liebig* l'huile grasse solide de la noix de muscade, et a trouvé que sa composition est différente de celle que M. *Pelouze* avait déduite de ses expériences, d'après lesquelles il l'envisageait comme étant du margarate glycérique. Elle est composée de trois corps gras, dont deux sont solubles dans l'alcool froid, et dont le troisième, qui constitue la partie solide proprement dite, et qui est le plus abondant, est peu soluble dans l'alcool.

On obtient l'*huile solide* en dissolvant dans l'éther bouillant la partie qui ne se dissout pas dans l'alcool par une digestion à une douce chaleur; on sépare la dissolution bouillante qui dépose par le refroidissement la graisse qu'on doit exprimer fortement dans du papier Joseph. Un des caractères de sa pureté est qu'après l'avoir fondue elle se fige à

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, xxxvii, 152.

+ 51°; si la température est inférieure, il faut répéter cette opération jusqu'à ce qu'on atteigne 51°. Cette graisse donne, par la saponification, de la glycérine et un sel d'un nouvel acide, que M. *Playfair* a appelé *acide myristique* (de *myristica*, le nom générique de la plante); il désigne la graisse elle-même par *myristine*.

Pour se procurer l'acide, on fait bouillir la graisse avec une forte lessive de potasse. On obtient une dissolution qui n'est ni épaisse ni visqueuse. On sépare le nouveau sel en ajoutant du sel marin, et l'on répète cette opération une couple de fois pour séparer toute la glycérine.

On dissout ensuite le savon dans l'eau et on le précipite bouillant par de l'acide chlorhydrique qu'on continue à ajouter jusqu'à ce que le liquide ait une réaction acide. L'acide myristique se sépare sous forme d'une huile incolore qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. On l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante pour le dépouiller du sel marin et de l'excès de l'acide chlorhydrique.

L'acide myristique est d'un blanc de neige; il est cristallin, très-soluble dans l'alcool bouillant, et se dépose par le refroidissement en cristaux soyeux. Il est peu soluble dans l'éther froid, mais il s'y dissout facilement à une température supérieure à 50°. La plus grande partie se décompose quand on le soumet à la distillation sèche; cependant il en passe une petite quantité sans altération. Il ne se forme pas d'acide gras.

L'analyse élémentaire par la combustion a donné les résultats suivants :

	Acide libre.				Sel barytique.		
	Trouvé.	Atom.	Calculé.	Trouvé.	Atom.	Calculé.	
Carbone. .	74,06	74,00	28	74,06	57,09	28	57,52
Hydrogène.	12,29	12,02	56	12,09	8,95	54	9,02
Oxygène. .	15,65	15,98	4	15,85	8,09	5	8,04
				Baryte.	25,97	1	25,62

La formule de l'acide anhydre est par conséquent $C^{28}H^{54}O^5$; son poids atomique est 2777,12, et il renferme en 100 parties 77,46 de carbone, 12,18 d'hydrogène et 10,41 d'oxygène. La formule de l'acide cristallisé est $C^{28}H^{54}O^5 + \dot{H}$, et dans les sels neutres l'atome d'eau est remplacé par \dot{R} .

M. *Playfair* observe qu'il présente quelque analogie avec l'acide œnanthique, en ce que 2 atomes d'acide œnanthique renferment 2 atomes d'hydrogène de moins que 1 atome d'acide myristique n'en renferme. Celui-ci renferme 1 atome de carbone de moins que l'acide cocinique. (Rapport 1841, p. 137).

L'acide myristique se rapproche aussi de l'acide margarique, en ce que 1 atome d'acide myristique, plus 6 atomes d'eau, équivalent à l'acide

margarique. Il se distingue de l'acide margarique par ses propriétés chimiques, son point de fusion qui est plus bas, sa plus grande solubilité dans l'alcool, ainsi que celle de ses sels à base alcaline; enfin principalement parce qu'il ne produit pas de sels acides avec les alcalis. L'acide nitrique le décompose par l'ébullition; les produits de cette décomposition sont solubles dans le liquide acide et n'ont pas été examinés.

Le sel potassique se prépare en saturant l'acide par du carbonate potassique, et redissolvant le sel dans l'alcool anhydre qui sépare l'excès de carbonate potassique. Il est blanc, très-soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Sa dissolution dans l'eau est très-fluide. Après la dessiccation, il ne renferme plus d'eau.

Le sel barytique se précipite quand on décompose le sel potassique par un sel barytique. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool, et est anhydre quand il est sec.

Le sel plombique s'obtient de la même manière: c'est un mélange de sels à différents degrés de saturation. Quand on fait bouillir pendant long-temps de la myristine non saponifiée avec de l'eau de Goulard, l'oxyde plombique la saponifie, la glycérine se dissout dans la liqueur, et on peut l'en retirer en séparant le plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporant la dissolution. L'acide myristique se précipite en combinaison avec l'oxyde plombique sous forme d'un sel double, avec l'acétate plombique. Ce précipité est une poudre insoluble, blanche et pesante, qui a été soumise à l'analyse, et qui se compose de $\text{Pb}^3 \bar{\text{A}} + 4 \text{Pb} \bar{\text{M}}\text{y}$; ($\bar{\text{M}}\text{y} = \text{C}^{28} \text{H}^{54} \text{O}^3$).

Le sel cuivrique se précipite sous forme d'une poudre vert-pâle insoluble dans l'eau, et qui contient de l'eau.

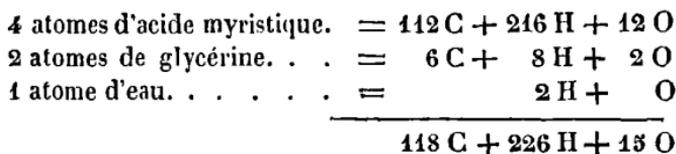
Le sel argentique est une poudre blanche, légère, qui noircit rapidement à la lumière. Il est soluble dans l'ammoniaque caustique et cristallise par l'évaporation spontanée en grands cristaux transparents (il n'a pas indiqué s'ils renferment de l'ammoniaque ou non). Il paraît renfermer 1 atome d'eau de combinaison pour 2 atomes de sel.

La myristine, c'est à-dire le myristate glycérique, purifiée par des cristallisations répétées dans l'éther bouillant en l'exprimant entre chaque opération, est une substance soyeuse et cristalline, soluble dans l'éther bouillant en toutes proportions, moins soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'eau. Elle fond à $+ 31^\circ$.

L'analyse élémentaire par la combustion a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	75,54	118	75,63
Hydrogène. . .	12,22	226	11,82
Oxygène. . .	12,24	15	12,53

qu'il interprète de la manière qui suit :



La composition qu'il attribue à la glycérine, dont la formule est $\text{C}^6 \text{H}^{14}$

O^3 d'après M. *Pelouze*, c'est-à-dire qui renferme $6 \text{ H} + 3 \text{ O} = 3 \text{ H}$ de plus que la formule ci-dessus ne l'indique pour 2 atomes, repose sur une analyse de la palmitine par M. *Stenhouse* (1). La palmitine donne par la saponification de la glycérine et de l'acide palmitique; et comme dans l'analyse de la palmitine on a retranché les éléments de 1 atome d'acide palmitique des résultats obtenus, il restait pour la glycérine $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}$, formule qu'on a envisagée comme étant l'expression de sa composition.

La *partie liquide* que l'alcool extrait du beurre de muscade se compose d'une huile volatile et d'une huile grasse qu'on peut séparer en les distillant avec de l'eau. Si on les distille sans eau, on obtient d'abord l'huile volatile, puis de la paraffine qui résulte de la décomposition de l'huile grasse. Il reste dans la cornue une masse noire soluble dans l'hydrate potassique, et que l'acide chlorhydrique sépare de la dissolution chaude sous forme d'une huile noire, qui en se figeant prend l'aspect de l'humine. En la dissolvant dans l'alcool et évaporant, il se sépare d'abord une huile noire, puis une huile incolore, qui ne cristallisent ni l'une ni l'autre, mais qui forment toutes deux des combinaisons avec les bases. L'huile noire ne perd pas sa couleur quand on la traite par du charbon de bois.

ACIDE STÉARIQUE ET ACIDE NITRIQUE. — M. *Bromeis* (2) a continué ses recherches sur la décomposition de l'acide stéarique et de l'acide margarique par l'acide nitrique (Rapport 1844, p. 153). Il a trouvé, comme nous avons vu, que l'acide stéarique se transforme d'abord en acide margarique par une oxydation très-simple aux dépens de l'acide nitrique; de sorte que $\text{R}^2 \text{O}^5$ devient $2 \text{R} \text{O}^3$; et que l'acide margarique se convertit par l'action prolongée de l'acide nitrique en acide succinique et acide subérique. Cet acide succinique, qu'on obtient par la cristallisation dans l'eau-mère, après que l'acide subérique s'est déposé, ne cristallise pas en tables brillantes, qui est la forme de l'acide succinique, mais en grains ronds. Cette circonstance semblait indiquer une différence qui paraissait dépendre d'une petite quantité d'acide subérique qui y serait resté. On ne pouvait pas réussir à séparer l'acide

(1) Ann. der Chem. et Pharm., xxxvi, 55.

(2) Ibid., xxxvii, 292.

subérique en précipitant par des sels métalliques, car l'un et l'autre donnent des combinaisons insolubles ; mais en revanche on réussit parfaitement par la sublimation ; l'acide succinique sublime et l'acide subérique est détruit en laissant un résidu de charbon. En redissolvant le sublimé dans l'eau, l'acide succinique cristallise en tables, qui est sa forme ordinaire, et on l'obtient ainsi à un état de pureté parfaite.

Si de deux atomes d'acide margarique = 68 C + 152 H + 6 O
on retranche 36 H et qu'on ajoute 24 O = — 36 H + 24 O

On obtient: = 68 C + 96 H + 30 O

D'un autre côté :

7 atomes d'acide subérique. . . = 56 C + 84 H + 21 O

Plus 3 atomes d'acide succinique. ≃ 12 C + 12 H + 9 O

Donnent: = 68 C + 96 H + 30 O

ACIDE OLÉIQUE ET ACIDE NITRIQUE ; ACIDE AZOLÉIQUE. — Dans le Rapport précédent, pag. 136, j'ai montré que M. *Bromeis*, en répétant les expériences de M. *Laurent*, avait confirmé l'existence d'un grand nombre d'acides différents qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique, et avait trouvé un éther qui, d'après les données de M. *Laurent*, devait être l'œnanthate éthylique, mais dont il n'avait pas eu le temps de déterminer la composition. Depuis lors il en a fait l'analyse (1), et il en est résulté que cet éther est de l'azoléate éthylique, dont l'existence de l'acide avait été mise en doute par M. *Bromeis*. Cet éther est composé de

	Trouvé. Atomes. Calculé.		
Carbone.	68,82	18	68,75
Hydrogène.	11,52	36	11,25
Oxygène.	19,86	4	20,02.

= C¹⁸ H³⁶ O⁴. En retranchant de cette formule 1 atome d'oxyde éthylique = C⁴ H¹⁰ O, il reste C¹⁴ H²⁶ O³ pour la formule de l'acide azoléique qui, selon lui, paraît être un degré d'oxydation supérieur du radical de l'acide œnanthique. M. *Laurent* avait confondu l'acide de cet éther avec l'acide œnanthique, qui ne s'y trouve point ; l'acide de cet éther est un degré d'oxydation supérieur du même radical, qui est à

l'acide œnanthique : $\ddot{\text{R}} : \ddot{\text{R}}$. La quantité de cet éther qui se forme est très-petite ; de sorte que M. *Bromeis* n'avait pas pu s'en procurer assez pour en extraire l'acide et l'examiner séparément. Nous apprendrons cependant à le connaître plus bas.

En réunissant tous les produits de la décomposition de l'acide oléique

(1) Ann. der Chemie und Pharm., xxxvii, 300.

ou de l'acide phosphorique vitreux. Quand il est sec, c'est un liquide oléagineux incolore et transparent, qui jouit d'une odeur aromatique et d'une saveur piquante et irritante. Il bout à 148°; mais à cette température il ne tarde pas à noircir, de sorte qu'on ne peut pas distiller cet acide seul. Il brûle avec une flamme claire et fuligineuse. L'analyse élémentaire de cet acide, ainsi que du sel d'argent, a conduit aux résultats suivants :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone .	63,53	14	63,05	55,56	14	55,86
Hydrogène.	10,60	28	10,63	5,68	26	5,43
Oxygène .	24,07	4	24,32	9,78	3	10,07
			Oxyde argentique. . .	48,98	1	48,64

La formule de l'acide est donc $\dot{\text{H}} + \text{C}^{14} \text{H}^{26} \text{O}^3$, et dans ses sels l'atome d'eau est remplacé par $\dot{\text{R}}$. La remarque de M. *Bromeis* que cet acide est un degré d'oxydation supérieur du radical de l'acide œnanthique a engagé M. *Tilley* à changer le nom de ces acides pour leur donner un nom plus scientifique. Il donne le nom d'*œnanthyle* au radical $\text{C}^{14} \text{H}^{26}$, d'où résulte pour l'acide œnanthique le nom d'*acide œnanthyleux* (ou œnantheux), et pour l'acide alozéique celui d'*acide œnanthylrique* (ou œnanthique). Ce changement de nom est une bonne acquisition, car le nom d'acide azoléique était un nom très-impropre.

Le sel *potassique* est incristallisable; il forme après l'évaporation une gelée épaisse et transparente.

Le sel *barytique*, préparé en faisant bouillir la dissolution alcoolique de l'acide avec du carbonate barytique jusqu'à ce que toute réaction acide ait disparu, cristallise par le refroidissement en écailles nacrées, solubles

dans l'eau et l'alcool et insolubles dans l'éther. Il est anhydre, $\text{Ba} \ddot{\text{O}}\text{e}$.

Le sel *plombique*, préparé de la même manière, cristallise aussi en écailles. Par la double décomposition dans l'eau, il se précipite une poudre jaune-citron, et insoluble dans l'eau.

Le sel *cuivrique* est peu soluble; on l'obtient en beaux cristaux verts et soyeux en versant l'acide dans une dissolution d'acétate cuivrique et laissant reposer.

Le sel *argentique* s'obtient en flocons blancs par la double décomposition. Quand on soumet ce sel à la distillation sèche, on obtient dans le récipient une huile et une graisse solide qui n'ont ni l'une ni l'autre les propriétés d'un acide. La graisse solide se dissout dans l'alcool chaud et se dépose par le refroidissement en cristaux aciculaires qui n'ont pas été étudiés.

Si l'on décante pendant qu'elle est chaude la liqueur acide qui reste

dans la cornue après la préparation de l'acide œnanthylrique, elle dépose par le refroidissement de l'acide subérique,

CIRE, SON BLANCHIMENT. — M. *Solly* (1) propose la méthode suivante comme très-avantageuse pour blanchir rapidement la cire. On fond la cire à une douce chaleur dans un vase de pierre, et l'on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu du double de son poids d'eau. Après cela, on y mêle par petites portions du nitrate sodique, et on remue le tout en maintenant une chaleur modérée; on prolonge l'opération jusqu'à ce que l'acide nitrique mis en liberté ait entièrement détruit la couleur jaune, et que la cire soit devenue incolore. On la laisse se figer, puis on la refond avec de l'eau pure pour enlever l'acide libre et le sulfate sodique.

HUILES ESSENTIELLES; ESSENCE D'ORANGE. — M. *Vœlckel* (2) a analysé dans le laboratoire de M. *Wœhler* l'huile obtenue par la distillation d'écorces d'oranges pilées, mélangées avec de l'eau, et a trouvé qu'elle possède exactement la composition de l'essence de cédrat = $C^5 H^8$.

ESSENCE DE CÉDRAT. — M. *Deville* (3) a montré que lorsqu'on traite l'essence de cédrat par de l'alcool et un peu d'acide nitrique, comme l'a indiqué M. *Wiggers* pour l'essence de térébenthine (Rapport 1841, p. 151), on obtient au bout d'un mois des cristaux parfaitement semblables à ceux que produit l'essence de térébenthine. Ils ont les uns et les autres la même composition, ils sont isomorphes, et forment des prismes rectangulaires droits.

ESSENCE DE CÈDRE. — M. *Walter* (4) a analysé l'essence du cèdre de Virginie: c'est une masse molle, blanche, légèrement rougeâtre et cristalline, qui perd un peu d'eau entre 100° et 150°. Par le refroidissement, elle commence à se figer à 27° et la température monte alors à 52°. Elle bout à 275°, et à 282° elle passe presque toute à la distillation. A 390°, il reste dans la cornue une masse noire et visqueuse altérée par la forte chaleur.

La partie qui a passé à la distillation se compose d'un corps solide et d'un liquide jaune-paille. On peut les séparer en les pressant. Le corps solide bien pressé se dissout dans l'alcool, et s'obtient pur et dégagé du corps liquide après plusieurs cristallisations successives dans ce véhicule.

L'huile solide qui a été fondue est, après le refroidissement, une masse cristallisée, douée d'un grand éclat. Elle a une odeur aromatique particulière, analogue à celle du bois des crayons, qui est en général du bois de cèdre. Sa saveur est incertaine. Elle fond à 74° et bout à 283°. Elle est peu soluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool, et se dépose dans

(1) *Journal für pr. Chemie*, xxii, 372.

(2) *Ann. der Chem. et Pharm.*, xxxix, 120.

(3) *L'Institut*, n° 416, p. 427.

(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, i, 498.

ce dernier, pendant le refroidissement, en aiguilles soyeuses. La densité de son gaz est 8,4 d'après l'expérience. M. *Walter* exprime sa composition, d'après son analyse, par la formule $C^{32} H^{52} O^2$; mais l'analyse s'accorde mal avec cette formule et a besoin d'être répétée.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	81,76	52	82,5	50	81,56
Hydrogène. .	11,52	52	10,9	52	11,54
Oxygène. . .	6,92	2	6,8	2	7,10

Si l'on calcule la densité d'après la formule, en supposant que les 88 volumes sont condensés en 4 volumes, on obtient 8,16.

La *partie liquide* de l'essence de cèdre ne contient pas d'oxygène. La partie solide passe à l'état de la partie liquide en la distillant sur de l'acide phosphorique anhydre. Elle est d'un jaune très-pale, son odeur est différente de celle de la précédente, et sa saveur est un peu poivrée; sa pesanteur spécifique est 0,984 à + 15°; elle bout à 248°. L'acide sulfurique la noircit et sépare une huile jaunâtre plus fluide, mais il ne donne pas naissance à un acide sulfurique copulé. Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	88,9	52	89,0
Hydrogène. . .	11,4	48	11,8

Ces nombres s'accordent très-bien avec la formule de l'essence de térébenthine, qui a la même composition que l'essence de genévrier; or, comme le cèdre est une espèce de genévrier, il est très-probable que des analyses plus exactes prouveraient que l'essence de cèdre possède également la même composition; le second calcul de la composition de l'huile solide, que j'ai ajouté, s'en écarte moins que celui de M. *Walter*.

ESSENCE D'ÉLÉMI. — M. *Deville* (1) a examiné l'huile volatile qu'on obtient en distillant la résine d'élémi avec de l'eau. Il l'a trouvée composée comme l'essence de térébenthine, ainsi que l'avait montré M. *Stenhouse* (Rapp. 1841, p. 160). Voici les propriétés qu'il a fait connaître : elle est incolore et très-fluide, son odeur est agréable, sa pesanteur spécifique est 0,849 à + 11°,5. Son pouvoir de réfraction est le même que celui de l'essence de térébenthine, savoir 1,4719 à + 14°. Elle tourne le plan de polarisation à gauche et est une des substances qui le tournent le plus de ce côté. Elle bout à 174°. La densité de sa vapeur est la même que celle de l'essence de citron. Contrairement à l'assertion de M. *Stenhouse*, elle produit avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisée et une combinaison incristallisable, qui sont isomères entre elles et avec celle de l'essence de citron, savoir $C^{10} H^{18} Cl^2$. Elle absorbe 47,68 p. 100 de son poids de gaz acide chlorhydrique; mais la combinaison so-

(1) L'Institut, n° 369, p. 22.

lide ne se dépose pas avant qu'on ait éloigné l'acide chlorhydrique en excès par l'évaporation dans l'air sec. Elle n'exerce pas d'influence sur le plan de rotation de la lumière polarisée.

ESSENCE DE POMME. — M. *Rossignon* (1) a observé que les pommes qui sont en proie à une modification morbide qu'il appelle cellulostase, et qui se fait connaître par l'odeur de muse qu'elle répand, produisent par la distillation avec de l'eau une huile volatile qui bout à $+ 109^{\circ}$, et qui se compose, d'après son analyse, de :

Carbone.	63,13
Hydrogène.	20,63
Oxygène.	15,13

La maladie peut se communiquer d'une pomme à une autre par l'inoculation. On peut même, d'après M. *Pelouze*, l'inoculer dans des prunes, qui donnent alors une huile analogue à l'essence d'amandes amères; et dans des raisins, dont les pepins produisent ensuite une huile dont l'odeur rappelle le patchouly.

ESSENCE DE LACTUCA SATIVA. — M. *Pagenstecher* (2) a trouvé que lorsqu'on cohobe plusieurs fois l'eau qui a passé à la distillation des feuilles de lactuca sativa avec l'eau, et qu'on ajoute à chaque fois des feuilles nouvelles, on finit par obtenir une eau d'où l'éther extrait une huile volatile incolore très-fluide, et d'une odeur et d'une saveur irritantes. Si l'on abandonne à elle-même l'eau qui a passé à la distillation, elle dépose après quelque temps des flocons cristallins de soufre; et si on l'évapore quand l'odeur a disparu, on obtient un résidu blanc-jaunâtre d'où l'alcool extrait de la résine et du soufre.

ESSENCE DE SEMINA CINÆ. — M. *Vœlchel* (3) a analysé dans le laboratoire de M. *Wæther* l'huile qu'on obtient par la distillation de semina cinæ. Elle est jaunâtre, et son poids spécifique est 0,936. On l'obtient incolore par une nouvelle distillation. Elle paraît être un mélange de deux huiles isomères d'une volatilité différente, mais qu'on ne peut pas séparer complètement par la distillation. L'analyse 1 est celle de la plus volatile, et l'analyse 2 celle de la moins volatile :

	1.	2.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	77,983	77,972	18	78,038
Hydrogène.	10,460	10,565	50	10,619
Oxygène.	11,553	11,473	2	11,543

= C¹⁸ H⁵⁰ O².

Quand on la distille avec un excès d'hydrate potassique, on obtient une huile qui ressemble à l'essence de menthe poivrée.

(1) Journal für pr. Chemie, xxiii, 293.

(2) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 191.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 110.

DILATATION DES HUILES ESSENTIELLES PAR LA CHALEUR. — M. *Au-bergier* (1) a communiqué un extrait d'un travail sur les propriétés physiques des huiles volatiles composées d'après la formule $C^{10} H^{16}$. Il a trouvé que l'essence de térébenthine, l'essence de genièvre et l'essence de citron ont la même pesanteur spécifique à un même nombre de degrés au-dessous de leur point d'ébullition. Le changement de volume entre 0° et 100° est d'une manière générale de $\frac{1}{110}$ de leur volume. L'essence de cubèbe fait une exception singulière, car la dilatation est de $0,82473$ de son volume.

MÉTAMORPHOSES DES HUILES ESSENTIELLES PAR LA CHALEUR. — M. *Gay-Lussac* (2), aidé de M. *Larivière*, a réussi à soumettre l'essence de térébenthine à l'influence de la chaleur dans des conditions telles qu'elle s'est transformée en plusieurs huiles dont les unes étaient douées d'une plus grande volatilité et dont les autres étaient moins volatiles qu'elle. Il a présenté, le 18 janvier 1841, à l'Académie des sciences de Paris la plus volatile de ces deux huiles, qui est aussi volatile que l'éther.

Les essences oxygénées, telles que l'essence de lavande, produisent dans les mêmes circonstances une abondance d'acide acétique, qui contient leur oxygène. La manière de produire cette action de la chaleur, ainsi que les détails des résultats, feront l'objet d'une prochaine publication.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ET ACIDE NITRIQUE. — M. *Bromeis* a traité l'essence de térébenthine par l'acide nitrique bouillant. La réaction est très-violente au commencement, et la masse déborde facilement. Après plusieurs jours l'essence disparaît complètement, et on obtient une dissolution claire qui se trouble quand on ajoute de l'eau et qui dépose de la résine. La colophane produit la même dissolution, et il y a de l'avantage à s'en servir, parce que la réaction du premier moment est moins tumultueuse et que, pendant les quelques jours que l'opération dure, il ne se volatilise aucune partie de la substance employée.

On évapore la dissolution étendue au bain-marie jusqu'à siccité. En reprenant le résidu par l'eau, il reste encore un peu de résine qui ne se dissout pas. La dissolution est incolore et à la fois très-acide et très-amère. Quand on l'évapore à consistance sirupeuse, elle devient jaunâtre et donne enfin une masse brune friable. En la laissant à l'état de sirop pas trop épais pendant quelques semaines à un endroit froid, elle dépose de petits cristaux réguliers, qu'on peut obtenir à l'état de pureté en décantant la dissolution et les lavant avec un peu d'eau. C'est un nouvel acide, que M. *Bromeis* a appelé *acide térébenthique*. Ces cristaux sont très-petits et leurs faces latérales extrêmement brillantes. A l'aide du

(1) Journal de Pharm., xxvii, 278.

(2) L'Institut, n° 369, p. 21.

microscope on reconnaît que ce sont des prismes à quatre pans terminés par une face oblique. Ils fondent à une température élevée, ils répandent un peu de fumée sans sublimer, puis ils se boursoufflent un peu et se décomposent. Un caractère qui sert à distinguer cet acide de beaucoup d'autres acides est que sa dissolution ne précipite pas le sous-acétate plombique et que son sel ammoniac ne précipite pas l'acétate plombique, ni le chlorure calcique, ni le nitrate argentique. Si l'on ajoute un petit excès de nitrate argentique à sa dissolution, qu'on évapore et qu'on laisse refroidir, le sel argentique cristallise en petites houppes soyeuses. M. *Bromeis* a déterminé la composition de cet acide par l'analyse élémentaire de l'acide cristallisé et de son sel argentique.

	Acide cristallisé.			Acide anhydre.	
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	53,93	14	53,66	14	56,83
Hydrogène. . .	6,76	20	6,22	18	5,97
Oxygène	39,29	8	40,12	7	37,18

Je ferai observer, relativement au calcul du résultat de l'analyse, que la formule suppose 0,54 p. 100 d'hydrogène de moins que l'analyse n'en a fourni sans que celle-ci ait donné un excès de $4\frac{1}{2}$ p. 100 d'oxygène sur la formule. Ce qui prouve que cette différence ne peut pas provenir d'humidité accidentelle. La composition de l'acide, d'après le calcul, doit donc être :

	Atomes.	En 100 parties.
Carbone. . .	14	53,553
Hydrogène .	22	6,831
Oxygène. . .	8	39,814

= $C^{14} H^{20} O^7 + \dot{H}$. Ceci s'accorde mieux avec le résultat de l'analyse.

Dans la formation de l'acide térébenthique, il ne se forme pas d'acide oxalique. 3 at. d'essence de térébenthine = 30 C + 48 H donne naissance à 2 at. d'acide térébenthique, en vertu de l'oxydation de 2 at. de carbone et de 4 at. d'hydrogène, qui forment de l'eau, et de 16 at. d'oxygène, qui se combinent avec ce qui reste, 28 C + 44 H, pour produire 2 ($C^{14} H^{20} O^7 + \dot{H}$).

ESSENCE DE CUMIN, SES MÉTAMORPHOSES. — MM. *Gerhardt* et *Cahours* (1) ont publié ensemble une recherche très-intéressante sur les métamorphoses de l'essence de cumin, engendrées principalement par l'hydrate potassique, et dont on a déjà mentionné quelques résultats dans le Rapport 184f, p. 158.

Ils disent en commençant que les trois essences de cuminum cymi-

(1) Ann. de Ch. et de Phys., 1, 60.

num, de valeriana officinalis et d'anthemis nobilis produisent, avec l'hydrate potassique fondu, chacune une huile volatile non oxygénée et un acide qui se combine avec la potasse. Les deux dernières donnent de l'acide valérique.

L'huile non oxygénée qui se sépare de l'essence de valériane se convertit, par l'oxydation aux dépens de l'air ou d'autres réactifs oxydants, en camphre. Celle de l'essence d'anthemis nobilis produit des réactions toutes différentes.

Je vais rendre compte des détails qui ont été communiqués sur l'essence de cumin, sans avoir égard à ce qui a été dit dans le Rapport précédent.

L'essence de cumin, telle qu'on la trouve dans le commerce, a une couleur jaunâtre. Son odeur est forte et désagréable. Elle a une faible réaction acide, qui résulte du mélange d'un corps étranger qui se forme aux dépens de l'air. Elle renferme des huiles d'une volatilité différente. Elle entre en ébullition à 170°, mais son point d'ébullition monte rapidement à 230 et au delà. Ils ont fractionné les produits de la distillation en 5 parties. La première partie renfermait 0,88 p. 100 d'oxygène, la seconde 1,36 p. 100, la troisième 2,26 p. 100, la quatrième 3,06 p. 100, et la cinquième 3,66. Ces différences viennent de ce que cette essence renferme une huile oxygénée moins volatile et une huile non oxygénée plus volatile, dans les vapeurs de laquelle la précédente se volatilise en quantité croissante à mesure que sa quantité relative augmente pendant le cours de l'opération. Ils appellent l'huile non oxygénée *cymène*; nous la désignerons par *cymine*; et l'huile oxygénée, *cuminol*.

Ces deux huiles se trouvent toutes formées dans les graines du cumin et ne sont pas des produits d'une origine postérieure, comme l'essence d'amandes amères. On peut les extraire des graines au moyen de l'alcool et les séparer de ce dernier par l'eau.

CUMINOL ET SES MÉTAMORPHOSES. — On obtient le cuminol pur de la manière suivante : on distille l'essence de cumin au bain d'huile à + 200° tant qu'il passe quelque chose. La cymine se volatilise entièrement et entraîne beaucoup de cuminol. On continue ensuite la distillation, mais à une température plus élevée et en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans l'appareil. Il est bon que l'opération marche très-rapidement. On conserve l'huile qui a passé à la distillation dans des flacons bien bouchés; car elle s'altère promptement à l'air.

Cette huile est incolore ou légèrement jaunâtre. Son odeur est forte, désagréable, et rappelle le cumin romain. Sa saveur est brûlante. Elle entre en ébullition à 220°. La densité de sa vapeur, d'après l'expérience, est 5,24 (d'après le calcul, 5,094). Sa pesanteur spécifique à l'état liquide n'a pas été communiquée. Elle s'altère rapidement à l'air à la température ordinaire, et surtout quand elle vient en contact avec l'air pendant la

distillation. La présence d'un alcali accélère sa décomposition. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate potassique la détermine et l'achève très-promptement. Le chlore humide, le brome ou l'acide nitrique produisent la même altération. On ajoute l'acide nitrique goutte à goutte, et on attend que la réaction de chaque goutte soit achevée avant d'en verser une nouvelle. L'acide nitrique, même très-étendu, détruit ce nouvel acide avec le concours d'une température élevée. Il se forme un corps résineux. Cette huile communique à l'acide sulfurique une couleur brun-rouge, et l'eau précipite de cette dissolution une masse visqueuse; mais il ne se forme pas d'acide sulfurique copulé. L'acide chlorhydrique le convertit, pendant l'évaporation, en acide cuminique et une résine. Elle absorbe le gaz ammoniac, et se transforme peu à peu en une masse blanche et solide. Le cyanure potassique la convertit aussi en un corps solide. Cependant l'opération ne réussit pas toujours.

Le cuminol se compose, d'après leurs analyses et en supposant $C = 73,00$, de :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone.	80,72	81,02	20	81,08
Hydrogène.	8,53	8,40	24	8,11
Oxygène.	10,73	10,58	2	10,81

MM. *Gerhardt* et *Cahours* ont allégué que, tant qu'ils se sont servis pour leurs calculs du poids atomique du carbone plus élevé que j'ai proposé, ils n'ont pu réussir à résoudre le problème de la composition de ces huiles, et que sans les belles expériences de MM. *Dumas* et *Stas* ils n'auraient jamais réussi à le résoudre. On n'est pas surpris de cela sans raison, puisque la composition des huiles volatiles non oxygénées a été déterminée en faisant usage du poids atomique moins exact, et surtout en considérant des analyses et des calculs pareils à ceux qu'ils mettent en avant, dans lesquels ils obtiennent 0,44 p. 100 à 0,5 p. 100 d'hydrogène de plus que la formule ne l'exige, quoique l'oxygène obtenu soit en quantité inférieure à ce que requiert la formule. D'où vient cet hydrogène si l'huile est composée comme la formule l'indique? On ne résout point de problèmes tant qu'on ne sait pas faire d'analyses assez exactes pour ne pas altérer leurs résultats par le calcul. Une petite erreur dans les poids atomiques n'est d'aucune importance; on obtient malgré cela des formules exactes, comme il est reconnu de tout le monde. L'une de ces analyses correspond à la formule $C^{40} H^{50} O^4$; mais on n'a aucune raison de supposer que cette formule soit plus exacte qu'une autre: il faut refaire l'analyse avec plus de soin.

Ils appellent *acide cuminique* l'acide qui se forme par la décomposition du cuminol qu'on verse goutte à goutte dans de l'hydrate potassique fondu, opération dans laquelle il se dégage de l'hydrogène, ou bien qui

se forme par l'oxydation à l'air, où l'hydrogène s'oxyde aux dépens de l'air. En reprenant le sel potassique par l'eau et versant de l'acide nitrique dans la dissolution, on précipite l'acide cuminique, qui est peu soluble. Si dans cette opération on a employé de l'essence de cumin, il se sépare un peu de cymine en dissolvant le sel potassique. On l'enlève par le filtre, et l'acide nitrique précipite, outre l'acide cuminique, une résine qu'on sépare de ce dernier en portant la dissolution acide à l'ébullition. L'acide se précipite par le refroidissement.

L'acide cuminique cristallise en belles tables prismatiques incolores. Sa saveur est âcre, son odeur est faible et rappelle celle des punaises. Il fond dans l'eau à 92°, et nage à la surface sous forme d'une huile incolore qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Il entre en ébullition à 250°, mais il sublime à une température inférieure sans laisser de résidu. Si la sublimation est lente, le sublimé cristallise en aiguilles d'un pouce de long. Il est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau bouillante, et se sépare de cette dissolution par le refroidissement. La présence d'un acide dans l'eau le rend plus soluble. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par l'évaporation. L'acide sulfurique le dissout sans le colorer; quand il est moins pur, il communique une couleur rouge à l'acide sulfurique. Avec l'acide nitrique fumant, il dégage des vapeurs rouges et paraît former avec lui un acide nitrique copulé qui n'a pas encore été étudié.

Sa composition a été déterminée par l'analyse de l'acide cristallisé et de ses sels, parmi lesquels je citerai celles du sel argentique et du sel éthylique.

	Acide cristallisé.			Sel argentique.			Sel éthylique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calc.
Carbone. . .	73,09	73,13	20 73,17	44,22	20	44,26	74,50	24	73,00
Hydrogène .	7,55	7,52	24 7,52	4,14	22	4,03	8,64	32	8,53
Oxygène. . .	19,36	19,33	4 19,31	12,64	4	11 81	16,86	4	16,67
				Ag 40,00	1	59,88			

Il résulte de ces analyses que l'acide cristallisé est $C^{20} H^{22} O^5 + \ddot{H}$ et que dans ces sels \ddot{H} est remplacé par \dot{R} .

Toutes ces analyses présentent le même excès d'hydrogène, comparativement au calcul, que celle du cuminol. Une erreur aussi constante dans la détermination de l'hydrogène, qui est si facile à faire avec une parfaite précision, prouve ou bien qu'on a commis la même bévue dans toutes les analyses, ou bien que la formule qu'on a obtenue n'est pas exacte.

Le *sel potassique* est déliquescent.

Le *sel ammonique* cristallise en houpes composées d'aiguilles fines qui perdent leur éclat à l'air en se convertissant en sel acide.

Le *sel barytique* est peu soluble et se précipite en écailles brillantes. Il est anhydre.

Le *sel argentique* se précipite sous forme d'un magma blanc, qui noircit rapidement à la lumière. Quand on le brûle dans des vases ouverts, il laisse un résidu jaune-mat, qui est le carbure argentique dont il a été question p. 65. Si l'on ajoute un peu d'acide nitrique avant la combustion, on obtient de l'argent métallique pour résidu. Soumis à la distillation sèche, il produit presque tout l'acide cuminique sous forme de sublimé, du gaz acide carbonique et une masse noire, qui est $\text{Ag}^2 \text{C}^3$.

Quand on distille l'acide cuminique sur un excès de chaux ou de baryte, il se forme du carbonate barytique et une huile volatile tout comme avec l'acide benzoïque. La décomposition s'opère mieux en prenant de petites quantités à la fois, telles que 6 gr. d'acide cuminique et 36 gr. de baryte. Ils appellent cette huile *cumène*; nous la désignerons par *cumine*.

La cumine est incolore. Son odeur est agréable. Elle est douée d'un grand pouvoir réfringent. Elle bout à 144° , et distille sans altération. Sa pesanteur spécifique à l'état liquide n'est pas indiquée. La densité de sa vapeur est 3,92 d'après l'expérience, et 4,12 d'après le calcul. Elle est insoluble dans l'eau et bien soluble dans l'alcool, l'éther et les essences. L'hydrate potassique ne l'altère pas même à la température à laquelle elle fond. L'acide nitrique froid est sans action; mais l'acide nitrique concentré et bouillant donne naissance à une huile pesante qui paraît avoir de l'analogie avec la nitro-benzide. Avec l'acide nitrique plus fort encore, il se forme un acide cristallisable, très-peu soluble dans l'eau, et qui n'a pas encore été examiné.

L'analyse élémentaire de la cumine a produit :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	89,95	18	90,00
Hydrogène. .	9,99	24	10,00

$\equiv \text{C}^{18} \text{H}^{24}$. C'est la densité de sa vapeur qui a conduit à ce poids atomique, qui, comme nous l'avons vu plus haut, s'approche du nombre qui suppose que 42 volumes sont condensés en 4 volumes. Ce corps est isomère avec le rétinyle de MM. *Pelletier* et *Walter*.

En suivant cette exposition du commencement jusqu'à la fin, on reconnaît qu'elle présente une imitation parfaite des métamorphoses de l'essence d'amandes amères en acide benzoïque, et de l'acide benzoïque en benzine (1).

(1) Voici comment les auteurs de ce travail s'expriment à cette occasion : « En Allemagne, d'où nous viennent pourtant ces recherches, on a su peu les apprécier, et cela parce qu'on s'est laissé diriger trop exclusivement par des vues que

Acide sulfocumidique. — Cette comparaison devient encore plus complète par la manière dont la cumine se comporte avec l'acide sulfurique. Quand on dissout de la cumine dans le double de son poids d'acide sulfurique fumant, qu'on agite bien et qu'on les laisse en contact pendant quelques heures, on obtient une dissolution d'un brun foncé, qui devient incolore quand on l'étend avec de l'eau. On la sature par du carbonate barytique, on filtre et on évapore jusqu'à la cristallisation. Le nouveau sel cristallise en écailles nacrées exactement pareilles à des écailles de poisson. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'analyse a donné le résultat suivant :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	59,99	18	40,05
Hydrogène. .	4,55	22	4,10
Oxygène. . .	18,62	6	17,91
Soufre. . . .	14,59	2	12,02
Barium. . . .	25,45	1	25,64

$= \text{Ba } \ddot{\text{S}} + \text{C}^{18} \text{H}^{22} \text{SO}^2$, composition parfaitement analogue à celle des sels de l'acide sulfobenzidique, pour la formation desquels 2 at. d'hydrogène prennent 1 at. d'oxygène à l'acide sulfurique. Ils ont décrit à cette occasion un autre sel entièrement isomère avec celui que nous venons de décrire, et dont il sera question quand je traiterai les produits de la distillation sèche sous le nom de sulforétinate barytique

Cuminol et potassium. — Quand on verse du cuminol sur du potassium, il se manifeste une réaction et il se forme autour du potassium une végétation sous forme de chou-fleur. Si l'on opère à chaud, il se dégage une abondance de gaz hydrogène. Si le potassium est en excès, il absorbe l'huile complètement et se transforme en une masse gélatineuse. On n'a pas pu préparer cette combinaison sous une forme isolée de manière à pouvoir en faire l'analyse. Quand on reprend cette masse par l'eau, elle se décompose en hydrate potassique qui se dissout dans l'eau, et en cuminol qui surnage; cependant la dissolution se trouve contenir en même temps une grande quantité de cuminate potassique.

Il est probable que le cuminol, qui renferme $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{O}^2$, se décompose par la réaction du potassium de telle façon que 2 at. d'hydrogène

ces mêmes expériences contrariaient d'une manière trop évidente. Pour nous, qui ne nous sommes pas attachés aveuglément à un système dont l'insuffisance peut être démontrée par bien des faits, ces expériences sont devenues d'un secours puissant, car elles nous ont permis de contrôler nos analyses » (nous avons effectivement vu plus haut que c'est bien nécessaire), « et de fournir ainsi un nouvel appui la théorie des types. »

Est-ce que cette théorie ne produit pas à la fois une intelligence bornée et de l'insolence, qui souvent se suivent de près ?

soient mis en liberté, tandis que le potassium s'empare de 4 at. d'oxygène, puisqu'il se forme $\dot{K} + C^{20} H^{22} O$, qui correspondrait à un hypocuminite potassique. — Quand ce composé vient en contact avec l'eau, il se forme de l'hydrate potassique et $C^{20} H^{24} O^2$ en vertu de tout ce qui n'a pas pu se transformer aux dépens de l'air en cuminate potassique.

Il paraît que les auteurs n'ont pas été bien d'accord avec eux-mêmes sur ce qui se passe dans cette réaction. Ils disent d'abord que la combinaison entre le potassium et le cuminol s'effectue *sans qu'aucun dégagement de gaz se manifeste* (1), et plus bas ils disent : « A froid ce métal ne paraît pas agir, toutefois il ternit, et l'on voit de petites bulles de gaz s'échapper du liquide. Mais, dès qu'on vient à chauffer légèrement celui-ci, une réaction violente se manifeste, accompagnée d'un dégagement abondant d'hydrogène. »

C'est sur ces données incertaines qu'ils établissent la composition de ce corps en se laissant guider par des conjectures fondées sur la théorie des types, dont il n'est pas permis de mettre la justesse en doute, mais qui ne méritent pas d'être citées ici.

Cuminol avec chlore et brome. — Le cuminol absorbe le chlore gazeux et le brome en dégageant leurs hydracides. Quand la réaction a cessé, on chasse l'excès du corps hologène par du gaz acide carbonique sec; car la nouvelle combinaison s'altère très-prompement à l'air, surtout quand celui-ci est humide.

La combinaison chlorée est jaune, plus pesante que l'eau. Son odeur est forte et différente de celle du cuminol. Soumise à la distillation sèche, elle produit de l'acide chlorhydrique, une huile volatile particulière et un résidu de charbon.

Elle est composée de $2 C^{20} H^{22} O^3 + C^{20} H^{22} Cl^3$. La potasse la décompose en chlorure potassique et cuminate potassique. L'eau produit une décomposition analogue, quoique plus lente, ainsi que l'acide sulfurique qui la dissout. Le gaz ammoniac engendre du sel ammoniac et quelques autres produits qui n'ont pas été bien étudiés.

La combinaison bromée ressemble à la précédente tant par sa composition que par ses propriétés.

Nous revenons maintenant à l'huile non oxygénée de l'essence de cummin, à laquelle nous avons donné le nom de cymine.

Cymine. — Pour se procurer cette huile, on se sert de la partie de l'essence de cumin qui a passé à la distillation avant que le point d'ébullition soit devenu constant $+ 220^\circ$. Cette partie est un mélange de cuminol avec beaucoup de cymine. On fond de la potasse dans une cornue tubulée munie d'un récipient et disposée de manière qu'on puisse verser l'huile goutte à goutte sur la potasse fondue. Le cuminol se transforme en acide

(1) Ce passage se trouve dans le mémoire également en italiques.

cuminique et reste dans la potasse tandis que la cymine passe à la distillation.

La cymine est une huile incolore, d'une odeur de citron, agréable et douée d'un grand pouvoir réfringent. Elle entre en ébullition à 173° et distille sans altération et sans que l'air influe sur sa composition. La densité de sa vapeur est 4,64. Sa pesanteur spécifique à l'état liquide est 0,861 à + 14°. Elle est insoluble dans l'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et les essences.

L'acide nitrique la décompose à l'aide de l'ébullition et produit un acide particulier qui se sépare sous forme de magma par le refroidissement de la dissolution acide. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et cristallise difficilement. Sous l'influence de la chaleur, une partie de cet acide se décompose, et l'autre partie sublime en aiguilles fines qui n'ont pas été examinées.

La cymine a fourni à l'analyse par combustion :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	89,0	20	89,3
Hydrogène. .	10,6	28	10,5

En supposant que ces 48 volumes soient condensés en 4 volumes, on obtient pour la densité de sa vapeur 4,69; ce qui s'accorde bien avec le résultat de l'expérience. Ils font observer que ces propriétés s'accordent avec le camphogène de M. Dumas.

Acide sulfocymidique. — La cymine ne se dissout pas dans l'acide sulfurique ordinaire, mais bien dans l'acide sulfurique de Nordhausen. La dissolution est brun-rouge. On la chauffe légèrement, puis on ajoute de l'eau. La dissolution devient incolore; et, après avoir saturé par du carbonate barytique, on obtient un sel soluble, le sulfocymidate barytique. Il cristallise par l'évaporation en écailles brillantes, analogues à celles du sulfocumidate. Il supporte l'évaporation sans se décomposer et se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il a une saveur amère et laisse un arrière-goût douçâtre, nauséabond. Tous les sels de cet acide paraissent en général être solubles dans l'eau. Le sel barytique est composé de $Ba\overset{\cdot\cdot}{S} + C^{20}H^{26}SO^2$.

Quand on opère à froid la dissolution de la cymine dans l'acide sulfurique fumant et qu'on ne chauffe pas avant d'ajouter de l'eau, on obtient un autre acide sulfurique copulé dont le sel barytique est beaucoup plus soluble que le précédent, et qui donne par l'évaporation une masse saline confuse qui leur a fourni 27,17 pour cent de sulfate barytique. D'après le calcul de la composition de ce nouveau sel, ils supposent qu'il renferme, outre les éléments du sel précédent, 1 atome de cymine en sus; mais ils se proposent de faire de nouvelles expériences à cet égard.

MÉTAMORPHOSES DES HUILES CONCRÈTES DE FENOUIL, D'ANIS ET D'ANIS ÉTOILÉ. — M. *Cahours* (1) a poursuivi ses investigations sur les huiles volatiles de fenouil, d'anis et d'anis étoilé, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 159.

Les stéaroptènes de l'essence d'anis, de l'essence d'anis étoilé et de l'essence de fenouil sont le même corps. Après l'avoir dépouillé d'éléoptène par la pression et par des cristallisations réitérées dans l'alcool, il fond à + 18° et entre en ébullition à 220° en jaunissant; mais la plus grande partie distille sans altération. L'air n'exerce aucune influence sur lui quand il est à l'état solide; mais, quand il est fondu et que l'air a un libre accès, il se résinifie et ne se fige plus. Son analyse a conduit à la même composition que MM. *Blanchet* et *Sell* avaient trouvée depuis long-temps, = C¹⁰ H¹² O; mais M. *Cahours* croit devoir doubler la formule, C²⁰ H²⁴ O², à cause de la quantité de gaz acide chlorhydrique qu'il absorbe et avec lequel il forme une combinaison qui renferme 19,80 à 19,86 pour cent d'acide chlorhydrique; ce qui correspond en effet au poids atomique doublé. Le stéaroptène d'anis est donc parfaitement somère avec le cuminol.

Les résultats qu'on a obtenus dans la détermination de la densité de sa vapeur s'accordaient fort bien entre eux, mais ils ne s'accordaient pas avec les résultats calculés de la formule; et, comme ces résultats ne servent pas à contrôler la formule, il ne les a pas fait connaître. C'est vraiment naïf de ne pas communiquer les résultats de ses expériences qui s'accordent bien entre eux, parce qu'ils ne s'ajustent pas avec la théorie.

Le stéaroptène d'anis, soumis à l'action du brome, s'échauffe et produit de l'acide bromhydrique et une masse solide qu'on lave par l'éther pour enlever l'excès de brome. Elle cristallise dans l'éther bouillant en grands cristaux brillants, incolores et inodores, qui crient sous la dent, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et fort solubles dans l'éther. Cette combinaison se décompose au-dessus de 100° et se détruit entièrement en dégageant de l'acide bromhydrique. Elle est composée de C²⁰ H¹⁸ Br⁶ O², c'est-à-dire 6 at. d'hydrogène ont été échangés contre 6 at. de brome. On s'est borné dans l'analyse à déterminer le carbone et l'hydrogène, mais non le brome.

Le chlore se combine au stéaroptène d'anis avec dégagement d'acide chlorhydrique; mais on n'a pu séparer aucune combinaison déterminée à aucun moment de la réaction. La masse devient peu à peu visqueuse et contient d'autant plus de chlore que l'opération a duré plus long-temps. Cependant on a réussi à interrompre l'opération au moment même où 6 at. de chlore avaient été absorbés et changés contre 6 at. d'hydrogène. La masse était alors incolore et avait la consistance d'un sirop.

(1) Ann. de Ch. et de Phys., II, 274.

Stéaroptène d'anis et acide sulfurique. Quand on dissout 1 partie de stéaroptène d'anis dans 4 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une liqueur rouge qu'on laisse en repos pendant 24 heures; si au bout de ce temps on rajoute de l'eau il se sépare une huile liquide, et la liqueur renferme un acide sulfurique copulé qui donne des sels gommeux avec la baryte et la chaux.

Si au contraire on broye 1 partie de stéaroptène avec 1 partie $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique, il se convertit en une masse résineuse dont on peut extraire presque tout l'acide en la faisant bouillir avec de l'eau. Il ne dit pas avoir essayé de l'eau alcaline. M. Cahours a essayé la distillation sèche pour le purifier; une partie passait à la distillation sous forme solide et à ce qu'il croyait sans altération; mais la plus grande partie se décomposait en produisant une huile volatile, plus pesante que l'eau et d'une odeur aromatique.

La partie solide est blanche, inodore, plus pesante que l'eau, elle fond au-dessus de 100°, elle se décompose partiellement par la distillation; à l'approche d'un corps enflammé, elle prend feu et brûle comme une résine en répandant une odeur aromatique. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, même chaud, et mieux soluble dans l'éther d'où elle cristallise en aiguilles fines. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en lui donnant une couleur rouge et en est reprécipitée par l'eau. Il s'est assuré par l'analyse qu'elle est parfaitement isomère avec le stéaroptène d'anis = $C^{20}H^{24}O^2$. Il l'a appelée *anisovine*.

Ce corps se produit aussi par la réaction de l'acide phosphorique concentré et par les chlorures stannique et antimonique anhydres.

Stéaroptène d'anis et acide nitrique étendu. En faisant bouillir le stéaroptène d'anis avec de l'acide nitrique de 1,2 D, il se forme un peu du corps précédent, et un nouvel acide qui cristallise dans l'acide nitrique et qu'il a appelé *acide anisique*. On le délivre de l'acide nitrique par des lavages à l'eau froide, on le dissout dans l'ammoniaque caustique et on fait cristalliser le sel ammoniac dans l'eau jusqu'à ce qu'il devienne incolore. On le précipite alors par de l'acétate plombique, et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. On peut aussi le purifier d'une manière plus simple, par la sublimation.

L'acide anisique cristallise en longues aiguilles brillantes et incolores. Il se volatilise sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide et fort soluble dans l'eau bouillante qui le dépose par le refroidissement en cristaux aciculaires. Il est bien soluble dans l'alcool et dans l'éther et plus à chaud qu'à froid. Il produit des sels cristallisables avec les alcalis, et des précipités blancs avec l'oxyde plombique et l'oxyde argentique; ces précipités sont un peu solubles dans l'eau bouillante et s'en déposent en écailles veinées. Le sel plombique renferme 1 atome d'eau qu'il garde à 120°.

Voici le résultat de l'analyse de l'acide cristallisé et du sel argentique :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	65,52	16	65,57	37,13	16	37,19
Hydrogène.	4,70	14	4,64	2,37	12	2,32
Oxygène.	51,78	6	51,79	15,79	5	15,51
				Ag 44,71	1	47,98

L'acide est par conséquent $\dot{\text{H}} + \text{C}^{16} \text{H}^{12} \text{O}^5$, et dans ses sels $\dot{\text{H}}$ est remplacé par $\dot{\text{R}}$.

En le distillant sur un excès de chaux ou de baryte il produit une huile volatile incolore, très-fluide, douée d'une odeur agréable, qui bout à 150°, qui est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther.

Cette huile se combine avec le chlore, le brome, l'acide sulfurique et l'acide nitrique et donne naissance à des corps cristallisables qui feront l'objet d'un mémoire subséquent.

La formation de cette huile résulte de la combinaison de 2 atomes de carbone avec 4 atomes d'oxygène de l'acide qui s'unissent à la terre, tandis que l'eau de cette dernière se combine avec les éléments restants pour former $\text{C}^{14} \text{H}^{14} \text{O}^2$; cette métamorphose est parfaitement semblable à celle de l'acide benzoïque en benzole. L'analyse s'accorda très-bien avec cette formule. Il a appelé ce corps *anisol*.

Stéaroptène d'anis avec acide nitrique de 1,53 D. L'acide nitrique concentré convertit le stéaroptène d'anis, à l'aide d'une ébullition modérée, en un corps oléagineux qui finit lui-même par se détruire et se dissoudre. Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau qui précipite une matière jaune floconneuse qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavages ne soient plus sensiblement acides. On la dissout ensuite dans l'ammoniaque, et on évapore le sel jusqu'à la cristallisation, et on le soumet à de nouvelles cristallisations jusqu'à ce qu'il ait perdu presque entièrement sa couleur jaune. On le redissout dans l'eau et l'on ajoute de l'acide nitrique qui précipite un acide nitrique copulé, que M. *Cahours* a appelé *acide nitroanisique*.

Cet acide est blanc avec une faible nuance jaune; quand on le chauffe une partie sublime sans altération, sous forme d'une poudre jaune, mais la plus grande partie se décompose. Il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en petites aiguilles brillantes; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid et cristallise par l'évaporation spontanée. Il se combine avec les bases et produit des sels qui se décomposent à une température élevée avec dégagement de lumière. Les sels à base d'alcalis sont fort solubles, ceux à base de terres alcalines sont peu solubles, et les sels plombique et argentique sont insolubles.

L'acide cristallisé est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	48,88	16	48,95
Hydrogène.	5,08	12	5,05
Nitrogène	7,27	2	7,22
Oxygène.	40,77	10	40,80

Le sel argentique a produit 52,2 p. 0/0 d'oxyde argentique, d'où il calcule la composition de l'acide; sa formule est $\dot{\text{H}} + \text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{O}^9$, et celle de l'acide anhydre est $\text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{O}^4 + \ddot{\text{N}}$; c'est-à-dire que l'acide cristallisé est une combinaison d'acide nitrique avec 1 atome d'acide anisique, dont 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène se sont séparés sous forme d'eau qui est restée dans la nouvelle combinaison, sous forme d'eau de cristallisation.

Stéaroptène d'anis avec acide nitrique rouge fumant. L'acide nitrique rouge fumant, en réagissant sur le stéaroptène d'anis, le convertit en une masse résineuse jaunâtre insoluble dans presque tous les réactifs. Elle fond à 100° et se décompose complètement à une température élevée. Quand on la fait bouillir avec de la potasse caustique elle se décompose avec dégagement d'ammoniaque, et la potasse contient en dissolution un corps noir analogue à l'humine.

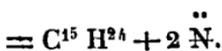
M. Cahours lui attribue la formule $\text{C}^{20} \text{H}^{20} \text{N}^4 \text{O}^{10}$ d'après plusieurs analyses; mais toutes ces analyses ont fourni environ 2 p. 0/0 de carbone et $\frac{1}{2}$ p. 0/0 d'hydrogène de plus que le calcul n'en suppose. Il a trouvé 52,26 de carbone, 4,63 d'hydrogène, 11,25 de nitrogène et 52,16 d'oxygène; et la formule suppose 50,55 de carbone et 4,19 d'hydrogène. Il a appelé ce corps *nitraniside*.

Essence de fenouil. En fractionnant les produits de la distillation de l'essence de fenouil on obtient une partie plus volatile, et une partie moins volatile qui bout à 223°. Celle-ci a la même composition que le stéaroptène d'anis et que le cuminol, $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{O}^2$. Avec l'acide nitrique elle donne naissance aux mêmes produits que le stéaroptène d'anis, et avec le chlore elle produit une combinaison visqueuse analogue à celle que le chlore produit avec le stéaroptène d'anis.

La partie la plus volatile retient avec opiniâtreté un peu de la précédente. Cependant il paraît d'après l'analyse qu'elle est exempte d'oxygène, qu'elle a la même composition que l'essence de térébenthine, $\text{C}^8 \text{H}^8$, et qu'elle en est une modification polymérique = $\text{C}^{15} \text{H}^{24}$; car elle absorbe le gaz oxyde nitrique en se troublant et s'épaississant, et quand on enlève l'excès d'huile par de l'alcool, il reste une masse solide, incolore, composée d'aiguilles fines et soyeuses qui se décomposent à 100°, qui sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 0,80 D, un peu plus dans l'alcool anhydre et assez solubles dans l'éther. Elle se

dissout dans une lessive de potasse concentrée et en est reprécipitée par les acides. Elle a fourni par l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	53,49	15	53,44
Hydrogène	7,46	24	7,59
Nitrogène.	17,19	4	17,44
Oxygène	19,86	4	19,75



ESSENCE DE CARVI. — M. *Schweitzer* (1) a confirmé les données de M. *Vœlckel* (Rapp. 1841, p. 157) sur l'essence de carvi, qui consiste à admettre qu'elle est composée de deux huiles d'une volatilité différente, dont l'une est oxygénée et dont l'autre qui est la moins volatile n'est pas oxygénée. Il a appelé la première *carvène*, nous la désignerons par *carvine*; on pourrait appeler la seconde *carvol* par analogie avec les noms qu'on a donnés aux huiles de l'essence de cumin.

Quand on distille l'huile de carvi avec de l'eau, elle laisse pour résidu une résine jaune-rougeâtre cassante, qui fond au-dessous de 100°, qui est peu soluble dans l'alcool aqueux, fort soluble dans l'alcool anhydre et l'éther, et insoluble dans l'hydrate potassique. Elle est composée de 76,19 p. 0/0 de carbone, 8,98 d'hydrogène et 14,83 d'oxygène.

M. *Schweitzer* n'a pas essayé de séparer la carvine et le carvol par des moyens analogues à ceux qui avaient réussi à MM. *Gerhardt* et *Cahours* pour la séparation des huiles de l'essence de cumin.

On obtient la *carvine* en broyant ensemble de l'hydrate potassique et de l'essence de carvi, ce qui donne une masse brune qu'on soumet ensuite à la distillation. Le carvol se décompose et la carvine passe à la distillation. Arrivé à un certain point la masse se boursoufle, il faut alors ajouter un peu d'eau pour obtenir les dernières portions de carvine. Pour l'avoir à l'état de pureté il faut encore la distiller deux ou trois fois sur de l'hydrate potassique sec. On peut la considérer comme pure quand la potasse reste incolore après la distillation. On peut également la préparer en distillant l'essence de carvi sur de l'acide phosphorique vitreux pulvérisé : on en obtient de cette manière $\frac{4}{5}$ du poids de l'essence employée; mais il faut toujours la rectifier sur de l'hydrate potassique.

La carvine est incolore, très-fluide et plus légère que l'eau. Elle a une odeur faible et agréable qui rappelle l'anis, et une saveur aromatique. Elle entre en ébullition à 175°. Elle est presque insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle brûle avec une flamme lumineuse et se résinifie peu à peu à l'air.

Elle a la même composition que l'essence de citron, $C^{10} H^{16}$. L'acide

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiv, 257.

sulfurique la détruit avec dégagement d'acide sulfureux, et l'acide nitrique la résinifie.

Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique et se combine avec lui pour former un corps solide cristallisé, qui se dépose de sa dissolution alcoolique en cristaux rayonnants. Cette combinaison a une odeur et une saveur faibles. Elle fond à $50^{\circ},5$ et se refroidit jusqu'à $41^{\circ},25$ avant de se figer. Elle éprouve une décomposition partielle par la distillation sèche. Elle est composée de $C^{10} H^{18} Cl$, comme les combinaisons correspondantes de l'essence d'orange, de l'essence de citron et de celle de copahu. Elle est très-soluble dans l'eau ; mais elle en est peu à peu décomposée en acide chlorhydrique et carvine. Elle est peu soluble dans l'alcool froid et très-soluble dans l'alcool bouillant.

La carvine absorbe le chlore gazeux en dégageant de l'acide chlorhydrique, et produit une combinaison butyreuse qui n'a pas encore été bien examinée.

Quand on soumet l'essence de carvi à la distillation sèche sur de l'hydrate potassique, le carvol est détruit, et il se forme une huile âcre et deux résines. L'huile et l'une des résines se combinent avec la potasse, et l'autre s'en sépare et ne se dissout pas quand on dissout la potasse dans l'eau. Elle est d'un brun foncé. Elle fond à 90° . Elle se dissout dans l'alcool et l'éther, et se compose de 81,59 de carbone, 9,23 d'hydrogène et 9,58 d'oxygène.

Lorsqu'on sature la dissolution de potasse par de l'acide sulfurique et qu'on distille, la résine se précipite, et l'huile âcre passe avec les vapeurs d'eau. Il a appelé cette huile *carvacrol* (de carvi, acris et oleum).

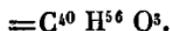
La résine électro-négative est brun-noir, dure et cassante ; elle fond environ à 100° ; elle est composée de 78,96 de carbone, 8,56 d'hydrogène et 12,48 d'oxygène.

Carvacrol. On peut aussi obtenir cette huile en distillant l'huile de carvi sur de la poudre d'acide phosphorique, qui convertit le carvol en carvacrol, et qui rend de cette manière la séparation de la carvine plus facile, parce que le carvacrol est moins volatil que le carvol. Quand la carvine a passé en entier à la dissolution, on ajoute de l'eau dont les vapeurs entraînent le carvacrol.

C'est une huile incolore, épaisse comme l'huile d'olive, d'une odeur particulière et désagréable, et d'une saveur piquante très-persistante ; elle bout à 252° ; ses vapeurs sont très-irritantes ; elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse ; elle est plus pesante que l'eau, et s'y dissout en fort petite quantité ; elle est fort soluble dans l'alcool et l'éther, et surtout dans l'hydrate potassique ; elle absorbe le gaz ammoniac et le laisse ensuite échapper facilement. L'acide nitrique la résinifie. Quand on la chauffe avec de l'hydrate potassique, elle produit les résines dont il a été question plus haut.

Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	82,20	40	82,49
Hydrogène.	9,61	56	9,42
Oxygène.	8,19	5	8,09



Le potassium décompose l'essence de carvi à l'aide de la chaleur en dégageant de l'hydrogène ; on finit par obtenir une masse dure, dont l'eau sépare du carvacrol.

Les acides séparent de la dissolution de la combinaison potassique une nouvelle quantité de carvacrol et la résine électronégative citée plus haut.

M. *Persoz* (1) a annoncé qu'en traitant les huiles essentielles par l'acide sulfurique et le bichromate potassique, il a réussi à former de nouveaux produits, et particulièrement des acides. Comme il est probable que ce travail sera publié plus tard avec tous les détails désirables, je m'abstiendrai maintenant de rendre compte des résultats trop concis qui sont venus à ma connaissance.

M. *Laurent* (2) a également annoncé qu'il a réussi à découvrir dans les métamorphoses de l'essence d'estragon quatre nouveaux acides, dans lesquels entrent du nitrogène, du brome et du chlore, et dont je renvoie aussi le moment d'en rendre compte jusqu'à ce que le travail ait été publié dans son ensemble.

MÉTAMORPHOSES DE L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES PAR LE SULFURE AMMONIQUE ET PAR L'AMMONIAQUE. — M. *Laurent* (3) a communiqué en outre un travail très-détaillé sur les métamorphoses qu'éprouve l'essence d'amandes amères par le sulfure ammonique et l'ammoniaque, dont j'avais indiqué les principaux résultats dans le Rapport précédent, pag. 165, d'après un article de journal.

Je vais entrer actuellement dans plus de détails sur ce sujet, qui est d'une grande importance sous le point de vue théorique.

Essence d'amandes amères, dans laquelle l'oxygène est remplacé par du soufre = $C^{14} H^{12} S^3$ (l'hydrure de sulfobenzoïle de M. *Laurent*).

On dissout de l'essence d'amandes amères, qui contient ou non de l'acide cyanhydrique, dans 10 à 12 fois son volume d'alcool, et l'on ajoute peu à peu un volume de sulfure ammonique. La liqueur se trouble au bout de quelques minutes, et dépose une poudre blanche semblable à la farine. Si l'on porte préalablement à l'ébullition la dissolution alcoolique

(1) L'Institut, n° 400, p. 286.

(2) L'Institut, n° 389, p. 195.

(3) Ann. de Ch. et de Phys., 1, 291.

que de l'essence, la précipitation s'opère immédiatement. On jette ce précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'alcool bouillant.

Ce corps, quand il est sec, est blanc et pulvérulent; examiné au microscope, il offre de petits grains arrondis sans traces de cristallisation. Quoiqu'il paraisse dépourvu d'odeur, les mains qui l'ont touché en répandent une qui est très-désagréable, persistante, et qui rappelle un peu celle de l'ail. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on verse sur lui de l'éther, il se combine avec ce dernier, il devient liquide et transparent, et se dissout en petite quantité dans l'excès d'éther; en ajoutant quelques gouttes d'alcool, il redevient à l'instant solide et pulvérulent.

Il fond entre 90° et 95°, se solidifie par le refroidissement en restant transparent, et se laisse tirer en fils un moment avant de se solidifier. En chauffant plus fortement, il devient jaune rougeâtre, et, si on le laisse refroidir, il cristallise en lames brillantes qui ont une composition différente. Par la distillation sèche, il se décompose en donnant plusieurs produits cristallisés qui n'ont pas encore été décrits. Les vapeurs ont une odeur extrêmement désagréable, qui se répand à une grande distance. L'acide nitrique le décompose avec beaucoup d'énergie, et le transforme en essence d'amandes amères, acide benzoïque et acide sulfurique. L'acide sulfurique ne le dissout qu'à chaud, et prend une couleur rouge-carmin très-riche; l'eau en précipite une matière floconneuse. L'acide chlorhydrique en dégage un peu d'hydrogène sulfuré. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose lentement; en étendant d'eau, il se précipite une huile rougeâtre. Le brome en dégage de l'acide bromhydrique, et produit une matière huileuse.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	68,75	14	69,15
Hydrogène.	5,18	12	4,83
Soufre.	25,86	2	26,00

Mais avant de continuer l'exposition de ces composés, il faut donner un nom particulier au radical de l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^{12}$, car le nom d'hydrure benzoïque ne peut plus lui être appliqué depuis qu'il est démontré que ce n'est pas un corps analogue à un hydracide, mais un radical *sui generis*. Je propose de lui donner le nom de *picramyle* = Pk (composé des premières syllabes des mots grecs pour amer et pour amande). L'essence d'amandes amères est, d'après cela, un oxyde picramylique $\ddot{P}k$, et le corps que nous venons de décrire est le sulfure picramylique correspondant $\ddot{P}k$.

Sulfure picramylique et nitruure picramylique (l'hydrure de sulfazo-

benzoïle de M. *Laurent*). On obtient une petite quantité de ce corps à l'état cristallisé pendant l'évaporation de la liqueur dans laquelle la combinaison précédente s'est précipitée.

Une manière plus sûre de se le procurer, mais qui est en même temps plus lente, consiste à dissoudre 1 volume d'essence d'amandes amères dans 4 à 5 volumes d'éther, et d'ajouter 1 volume de sulfure ammonique. On introduit ce mélange dans un flacon bien bouché, et on le laisse en repos pendant 15 jours ou, mieux, pendant un mois.

Au bout de ce temps, on y trouve une croûte de cristaux, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther.

Une partie d'essence d'amandes amères et 2 parties de sulfure ammonique, sans éther, produisent après un mois ou deux le même corps; mais il arrive souvent aussi qu'on obtient d'autres produits qui n'ont pas été examinés.

Pour obtenir cette combinaison en beaux cristaux, on verse la dissolution éthérée dans un verre très-élevé, à fond plat et couvert, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Elle se dépose alors en grands cristaux bien définis, qu'on sépare facilement des matières étrangères qui peuvent les souiller.

Ces cristaux sont incolores, transparents, et ressemblent assez aux cristaux du stilbite anamorphique; cependant ils présentent quelquefois des prismes rectangulaires obliques avec des modifications sur les arêtes latérales. Ils présentent trois clivages. Quelquefois ils forment de fort beaux prismes à six pans. Ils communiquent aux doigts qui les ont touchés la même odeur que la combinaison précédente. Ils fondent vers 123°, et se comportent par le refroidissement comme le sulfure picramylique. En chauffant cette combinaison plus fortement, elle devient bleue, puis rouge; il se dégage de l'ammoniaque, et elle cristallise ensuite en aiguilles. Par la distillation sèche, elle donne une matière huileuse et les mêmes produits cristallisés qu'on obtient avec la précédente. L'alcool, à l'aide de l'ébullition, la décompose lentement; il se dégage de l'hydrogène sulfuré (sulfure éthylique?). L'éther bouillant peut en dissoudre la vingtième ou la trentième partie de son poids.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique se comportent comme avec la précédente.

Le brome la décompose avec effervescence; il se forme une matière huileuse soluble dans l'éther, et qui cristallise par l'évaporation de ce dernier; il se forme aussi du bromure ammonique.

La potasse en dégage par l'ébullition de l'ammoniaque; l'eau précipite une huile qui cristallise au contact de l'air, et la liqueur renferme du sulfure potassique.

Elle est composée de

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	73,74	126	73,60
Hydrogène.	5,56	108	5,16
Nitrogène.	3,20	4	2,74
Soufre.	18,00	12	18,50

L'analyse a donné $\frac{1}{2}$ p. 100 de nitrogène de plus que la formule. Cette erreur d'observation est bien grande ; mais elle s'introduit facilement quand on dose le nitrogène à l'état de gaz par son volume, et qu'on opère sur de si petites quantités. En supposant que ce soit une erreur d'observation, la formule de cette combinaison est : $\text{Pk}^3 \text{N}^2 + 6 \overset{\text{P}}{\text{P}}\text{k}$, car

$$\begin{array}{r} 3 \text{C}^{14} \text{H}^{12} \text{N}^4 = 42 \text{C} + 36 \text{H} + 4 \text{N} \\ 6 \text{C}^{14} \text{H}^{12} \text{S}^2 = 84 \text{C} + 72 \text{H} \quad + 12 \text{S} \\ \hline = 126 + 108 \text{H} + 4 \text{N} + 12 \text{S}. \end{array}$$

M. Laurent donne au premier terme la forme $2 (\text{C}^{21} \text{H}^{15} \text{N}^3 + \text{H}^3)$, qui représente une composition moins probable.

S'il y avait effectivement $\frac{1}{3}$ de nitrogène de plus, la formule serait très-simple, savoir : $\text{Pk} \text{N} + 2 \overset{\text{P}}{\text{P}}\text{k}$.

M. Laurent a produit en effet une combinaison analogue, mais dans des proportions différentes, entre le sulfure et le nitrure. Il l'a appelée *sulphhydrate d'azobenzole*.

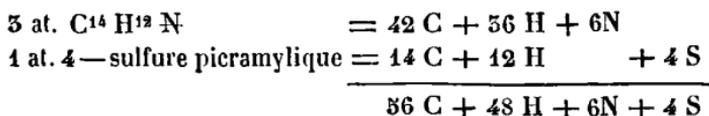
On mélange des volumes égaux d'essence d'amandes amères, de sulfure ammoniac et d'ammoniac, et on les abandonne à eux-mêmes pendant 6 mois dans un flacon bouché. Au bout de ce temps, l'essence étant en grande partie solidifiée, on la traite par l'éther, qui laisse une poudre blanche, soluble dans l'éther bouillant, et qui cristallise par le refroidissement en petites tables rhomboédriques, dont les angles aigus sont souvent tronqués. Quand ce corps a été fondu, il se comporte comme le précédent. Par la distillation sèche, il se volatilise, donne de l'ammoniac et une matière molle, soluble dans l'éther.

L'acide sulfurique le colore en jaune ; à chaud il le dissout en prenant une belle couleur rose-foncé. L'acide nitrique le dissout à chaud avec dégagement de vapeurs rouges, une huile apparaît à sa surface, et cristallise par le refroidissement ; cette huile solidifiée est insoluble dans l'ammoniac.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	72,2	56	72,337
Hydrogène.	5,2	48	5,065
Nitrogène.	3,7	6	3,977
Soufre.	12,0	4	13,603

Ces chiffres correspondent à



M. *Laurent* lui attribue la formule $C^{14} H^{10} N^2 + H^2 S$. Mais il ajoute que, comme cette formule ne s'accorde pas avec l'analyse, elle doit être confirmée par une nouvelle analyse. L'analyse que nous avons rapportée s'accorde cependant très-bien avec la formule que j'ai calculée; car la perte est certainement du soufre qui, dans ces combinaisons organiques, ne s'oxyde que très-difficilement par l'eau régale, et ne passe pas toujours en entier à l'état d'acide sulfurique.

La combinaison que nous décrivons dans ce moment paraît donc être $3 PkN + Pk S^4$.

Nitruie picramylique. — Quand on distille les $\frac{2}{3}$ d'une essence d'amandes amères qui renferme de l'acide cyanhydrique, qu'on mélange le produit de la distillation avec son volume d'ammoniaque, qu'on fasse bouillir le mélange avec de l'alcool dans un matras en y ajoutant de l'acide chlorhydrique (on n'a point indiqué les proportions dans lesquelles ces corps doivent être employés, ce qui doit cependant considérablement influencer sur le résultat), on obtient un précipité cristallin qu'on jette sur un filtre. La liqueur qui traverse le filtre dépose pendant l'évaporation une huile épaisse dont nous parlerons plus tard. En versant de l'ammoniaque sur cette huile, elle se solidifie en quelques minutes; on lave la partie solidifiée avec un mélange froid d'alcool et d'éther, et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant à deux ou trois reprises. M. *Laurent* appelle ce corps *hydrure d'azobenzoléne*, qui est, comme nous verrons, le nitruie picramylique, qui compose le premier terme $Pk^3 N^2$ de la combinaison avec le sulfure picramylique dont il a été question plus haut.

Il est incolore, inodore, assez soluble dans l'alcool bouillant, et s'en sépare par le refroidissement en formant des aiguilles hexagones et plates qui ont plusieurs lignes de long. Après avoir été fondu, il cristallise en rosaces radiées. On peut le distiller sans le décomposer. L'acide chlorhydrique le décompose immédiatement; il s'en sépare la même huile épaisse au moyen de laquelle il a été préparé, et qui cristallise de suite par le contact de l'ammoniaque.

Ce corps a été soumis à l'analyse et a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	84,8	42	84,75.
Hydrogène.	6,1	36	5,95
Nitrogène.	9,7	4	9,54

= $3 C^{14} H^{12} + 2N$, ou bien $Pk^3 N^2$. M. *Laurent* lui donne la formule

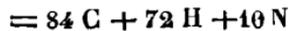
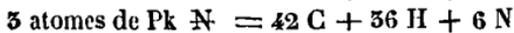
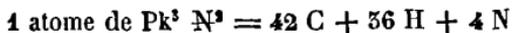
$C^{14} H^{10} N^2 + 2H$, qui s'écarte cependant beaucoup de l'analyse. 5 Pk et 2 NH³ concourent à la formation de ce corps en abandonnant 12 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène sous forme d'eau, d'où il résulte 5 Pk + 2 N.

Si, au lieu de traiter l'essence d'amandes amères, comme on l'a fait dans l'expérience précédente, par de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, on mélange des volumes égaux d'essence distillée et d'ammoniaque, et qu'on abandonne le mélange pendant quinze jours, elle se solidifie; cette réaction est encore plus prompte, c'est-à-dire qu'elle s'effectue dans moitié moins de temps, si on introduit le mélange dans un vase très-large dans lequel les deux liquides présentent une grande surface de contact soit entre eux, soit à l'air. On verse sur la matière solide de l'éther froid qui dissout plusieurs combinaisons étrangères, et qui laisse une poudre blanche. En reprenant cette dernière par de l'éther bouillant, elle se dissout presque en totalité, et il se dépose, après le refroidissement par l'évaporation spontanée, de petits cristaux brillants qui sont composés de Pk³ N² + 3 Pk N (azobenzoidine).

Ce niture de picramyle est incolore, inodore, transparent, et forme des cristaux qui sont des prismes rectangulaires obliques. Il fond quand on le chauffe, et se solidifie par le refroidissement en une masse analogue à de la gomme. Il se dissout dans l'acide sulfurique, qui prend une couleur jaune, et en est précipité par de l'ammoniaque sous forme d'une poudre blanche. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose. L'acide nitrique le décompose également à l'aide de l'ébullition; il se forme un acide cristallisable (de l'acide nitrobenzoïque?).

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	85,4	85,0	84	82,795
Hydrogène. . .	5,6	5,6	72	5,795
Nitrogène. . .	11,5	11,4	10	11,414



M. Laurent donne la formule $(C^{14} H^{10} N^2 + N) + (C^{14} H^{10} N^2 + H^2)$.

On obtient la même combinaison avec l'essence exempte d'acide cyanhydrique, mais c'est une autre modification isomère. Cette dernière cristallise en rhombes ou en tables hexagones irrégulières; elle est insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther bouillant. Elle fond quand on la chauffe, et se solidifie par le refroidissement en masse transparente et molle, qui, examinée au microscope, présente une texture cristalline.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur la combinaison Pk³ N²,

il s'en sépare une huile épaisse qui devient solide après avoir entièrement enlevé l'acide avec de l'eau. Elle est ensuite transparente, incolore, inodore, et distille sans altération. L'ammoniaque la convertit de nouveau en $\text{Pk}^3 \text{N}^2$.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	74,03	14	74,093
Hydrogène. .	5,73	12	5,474
Oxygène. . .	20,24	3	20,433

$\equiv \overset{\text{---}}{\text{P}}\text{k}$. C'est par inadvertance que M. *Laurent* a considéré ce composé comme étant isomère avec l'essence d'amandes amères, car il renferme 1 atome d'oxygène de plus. L'analyse a donné un peu trop d'oxygène, cet excès est cependant trop faible pour correspondre à un équivalent d'hydrogène de plus. Si la formule est exacte, il faudrait que cette huile donnât avec l'ammoniaque $\text{Pk} \text{N}$, car l'oxygène dans $\overset{\text{---}}{\text{P}}\text{k}$ suffit exactement pour former de l'eau avec 1 atome de $\text{N} \text{H}^3$. Ces réactions n'ont pas été suffisamment examinées.

Je dois faire observer qu'un grand nombre de ces composés ont déjà été décrits dans le Rapport 1832, p. 354 (édition suédoise), et dans les suivants. Cependant quelques-uns de ceux dont il vient d'être question, quoiqu'ils aient la même composition, ne sont pas parfaitement égaux, sous le rapport de la forme et des propriétés, avec ceux qui ont été décrits antérieurement. Les combinaisons que M. *Laurent* a décrites sous les noms de hydrobenzamide, benzhydramide et benzoïnamide, sont toutes $\text{Pk}^3 \text{N}^2$. L'hydrobenzamide est cependant beaucoup plus soluble dans l'éther que la combinaison dont nous venons de parler; elle cristallise en octaèdres, elle se comporte différemment avec l'acide chlorhydrique, et présente des phénomènes différents quand on la fond. La benzhydramide, au contraire, n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique. La benzoïnamide est presque insoluble dans l'alcool.

Ces composés dépendent essentiellement du genre de radical qui se forme. Ceux que nous avons décrits ici renferment probablement le picramyle sous la même forme isomère, tandis que ceux dont il a été question antérieurement le renferment sous une autre forme. Nous possédons en effet deux modifications isomères différentes de $\overset{\text{---}}{\text{P}}\text{k}$, savoir l'essence d'amandes amères et la benzoïne. Il est probable que la plupart des combinaisons du picramyle peuvent être préparées au moyen de ces deux modifications. Une troisième espèce de corps, possédant la même composition, serait l'amide de $\text{C}^{21} \text{H}^{14}$, c'est-à-dire $\text{C}^{21} \text{H}^{14} + \text{N} \text{H}^2$; une quatrième espèce serait $\text{C}^{21} \text{H}^{18} \text{N}$; toutes ces combinaisons possèderaient la même composition centésimale que $\text{Pk}^3 \text{N}^2$. Il peut donc

exister une foule de circonstances qui entraînent des différences dans la forme de cristallisation et dans les propriétés chimiques. Une étude approfondie de ce sujet aurait une grande importance théorique; mais si elle n'est pas appuyée par des analyses de la plus grande exactitude et dirigée par un esprit clair, elle devient un chaos de bizarreries qui repousse au lieu d'attirer; et si, en outre, les analyses sont équivoques, il vaut encore mieux ne rien entreprendre.

M. *Rochleler* (1) a décrit confusément quelques produits analogues qu'il a obtenus en traitant une vieille essence de fleurs de pêcher par du sulfure ammonique.

CINNAMINE. — MM. *Gerhardt* et *Cahours* (2) ont soumis l'acide cinnamique cristallisé à la distillation sèche avec quatre fois son poids de baryte, pour compléter la série des métamorphoses de l'essence de cannelle; ils ont trouvé que l'acide cinnamique obéit à la même loi que l'acide benzoïque. L'acide cinnamique hydraté se compose de $\dot{\text{H}} + \text{C}^{18} \text{H}^{14} \text{O}^3$. L'oxygène de l'acide et de l'eau de cristallisation se combinent avec du carbone pour former de l'acide carbonique qui s'unit avec la baryte, et il passe une huile volatile composée de $\text{C}^{16} \text{H}^{16}$. Sa composition centésimale est égale à celle du benzole, mais son poids atomique est plus grand. Son odeur ressemble parfaitement à celle du benzole; elle est inaltérable à l'air, et bout à 140°. La densité de sa vapeur est 3,53 d'après l'expérience; d'après le calcul elle est 3,57, en supposant que 32 volumes, $\text{C}^{16} \text{H}^{16}$, soient condensés en 4 volumes, ce qui prouve que le nombre d'atomes est exact; dans le benzole les 24 volumes sont également condensés en 4 volumes. La potasse est sans action sur elle, l'acide sulfurique la dissout et donne un acide sulfo cinnamidique. Elle se combine avec le chlore et le brome, et ce dernier produit un composé cristallisé insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide nitrique la décompose et donne un acide cristallisé qui paraît être de l'acide benzoïque.

CAMPBRE; SES MÉTAMORPHOSES. — M. *Delalande* (3) a étudié spécialement l'huile volatile, $\text{C}^{20} \text{H}^{28}$, que le camphre produit par la distillation avec l'acide phosphorique anhydre, le camphogène de M. *Dumas* (Rapport 1858, p. 526, Éd. S.). Sa pesanteur spécifique est 0,860 à + 15°; elle bout à 175°; la densité de sa vapeur est 4,78; en calculant la densité de sa vapeur d'après $\text{C}^{20} \text{H}^{28}$, et supposant que 48 volumes soient condensés en 4 volumes, on arrive à 4,697, ce qui confirme sa composition et son poids atomique. Une nouvelle analyse a également confirmé les résultats précédents.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 346.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., 1, 96.

(3) Ibid., 368.

Carbone. . . .	90,5
Hydrogène. . . .	9,7
	100,0

J'ai dit plus haut, page 179, que MM. *Gerhardt* et *Cahours* ont fait remarquer une analogie frappante entre la cymine de l'essence de cumin et cette huile ; la composition, le point d'ébullition, la pesanteur spécifique à l'état liquide et à l'état de vapeur sont identiques. A cela vient s'ajouter que, lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique fumant, elle donne un acide sulfurique copulé qui possède la même composition que l'acide sulfo-cymidique, et dont les sels ont la même solubilité et la même forme cristalline que les sulfocymidates. Il n'y a par conséquent plus aucun doute que l'huile du camphre et la cymine sont le même corps, quoique ce dernier soit un produit de la nature, tandis que le premier est un produit de l'art. Le nom de camphogène, qui est basé sur une fausse opinion théorique, doit par conséquent être remplacé par cymine.

M. *Delalande* a analysé les sels que forme cet acide copulé avec l'oxyde plombique et la baryte. Le premier est anhydre, le second contient 4 atomes d'eau de cristallisation. Le sel barytique a une saveur amère au premier moment, ensuite douceâtre et analogue au jus.

Cet acide sulfocymidique peut être isolé ; dans ce but on n'a qu'à décomposer le sel plombique par l'hydrogène sulfuré. En évaporant la liqueur dans le vide, elle dépose de petits cristaux qui sont déliquescents à l'air.

M. *Delalande* (1) a aussi étudié la métamorphose qu'éprouve le camphre quand on fait passer ses vapeurs sur de la chaux potassée à 300° ou 400°.

On introduit la chaux potassée, grossièrement concassée, au milieu d'un tube de cuivre qu'on peut fermer hermétiquement aux deux extrémités. On place le camphre à l'une des extrémités, qu'on referme après, et on le fait passer par la sublimation sur la chaux potassée au milieu du tube. Les vapeurs qui ne sont pas absorbées vont se condenser à l'autre extrémité, qu'on maintient froide. Cela fait, on refroidit la partie chauffée, et l'on chauffe l'autre extrémité pour faire repasser le camphre sur le mélange ; on continue ainsi jusqu'à ce que tout soit absorbé. Il ne se dégage point de gaz. Le camphre est composé de $C^{20} H^{32} O^2$. Il se combine avec l'hydrate potassique sans autre modification que l'eau de ce dernier s'unit avec le camphre pour former un acide dont le radical contient 4 équivalent d'hydrogène de plus que le camphre, et qui renferme 5 at. d'oxygène, = $C^{20} H^{34} O^3$. M. *Delalande* l'a appelé *acide campholique*.

Quand l'opération est terminée, on fait bouillir le mélange dans de l'eau, on filtre après le refroidissement, et on précipite l'acide en sur-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., 1, 120.

saturant par de l'acide chlorhydrique. On le purifie ensuite par la sublimation. Il est incolore, cristallisé, il fond à 80°, il bout à 230° et sublime sans altération. La densité de sa vapeur est 6,038, d'après l'expérience. Il est insoluble dans l'eau et fort soluble dans l'alcool et l'éther, dans lesquels il cristallise par le refroidissement ou par l'évaporation. Vu son insolubilité, il ne rougit que faiblement le papier de tournesol.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Acide cristallisé.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atom.	Calculé.	Trouvé.	Atom.	Calculé.
Carbone . . .	70,83	20	71,02	43,6	20	43,78
Hydrogène. .	10,65	56	10,40	6,2	54	6,00
Oxygène . . .	18,54	4	18,58	11,6	4	11,54
				Ag 38,6	1	38,68

Il résulte de là que la formule de l'acide cristallisé est $\dot{H} + C^{20} H^{54} O^3$, et que dans ses sels \dot{H} est remplacé par \dot{R} . En supposant que les éléments de l'acide soient condensés en 4 volumes, on obtient par le calcul, pour la densité de sa vapeur, 3,938 ; ce qui approche assez du résultat de l'expérience.

M. *Delalande* s'est borné à décrire les sels que forme cet acide avec la chaux et avec l'oxyde argentique. Le *sel calcique* est un précipité cristallin blanc, qui se forme quand on mélange les deux liqueurs à la température de l'ébullition. Le *sel argentique* forme un précipité blanc caillébotté.

Lorsqu'on distille l'acide campholique sur de l'acide phosphorique anhydre, il se décompose : 4 at. d'hydrogène et 2 at. d'oxygène se réunissent pour former de l'eau, et 2 at. se combinent avec 2 at. d'oxygène pour former de l'acide carbonique. Il reste $C^{18} H^{52}$, qui est une huile volatile composée de 87,4 de carbone et 12,6 d'hydrogène, et qui bout à 153°. La densité de sa vapeur est 4,353 d'après l'expérience, et 4,544 d'après le calcul ; ce qui confirme l'exactitude du nombre d'atomes que la formule indique.

Le campholate calcique, soumis à la distillation sèche, donne une huile volatile qu'il appelle campholone $= C^{19} H^{34} O$, et qui se compose de 82,3 de carbone, 12,0 d'hydrogène, 5,7 d'oxygène. On ne connaît pas d'autres détails à son égard.

FERMENTOLEA. HUILE DES FEUILLES DE CHÊNE FERMENTÉES. — M. *Bley* (1) a fait fermenter des feuilles de chêne (*quercus robur*) dans l'eau. La fermentation se manifesta au bout de quelques jours ; et, quand elle était devenue très-vive, il soumit toute la masse à la distillation.

(1) Archiv. der Pharm., xxvi, 48.

L'éther qu'on ajouta et avec lequel on agita le produit de la distillation ne se sépara pas, ni même en ajoutant du sel marin. On a été obligé de le séparer par la distillation, d'ajouter du nouvel éther au résidu et de le distiller de nouveau. L'éther laissa par l'évaporation spontanée une petite quantité d'une huile volatile vert-clair, dont l'odeur était agréable et rafraîchissante comme celle que produisent les feuilles de vigne dans la même circonstance. Sa saveur était douceâtre et brûlante. Elle rougissait le papier de tournesol. Elle était douée d'une grande volatilité. Sa pesanteur spécifique était 0,795 (était-elle entièrement privée d'éther?). Elle s'allumait facilement et brûlait avec une flamme lumineuse, bleuâtre en commençant, puis blanche et peu fuligineuse. Elle était peu soluble dans l'eau, mais elle lui communiquait son odeur et sa saveur, et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Agitée avec de l'hydrate potassique, de l'ammoniaque ou de l'eau de chaux, elle donnait un mélange laiteux, à la surface duquel l'huile se rassemblait peu à peu. Elle dissolvait l'iode facilement. L'acide sulfurique qu'on versa sur elle s'échauffa et prit une couleur brun-rouge foncé. Elle dissolvait aussi les résines.

HUILE D'AMANDES FERMENTÉES. — M. *Rossignon* (1) a décrit une autre huile volatile produite par la fermentation. Pour la préparer on prend le tourteau bien exprimé qui a servi à la préparation du sirop d'orgeat, on le délaye avec un peu d'eau de manière à en faire une bouillie, et on l'abandonne à la fermentation. Celle-ci ne tarde pas à se manifester. Elle est accompagnée d'une odeur d'acide acétique. On soumet la masse à la distillation, on recueille le produit dans un récipient qui contient un peu de potasse pour s'emparer de l'acide acétique. L'huile nage à la surface. On sépare l'huile, on l'agite avec de l'eau de chlore dans le cas où elle renfermerait un peu d'essence d'amandes amères, puis on la soumet à une nouvelle distillation sur une lessive de potasse. On obtient cette même huile en faisant fermenter de la pâte d'amandes au moyen d'un peu de caséine. M. *Rossignon* a donné à cette huile le nom de *cyañoïle*, qui est mal choisi sous tous les rapports.

Elle est incolore, oléagineuse, son odeur est forte et pénétrante, sa saveur est âpre et piquante. Elle est parfaitement neutre. Elle brûle avec une flamme bordée de pourpre, et laisse un petit résidu de charbon. Elle se volatilise à l'air sans s'altérer. Une dissolution alcoolique de potasse ne la dissout pas; elle surnage à la surface. Le chlore, l'iode et le brome sont sans action. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique et prend une couleur verdâtre. L'acide sulfurique la noircit et dégage de l'acide sulfureux. Elle se mêle en toutes proportions avec l'acide nitri-

(1) L'Institut, n° 403, p. 309.

que sans en être altérée. M. *Rossignon* lui attribue la composition suivante :

Carbone. . .	69,42
Hydrogène .	10,54
Nitrogène. .	13,02
Oxygène. . .	7,02

Ce résultat analytique ainsi que la relation de ses propriétés méritent confirmation.

RÉSINES. ANALYSES ÉLÉMENTAIRES DES RÉSINES. EUPHORBE. — M. H. *Rose* (1) a communiqué les analyses de quelques résines. Les nouvelles expériences qu'il a faites dans ce but ont confirmé la propriété de la résine élémi, qu'il avait signalée précédemment, qui consiste en ce que cette résine se combine avec une certaine quantité d'eau pendant l'évaporation lente de sa dissolution alcoolique, et perd sa faculté de cristalliser (Rapport 1840, p. 225).

Il a répété l'analyse de la résine euphorbe cristallisée et l'a trouvée composée de :

	Trouvé.		Atomes.		Calculé.
Carbone . . .	81,52	81,53	14	56	81,08
Hydrogène. .	11,06	11,19	24	72	11,54
Oxygène. . .	7,62	7,48	1	4	7,58

La résine qui est peu soluble dans l'alcool présente une composition différente suivant le mode de préparation.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	79,67	79,11	78,40
Hydrogène. .	10,96	10,54	10,65
Oxygène. . .	9,57	10,55	10,97

ce qui indique ou bien qu'elle renferme de petites quantités de corps étrangers, ou bien qu'elle éprouve pendant sa préparation une décomposition progressive.

RÉSINE CRISTALLISÉE DU BAUME DE COPAHU. — De nouvelles analyses d'une résine de copahu cristallisé d'une grande pureté ont conduit à une composition un peu différente de celle obtenue précédemment. Quatre analyses ont donné des résultats qui s'accordent bien entre eux :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	80,44	45	80,45
Hydrogène. .	10,21	70	10,21
Oxygène. . .	9,55	4	9,56

ACIDE SYLVIQUE. — Il a également analysé l'acide sylvique cristallisé

(1) Pogg. Ann., LIII, 365.

et a obtenu un résultat qui s'accorde avec la formule admise depuis long-temps, $C^{40} H^{60} O^4$. Cependant cinq analyses qu'il fit d'un autre échantillon d'acide sylvique également cristallisé lui donnèrent des résultats différents et dans lesquels la quantité de carbone variait de 79,81 à 77 pour cent : d'où il résultait que cette diminution de carbone correspondait à une augmentation d'oxygène de 10,42 à 13,58 pour cent. Cette circonstance semblait indiquer une décomposition progressive de l'acide sylvique pendant sa préparation. Il remarqua en effet que de l'acide sylvique qui était resté pendant quelques semaines en dissolution dans l'alcool avait perdu sa propriété de cristalliser et qu'il présentait une composition différente. Cette résine non cristallisée était composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	74,41	40	74,22
Hydrogène. .	8,77	38	8,79
Oxygène. . .	16,82	7	16,99

Il est à regretter qu'on n'ait pas examiné les propriétés de l'acide sylvique ainsi modifié relativement aux bases, et qu'on n'ait pas analysé ses combinaisons avec les bases.

Cette composition approche de celle de l'acide oxysylvique de M. Hess (Rapport 1858, p. 469, Éd. S.). Des analyses de la résine isolée, sans être combinée à une base, ne peuvent pas conduire à des résultats décisifs.

GAÏAC ET ACIDE GAÏACIQUE. — M. Pelletier (1) a communiqué quelques détails sur un des éléments du gaïac qu'il a appelé gaïacine. C'est la résine qui bleuit; la résine bêta de gaïac de M. Unverdorben. Tous ces détails étaient du reste connus auparavant par le mémoire de M. Unverdorben.

M. Thierry (2) a extrait de la résine de gaïac un acide particulier qu'il a appelé *acide gaïacique*. On dissout la résine dans l'alcool et on distille ce dernier jusqu'au tiers du volume de la dissolution. On décante cette liqueur pour la séparer de la résine qui s'est déposée. On sature la liqueur acide par de l'eau de baryte, on filtre, on concentre par l'évaporation, on précipite la baryte par la quantité d'acide sulfurique nécessaire, on jette le précipité sur un filtre et on évapore la liqueur claire jusqu'à consistance sirupeuse. Aucune circonstance ne motive la saturation par la baryte, qu'on sépare ensuite par l'acide sulfurique, et qui complique l'opération. En reprenant le sirop par l'éther, l'acide gaïacique se dissout et cristallise par l'évaporation en mamelons qu'on purifie par une sublimation à une douce chaleur. On l'obtient ainsi sous

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 336.

(2) Ibid., p. 381.

forme de belles aiguilles. Il a le même aspect que l'acide benzoïque et l'acide cinnamique, et en diffère essentiellement en ce qu'il est très-soluble dans l'eau. Il est fort soluble dans l'alcool et l'éther. On ne connaît pas d'autres détails.

RÉSINE PARTICULIÈRE DU BAUME DE COPAHU. — M. *Fehling* (1) a examiné une résine électro-négative cristallisée du baume de copahu. M. *Jobst*, de Stuttgart, avait reçu une assez grande quantité de baume trouble, qui déposa par le repos une matière cristalline qu'il donna à M. *Fehling* à analyser. Il pressa fortement cette matière dans du papier à filtre et l'a ensuite dissoute dans de l'alcool, qui la déposa, par l'évaporation spontanée, en cristaux réguliers formés de prismes rhomboédriques dont les angles étaient remplacés par des facettes. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, et plus solubles dans l'éther que dans l'alcool. La dissolution alcoolique rougit faiblement le papier de tournesol. Ils se dissolvent dans les alcalis, et la dissolution produit des précipités avec les sels métalliques.

Il a soumis à l'analyse la résine, le sel argentique et le sel plombique.

	Résine cristallisée.		Sel plombique.		Sel argentique.		
	Trouvé.	At. Calculé.	Trouvé.	At. Calculé.	Trouvé.	At. Calculé.	
Carbone. . .	76,274	40 76,50	57,601	40 57,808	54,467	40 57,190	
Hydrogène. .	8,805	56 8,72	6,485	54 6,570	6,246	54 6,502	
Oxygène. . .	14,921	6 14,98	10,166	5 9,456	9,258	5 9,555	
			R̄	26,573	1 26,566	26,849	1 27,155

La formule de la résine cristallisée est par conséquent $\dot{\text{H}} + \text{C}^{40} \text{H}^{54} \text{O}^6$, et dans les sels $\dot{\text{H}}$ est remplacé par $\dot{\text{R}}$.

La dissolution de cette résine, dans un mélange d'alcool et d'éther, produit, par une évaporation rapide dans un vase plat dans lequel on accélère en outre l'évaporation en agitant continuellement, une résine pulvérulente qui ne présente pas trace de cristallisation.

Trois analyses s'accordant bien entre elles, ont conduit à la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.		Calculé.
Carbone. . . .	72,496	20	40	72,25
Hydrogène. . .	9,105	50	60	8,85
Oxygène. . . .	18,401	4	8	18,90

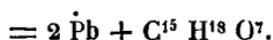
M. *Fehling* a établi le premier rapport d'atomes, d'après lequel la formule de cette résine revient à $\text{C}^{20} \text{H}^{53} \text{O}^3 + \dot{\text{H}}$; le second, c'est moi qui

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XL, 110.

J'ai ajouté parce qu'il conduit à la formule $3 \dot{\text{H}} \text{C}^{40} \text{H}^{54} \text{O}^6$. Il aurait été facile de savoir laquelle des deux est la véritable si l'on eût examiné une de ses combinaisons avec les bases.

L'acide nitrique décompose cette résine et la convertit en un acide soluble dans l'eau, déliquescant, et qui ne renferme pas de nitrogène, et une résine électro-négative. Le sel plombique de cet acide a été analysé et a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	
Carbone.	24,079	23,533	13	24,133
Hydrogène.	2,613	2,430	18	2,566
Oxygène.	14,468	13,613	7	14,727
Oxyde plombique. . .	58,958	58,402	2	58,754



La résine qui se produit par la réaction de l'acide nitrique se combine avec les bases. Il a exprimé la composition de la combinaison avec l'oxyde plombique par la formule $\text{C}^{30} \text{H}^{36} \text{O}^{13} + 5\dot{\text{Pb}}$, qui peut difficilement être exacte. L'analyse, dont les résultats numériques n'ont pas été communiqués, a donné 1 p. 100 d'oxygène (1) de plus que la formule n'en suppose.

En évaporant à siccité la dissolution de la résine dans l'acide nitrique, il reste une masse noire analogue à l'acide humique, soluble dans les alcalis, et qui paraît être composée de $\text{C}^6 \text{H}^6 \text{O}^2$.

BAUME DE TOLU. — M. *Deville* (2) a fait une recherche sur le baume de Tolu, et a confirmé les données de M. *Frémy*, d'après lesquelles il se compose d'une petite quantité d'une huile volatile, d'acide benzoïque, d'acide cinnamique et de cinnaméine (Rapp. 1840, p. 251).

On sépare l'huile volatile par la distillation avec l'eau. On ne doit ajouter que très-peu d'eau pour cette opération, environ 3 parties contre 4 de baume, cohober l'eau qui a passé, après en avoir séparé l'huile, et continuer la distillation de cette manière tant qu'il vient de l'huile. 1000 parties de baume de Tolu donnent ainsi 2 parties d'huile. Cette huile est plus soluble dans l'eau que ne le sont en général les huiles volatiles.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

Carbone.	86,4
Hydrogène.	11,0
Oxygène.	2,6

TOLÈNE. — Cette huile renferme un peu d'acide benzoïque. Pour enlever ce dernier, on l'agite avec de l'hydrate potassique, et on soumet le

(1) Dans le mémoire il y a *nitrogène*, évidemment une faute d'impression,

(2) Ann. de Ch. et de Phys., III, p. 157.

mélange à la distillation à 160° (température à laquelle il n'entre pas en ébullition) tant qu'il passe de l'huile. On distille une seconde fois l'huile obtenue sur des fragments d'hydrate potassique qui doivent être assez hydratés pour fondre à la température à laquelle l'huile entre en ébullition. Elle bout à 170°; on lui a donné le nom de *tolène*; mais on n'a pas communiqué de plus amples détails sur ses propriétés. Soumise à l'analyse, elle a donné (1) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	88,62	24	88,89
Hydrogène.	11,30	36	11,11

L'huile qui ne se volatilise pas à 160° n'a pas été examinée; on s'est borné à analyser ce qui a passé pendant la distillation jusqu'à ce que le point d'ébullition ait atteint 180°; le produit contenait 84,90 p. 100 de carbone, 11,83 d'hydrogène et 3,27 d'oxygène.

La cinnaméine renferme beaucoup d'acide benzoïque et peu d'acide cinnamique; dans le baume du Pérou, le rapport inverse se présente.

Pour séparer la résine du baume de Tolu des acides qu'il contient, on le dissout dans une lessive de potasse très-étendue, et l'on précipite par le chlorure calcique; on lave bien le résinate calcique, on le décompose par l'acide chlorhydrique, et l'on dissout la résine dans l'alcool, d'où on la reprécipite par l'eau. On obtient ainsi une résine pulvérulente rose-pâle, jouissant d'une faible odeur de vanille.

Soumise à l'analyse élémentaire, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	68,6	18	68,4
Hydrogène.	6,4	20	6,3
Oxygène.	23,0	3	23,3

Il n'a point fait d'expériences dans le but de s'assurer si ce corps est une résine unique ou un mélange de plusieurs résines. M. *Deville* résout le problème d'une manière particulière; il pose la question : « Cette matière est-elle homogène? » et il répond : « Rien ne le prouve, mais je le crois volontiers. »

TOLUÏNE. — Si, après avoir enlevé par la distillation toute l'huile volatile du baume de Tolu, on le fait fondre à une douce chaleur dans un vase ouvert, jusqu'à ce que le boursoufflement dû aux vapeurs d'eau qui s'échappent ait cessé, et qu'après avoir laissé refroidir la résine on la distille dans une vaste cornue en maintenant une ébullition régulière, il passe dans le récipient une abondance d'une matière incolore et visqueuse, qui ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont un mélange composé de beaucoup d'acide benzoïque et de peu d'acide cinnamique

(1) En supposant le poids atomique du carbone = 75,00.

qui ont été reconnus tant par leur propriété que par leur composition, et par leur capacité de saturation. Quand ces acides ont passé, l'ébullition cesse pour recommencer à une température plus élevée, et elle est alors accompagnée de boursoufflement; en agitant, la masse baisse, et il revient une période d'ébullition régulière. On peut éviter le boursoufflement quand, après que l'ébullition a cessé, on élève très-rapidement la masse à l'ébullition. Cette dernière ébullition est due à la décomposition, il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde carbonique en abondance, et avec eux passe une huile volatile très-fluide. Plus tard, la masse se boursouffle de nouveau, et l'on doit interrompre l'opération.

L'huile qui accompagne les gaz se compose de deux corps d'une volatilité si différente, qu'on peut facilement les séparer par la distillation. On distille jusqu'à ce que le point d'ébullition ait monté à 180°, et l'on soumet le produit de la distillation à une nouvelle distillation sur des fragments d'hydrate potassique, sans que la température dépasse 140°; ce qui passe doit encore être distillé plusieurs fois sur une lessive de potasse concentrée. Le rôle de la potasse, dans cette opération, est de décomposer l'huile la moins volatile qui est du benzoate éthylique (on se rappelle que M. *Plantamour* a obtenu du cinnamate éthylique au moyen du baume du Pérou, Rapp. 1840, p. 229) en alcool et acide benzoïque, l'alcool se volatilise, et l'acide benzoïque reste en combinaison avec la potasse.

L'huile, ainsi purifiée, possède les propriétés suivantes : elle est incolore, très-fluide, son odeur rappelle celle du benzole, sa pesanteur spécifique est 0,87 à + 18°, son indice de réfraction est 1,4899, et son pouvoir réfringent est 2,5515. Elle bout à + 108°; la densité de sa vapeur est 5,26 d'après l'expérience; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et bien soluble dans l'éther.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	91,2	14	91,5
Hydrogène.	8,7	16	8,7
	99,9		

En calculant la densité de sa vapeur d'après ces résultats, et supposant que les 50 volumes soient condensés en 4 volumes, on obtient 5,246, ce qui s'accorde bien avec l'expérience. Elle est inaltérable à l'air; on peut la faire passer sur de la chaux potassée, chauffée au rouge naissant, sans qu'elle se décompose; l'acide nitrique ne l'altère pas non plus.

Elle partage la même composition qu'une huile volatile qu'on obtient par la distillation sèche d'autres résines, et que MM. *Pelletier et Walter* ont décrite sous le nom de rétinaphte (Rapport 1859, p. 582, Éd. S.). M. *Deville* ajoute qu'en comparant les propriétés de ces deux huiles,

il a reconnu qu'elles étaient isomères, mais non identiques. En attendant, elles ont le même point d'ébullition, la même pesanteur spécifique à l'état liquide et à l'état de vapeur, et outre cela, il n'y a rien de comparable avec certitude.

M. Deville a appelé cette huile benzoène. Ce nom est mal choisi. Dans quelques écoles de chimie, on range dans la série benzoïque tout ce qui contient 14 atomes de carbone. Si cette idée était théoriquement exacte, tout nombre d'atomes de carbone devrait avoir sa série particulière. On n'a qu'à essayer de faire une exposition de ce genre pour reconnaître aussitôt les absurdités auxquelles elle conduit. D'un autre côté, il y a aussi l'inconvénient de multiplier à un tel point les dérivés du benzoïle, qu'il est impossible à quelque mémoire que ce soit de se rappeler les noms qui appartiennent aux différentes combinaisons. Ce n'est pas une chose facile que de donner des noms convenables, il faut pour cela réfléchir beaucoup plus long-temps que plusieurs faiseurs de noms ne veulent le faire, et avoir établi nettement les principes d'après lesquels on doit former le nom. J'ai déjà indiqué ailleurs (Mémoires de l'Académie royale des sciences de Stockholm, 1838, p. 89) les principes qu'on doit suivre, à cet égard, selon mon opinion. Conformément à ces principes, on ne peut pas appliquer le nom de benzoe... à d'autres corps qu'à ceux qui renferment du benzoïle $C^{14}H^{10}$; et même tous les corps qui sont dans ce cas ne peuvent pas le porter avec avantage, car nous avons le spiroïle qui est également $C^{14}H^{10}$, et qui, s'il était désigné par le nom de benzoïle, entraînerait une grande confusion dans la science.

Quand il faut choisir un nom empirique, comme c'est le cas pour l'huile qui nous occupe, il vaut toujours mieux en prendre un qui rappelle l'origine. Or, comme cette huile appartient à la même espèce de corps que la benzine, on fera bien de l'appeler *toluine*.

La toluine partage avec la benzine la propriété de perdre un équivalent d'hydrogène sous l'influence de corps étrangers, et de former des combinaisons dans lesquelles elle entre sous la forme de $C^{14}H^{14}$; on peut désigner cette modification par *toluide*, par analogie avec les autres composés de la benzine.

CHLORURE TOLUIDIQUE. — 1° La toluine absorbe le chlore très-lentement à froid et dans l'obscurité; on peut faire passer un courant de chlore pendant fort long-temps dans la toluine sans la saturer, quoiqu'elle en absorbe continuellement. Après avoir fait passer du chlore pendant quatre heures dans une certaine quantité de toluine à froid et dans l'obscurité, on la laisse en contact avec du chlore dans un grand flacon pendant une semaine. Au bout de ce temps, on a soumis la liqueur à la distillation pour chasser l'acide chlorhydrique, puis on la distille une seconde fois. On a alors obtenu un liquide oléagineux très-fluide et incolore qui bout à 170°, et qui ne se décompose pas par l'ébullition.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	66,5	14	66,43
Hydrogène. . .	5,8	14	5,54
Chlore. . . .	27,7	2	28,01

= $C^{14} H^{14} Cl$, c'est-à-dire du chlorure toluïdique.

2° Quand on expose la toluine à l'action du chlore à froid, mais sous l'influence d'une forte lumière diffuse, et qu'on ne cesse l'opération que lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on obtient un liquide incolore, très-fluide, qu'on dépouille de l'excès de chlore, et qui se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	55,6	14	56,2
Hydrogène. . .	2,7	12	2,6
Chlore. . . .	61,7	8	61 2

= $C^{14} H^{12} Cl^4$. Ce corps a la même composition qu'aurait un surchlorure de picramyle. M. *Deville* lui donne la formule arbitraire $C^{14} H^{10} Cl^3 + H Cl$, quoiqu'aucune circonstance n'indique la présence de l'acide chlorhydrique.

3° La toluine absorbe le chlore avec énergie à la lumière ordinaire et à une température d'été, la masse s'échauffe, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Cette opération dure assez long-temps ; on l'accélère en l'exposant aux rayons directs du soleil, et on obtient enfin une grande abondance de cristaux.

On sépare ces derniers de la liqueur visqueuse qui les entoure, on les presse dans du papier joseph, et on les soumet à quelques distillations successives dans l'éther bouillant, qui les dépose en cristaux déliés analogues à l'acide benzoïque. Il y a quelque difficulté à les priver entièrement de l'huile visqueuse, qui se dissout aussi dans l'éther et plus à chaud qu'à froid.

L'analyse a conduit à la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	22,42	14	22,6
Hydrogène . .	1,76	12	1,6
Chlore	75,82	16	75,8

= $C^{14} H^{12} Cl^8$. Ce corps paraît être encore un chlorure supérieur du même radical que celui de la combinaison 2°, et qui a la même composition que le picramyle.

4° Si l'on fait passer du chlore dans cette huile visqueuse jusqu'à saturation, tandis qu'on la chauffe, qu'on chasse l'excès de chlore et qu'on distille la masse, on obtient une combinaison dont les propriétés n'ont pas été communiquées et qui est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	24,87	14	29,9
Hydrogène . .	1,67	10	1,5
Chlore. . . .	73,46	14	73,6

= C¹⁴ H¹⁰ Cl¹⁷. M. *Deville* donne la formule C¹⁴ H¹⁰ Cl¹⁵ + 2 H Cl.

5° Lorsqu'on distille la combinaison précédente dans un courant de chlore abondant, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient des cristaux soyeux dans le produit. On redistille la partie liquide de ce dernier plusieurs fois, de la même manière, dans un courant de chlore, et chaque fois on obtient une nouvelle quantité de cristaux. Avec beaucoup de patience on peut parvenir à transformer le tout en cristaux. Pour purifier ces cristaux, on les presse dans du papier joseph, on les dissout dans l'éther, et on sublime les cristaux qui s'y déposent.

Soumis à l'analyse, ils ont donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	27,6	14	28,1
Hydrogène. .	0,7	4	0,6
Chlore. . . .	71,7	12	71,5

= C¹⁴ H⁴ Cl¹⁶, formule de M. *Deville*.

Ce composé semble donner la clef d'une opinion théorique sur la nature des combinaisons qui ont été analysées entre 2° et 5°. Il est en effet évident que C¹⁴ H¹⁴ ne peut être un radical unique. Les composés très-chlorurés auxquels il donne naissance résultent de la formation de combinaisons entre le carbone et le chlore, qui se combinent avec le chlorure du radical hydrogéné pour former des chlorures doubles. Mais on ne peut deviner quels sont ces radicaux, car plusieurs se présentent immédiatement qui sont également probables; et il n'y en a qu'un seul qui puisse être le véritable. On pourrait éclaircir ces doutes en décomposant ces combinaisons par une dissolution alcoolique d'hydrate potassique ou par d'autres moyens analogues; mais on ne l'a pas essayé pour ces divers chlorures.

De toutes ces combinaisons, il n'y a que la première et la dernière qui aient obéi à la loi de M. *Dumas* et aux vues et prédictions de métaleptie; car dans les autres il est entré un nombre d'atomes de chlore bien plus considérable que le nombre d'atomes d'hydrogène qui ont été éliminés.

ACIDE SULFOTOLUIDIQUE — La toluine se dissout dans l'acide sulfurique fumant avec production de chaleur; et, quand on l'expose aux vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, elle les absorbe, et se solidifie enfin en présentant une masse formée de petits cristaux. Ces cristaux sont un nouvel acide sulfurique copulé, qu'on peut appeler *acide sulfotoluidique* (l'acide sulfobenzoïque de M. *Deville*).

On retire cet acide de la dissolution dans l'acide sulfurique fumant en ajoutant de l'eau. Il se sépare une petite quantité d'une matière cristalline, qu'on jette sur un filtre, et dont la quantité varie dans chaque opération. M. *Dewille* croit que cette substance est la même que celle qui constitue la copule de l'acide sulfotoluidique, mais il ne l'a pas analysée. On sature l'acide par du carbonate plombique, on jette sur un filtre, on précipite par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau, on évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique, et on obtient enfin l'acide cristallisé en lames minces, qui sont déliquescentes à l'air, et qui noircissent quand on les laisse dans le vide sur de l'acide sulfurique. Elles deviennent d'autant plus noires qu'elles perdent plus d'eau.

Voici les résultats auxquels a conduit l'analyse élémentaire par combustion de l'acide cristallisé et du sel plombique :

	Acide cristallisé.			Sel plombique.				
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.		
Carbone. . .	44,1	44,6	14	44,2	54,81	54,04	14	55,04
Hydrogène .	5,5	5,4	20	5,2	5,20	5,12	14	2,91
Soufre. . . .	50,6	50,0	2	50,6	15,80	—	2	15,43
Oxygène. . .								
					19,79	—	6	20,02
				Plomb. .	28,40	—	1	28,60

La composition des sels de cet acide s'exprime par conséquent par la formule $\text{R} \ddot{\text{S}} + \text{C}^{14} \text{H}^{14} \text{SO}_2$, et celle de l'acide cristallisé par $\text{H}^3 \ddot{\text{S}} + \text{C}^{14} \text{H}^{14} \text{SO}_2$, c'est-à-dire qu'il est exactement calqué sur l'acide sulfobenzidique.

Le *sel potassique* cristallise en lamelles anhydres et très-solubles.

Le *sel ammonique* cristallise en formes étoilées. On n'a pas dit s'il est acide.

Le *sel barytique* cristallise en écailles. Il est très-soluble sans être déliquescent. Il est anhydre.

Le *sel plombique* est fort soluble dans l'eau.

Les sulfotoluidates sont inaltérables à l'air et ne donnent pas de précipités avec les sels argentiques ni avec les sels cuivriques.

TOLUÏNE ET ACIDE NITRIQUE. — La toluïne se comporte avec l'acide nitrique comme la benzine. 1° Quand on verse de l'acide nitrique rouge fumant sur la toluïne, elle se dissout si on agite et donne une dissolution rouge; en ajoutant une grande quantité d'eau, il se sépare une liqueur oléagineuse rouge qu'on lave avec de l'eau pour enlever l'acide nitrique adhérent, et qu'on obtient incolore par plusieurs distillations successives. Son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est douceâtre et laisse un arrière-goût amer et piquant. Sa pesan-

teur spécifique est 1,180 à + 16°. Elle entre en ébullition à 225°. La densité de sa vapeur est 4,93, d'après l'expérience. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	61,18	14	61,23
Hydrogène. .	5,26	14	5,12
Nitrogène. .	10,73	2	10,32
Oxygène. . .	22,81	4	23,33

En calculant la densité de sa vapeur d'après les principes ordinaires, on obtient 4,87. M. *Deville* l'appelle *proto-nitrobenzoène* et l'envisage comme de la toluine dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par $\ddot{\text{N}}$, conformément aux idées de métalepsie.

Il est évident que cette combinaison renferme de la toluine. Si on la compare avec la combinaison que produit la benzine dans les mêmes circonstances, on trouve qu'elle correspond exactement à la nitrobenzide de M. *Mitscherlich*. Elle possède, ainsi que cette dernière, les propriétés d'un éther, et on pourrait l'envisager comme du nitrite d'oxyde de toluide = $\text{C}^{14} \text{H}^{14} \text{O} + \ddot{\text{N}}$.

Elle se dissout dans l'hydrate potassique et donne une dissolution rouge, d'où l'acide chlorhydrique la précipite sous forme d'une poudre brun-rouge. Quand on la distille sur une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, comme M. *Mitscherlich* l'a fait avec la nitrobenzide pour préparer le nitrure benzidique, il passe d'abord de l'alcool, puis une huile rouge. M. *Deville* soupçonne que cette huile est le nitrure toluidique; mais il ne l'a pas analysée.

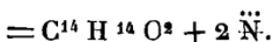
2° Si, au lieu d'ajouter de l'eau à la dissolution de la toluine dans l'acide nitrique, on la fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne reste environ que le quart de l'acide, et qu'alors on y verse de l'eau, il se forme un précipité cristallin, qu'on redissout dans l'alcool, où il cristallise en longs prismes aciculaires, rectangulaires et brillants. L'acide nitrique concentré et bouillant n'exerce plus aucune action sur ce corps, quel que soit le temps pendant lequel on prolonge l'ébullition. M. *Deville* a appelé ce corps *binitro-benzoène*. Il fond à 71°. Il devient cristallin, dur et cassant par la solidification. Il sublime lentement à 300°; mais à cette température il entre en ébullition, et se décompose en laissant un résidu charbonneux considérable.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	46,1	14	46,1
Hydrogène. .	5,5	14 (1)	5,5
Nitrogène. .	15,5	4	15,5
Oxygène. . .	54,9	8	53,1

(1) L'original porte, par faute d'impression, 16 atomes d'hydrogène.

M. *Deville* ne donne pas d'autre formule que celle qui résulte du nom. La toluide a passé à l'état de bioxyde par l'action de l'acide nitrique et s'est combinée selon la loi ordinaire avec 2 at. d'acide nitreux,

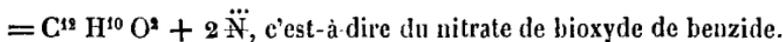


Ce rapport confirme la constitution de la combinaison précédente, et est confirmé en outre par la circonstance que l'acide chlorhydrique produit dans sa dissolution dans l'hydrate potassique le même précipité brun-rouge que donne la combinaison précédente. Cette poudre aurait conduit sans aucun doute à un résultat intéressant si on l'eût analysée. Quant à l'opinion de métalepsie de M. *Dumas*, d'après laquelle il envisage que $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}{N}$ est équivalent à H et peut substituer ce dernier, elle est absurde; cette substitution ne saurait avoir lieu, surtout depuis qu'on a toute raison de croire que ce corps est $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}{N} + 2 \overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}{N}$, d'où il résulte que $\overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}{N}$ n'est qu'une formule imaginaire. Ce qui prouve avec plus d'évidence encore à quel point cette opinion est dépourvue de bon sens, c'est que dans la combinaison qui nous occupe $2 \overset{\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}}{N}$ n'ont substitué qu'un seul équivalent d'hydrogène.

BENZINE ET ACIDE NITRIQUE FUMANT. — M. *Deville* a soumis la benzine au même traitement pour voir comment elle se comporterait. Quand on la dissout dans cinq à six fois son poids d'acide nitrique fumant et qu'on distille la dissolution jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'une partie, on obtient en ajoutant de l'eau une poudre cristalline qui cristallise, par le refroidissement de sa dissolution dans l'alcool chaud, en grandes lames partant d'un centre commun. Par l'évaporation spontanée on obtient de longues aiguilles. Ces cristaux fondent à une température inférieure à 100°, et la masse fondue se solidifie par le refroidissement en présentant une texture aciculaire.

Soumis à l'analyse, ils ont donné :

	Trouvé.	atomes.	Calculé.
Carbone. . .	42,70	12	42,525
Hydrogène. .	2,56	10	2,948
Nitrogène . .	17,10	4	16,737
Oxygène. . .	38,64	8	37,800



J'ai dit plus haut qu'on obtient par la distillation du baume de Tolu de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique, et plus tard une huile volatile qui est composée de deux huiles distinctes, dont l'une est la toluine. Revenons maintenant à la seconde de ces huiles, dont nous avons déjà dit qu'elle est la benzoate éthylique. Pour s'assurer qu'il en était

réellement ainsi, il fallait faire, outre l'analyse de cette huile, quelques autres expériences. Ces dernières s'accordèrent toutes si bien à prouver qu'elle est du benzoate éthylique, qu'il est inutile d'en rendre compte en détail.

M. *Deville* est porté à croire que cette combinaison éthylique se rencontre aussi à l'état naturel dans le benjoin, ce qui n'est point impossible, d'après ce qui précède. M. *Calours* a effectivement obtenu une huile volatile par la distillation du benjoin dont la composition approchait beaucoup de celle du benzoate éthylique, et qui paraissait en être réellement.

MATIÈRES COLORANTES. ROCCELLA TINCTORIA. — M. *Kane* (1) a publié un travail très-intéressant sur les matières qui, par leurs métamorphoses, engendrent les couleurs, l'orseille et le tournesol, qu'on retire des lichens.

I. *Lichen d'orseille*. En Angleterre on emploie principalement pour la préparation de l'orseille la roccella tinctoria des îles du cap Vert, connue sous le nom d'archilweed.

1° Pour séparer les éléments contenus dans les lichens, on procède de la manière suivante: on hache les lichens, et on les traite à plusieurs reprises par de l'alcool à + 60° jusqu'à ce qu'on les ait épuisés.

On mêle ensuite toutes ces dissolutions, et on recueille l'alcool en distillant au bain-marie jusqu'à siccité. Il reste un résidu jaune qu'on fait bouillir quelques minutes avec de l'eau et qu'on filtre bouillant. On continue à faire bouillir avec de l'eau tant que celle-ci en dissout quelque chose.

2° On traite le résidu insoluble dans l'eau par une faible lessive de potasse, et on le laisse macérer à + 38° jusqu'à ce qu'il soit dissous, à l'exception d'un faible résidu insoluble qu'on sépare par le filtre. On précipite alors la dissolution potassique par l'acide chlorhydrique, dont on ajoute jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction acide. Il se forme un précipité jaune-verdâtre abondant, qu'on lave et qu'on dissout dans de l'eau ammoniacale; puis on ajoute goutte à goutte une dissolution de chlorure calcique tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité est du roccellate calcique. Il est peu abondant. On le recueille sur un filtre, et l'on précipite la dissolution par de l'acide chlorhydrique. Le corps qu'on obtient, après avoir été bien lavé, est pur. M. *Kane* l'appelle *érythryline*.

3° Les dissolutions dans l'eau bouillante, dont il a été question dans ce qui précède, déposent par le refroidissement des écailles cristallines d'une matière qui ressemble à l'acide borique, qu'il appelle *érythrine* et qui est la pseudo érythrine de M. *Heeren* (Rapport 1831, p. 283, Éd. S.).

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 25.

Cette matière s'altère très facilement quand on la chauffe en contact avec l'eau. Pour l'obtenir, il faut, à cause de cela, verser sur la masse de l'eau aussi bouillante que possible et ne faire bouillir que quelques minutes. Il se forme de cette manière tant de cristaux par le refroidissement que la dissolution, qu'on filtre pendant qu'elle est bouillante, se solidifie presque. On ne peut plus redissoudre ces cristaux dans l'eau bouillante sans les convertir presque en totalité en un corps dont nous parlerons plus bas; et, si l'on continue l'opération, ils se convertissent entièrement.

4° La liqueur qui dépose ces cristaux est plus ou moins brune. Quand on l'évapore au bain-marie, elle laisse une masse demi-fluide analogue à un extractif, et qu'on ne peut pas sécher même en l'exposant à une température où elle commence à se décomposer. Ce corps est l'amer d'érythrine de M. Heeren. M. Kane a changé ce nom contre celui d'*amarérythrine*.

5° Quand on abandonne une dissolution concentrée de cette dernière au contact de l'air pendant quelques mois, elle se convertit en une masse composée de petits cristaux grenus qui deviennent blancs par des lavages avec de l'alcool concentré et froid. Il a appelé ce corps *télérythrine*.

Ce qui a donné lieu à ces différentes dénominations, c'est que ces substances paraissent être des produits de la décomposition progressive d'une même matière. Érythryline vient de ἔρως pris dans la signification de commencement, et télérythine, de τέλος, fin.

Cela peut paratre une minutie de s'attacher à critiquer un nom; mais dans une période où il doit nécessairement se faire un grand nombre de noms, il n'est pas indifférent qu'ils se fassent d'une manière quelconque, et il est nécessaire d'attirer l'attention sur l'importance de procéder avec principe et conséquence.

Érythrine, pour commencer, est le nom que M. Heeren a donné à une matière qu'il a retirée du lichen roccella. C'est le nom que Linné a donné au lichen (Rapport 1831, p. 280, Éd. S.). Cette matière a des propriétés caractéristiques bien déterminées, qui prouvent d'une manière décisive qu'elle n'est pas un mélange ni qu'elle renferme des substances étrangères. M. Kane, sans avoir eu l'occasion de l'examiner, la considère comme un corps mélangé qui ne doit pas avoir de nom particulier, et s'empare de son nom. La science aura donc deux érythrines, celle de M. Heeren et celle de M. Kane: ce qui est un grand inconvénient. Le mot érythryline n'est pas bien choisi. Nous sous-entendons par la terminaison *yle* un radical organique. La terminaison *ine* indique bien que l'on n'attache pas dans ce cas cette idée-là à *yle*; mais la composition est inconséquente, ainsi que celle des autres noms où la particule doit précéder le nom. Il aurait mieux valu dire *proérythrine* (de

$\pi\rho\delta$, avant), attendu que la matière en question n'est pas encore de l'érythrine. *Picrérythrine* est un nom plus conséquent qu'amarérythrine, qui est composé d'un mot latin et d'un mot grec. Enfin, *métérythrine*, de $\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}$, dans l'acception ordinaire d'un corps modifié, aurait été préférable à télérythrine.

ÉRYTHRYLINE. — L'érythryline est jaune pâle, quelquefois blanche. Quand sa couleur tire sur le vert, cela vient de ce qu'elle renferme du chlorophylle. Elle fond à une température un peu supérieure à 100°, et se décompose à une température peu supérieure, sans que le sublimé renferme trace d'érythryline non décomposée. Elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante; mais cette dernière la convertit à la longue en amarérythrine. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'alcali la dissout, et les acides la précipitent de cette dissolution. La dissolution dans l'alcali produit avec les oxydes métalliques des précipités verdâtres.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Seule.			Combinaison avec l'oxyde plombique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	67,85	22	67,71	51,58	22	51,85
Hydrogène . .	8,13	52	8,07	5,92	52	5,79
Oxygène. . .	24,04	6	24,22	11,90	6	11,59
				Pb 52,60	2	52,97

Il est probable cependant que chacune de ces combinaisons peut contenir 1 at. d'eau de combinaison. La formule de l'érythryline deviendrait alors $\dot{H} + C^{22} H^{50} O^5$.

ÉRYTHRINE. — L'érythrine s'accorde sous tous les rapports avec la description de M. Heeren de la pseudo-érythrine. Elle fond vers 104°.5 sans perte d'eau. Soumise à la distillation sèche, elle se décompose. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide, et fort soluble dans l'eau bouillante, qui la dépose par le refroidissement en écailles cristallines. La dissolution est incolore au premier moment; mais elle prend une couleur brune à l'air. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement, ainsi que l'alcali. Quand on ajoute un acide à la dissolution dans l'alcali, elle se précipite immédiatement sans altération; mais sous l'influence de l'air elle devient brune par la potasse ou la soude, et rouge de vin par l'ammoniaque. Quand on verse un sel de plomb dans la dissolution ammoniacale avant que celle-ci ait eu le temps de se colorer, on obtient un précipité blanc abondant, qui est la combinaison plombique.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

	Cristallisée.			Combinaison plombique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	61,19	5	61,75	11,89	5	11,18
Hydrogène.	6,20	6	6,04	1,52	6	1,10
Oxygène . .	52,61	2	52,23	6,20	2	5,87
				Pb 80,51	2	81,55

= C⁵ H⁶ O². Les analyses s'accordent mal avec le calcul. L'analyse des cristaux a donné 0,53 pour cent de carbone de moins, et la combinaison plombique 0,71 pour cent de plus qu'elle n'aurait dû en donner d'après le calcul. Ces différences sont trop considérables pour être envisagées comme des erreurs d'observations. Si l'on soupçonne qu'il en est ainsi, on doit refaire l'analyse pour voir si l'erreur tient à l'opération. Si la différence reste constante, il faut conclure que le calcul est faux, et il faut chercher une autre formule. M. Kane a vu sans doute que quelque chose clochait, car il a proposé un autre calcul qui conduit à la formule C²² H²⁶ O⁹, correspondant à 61,22 de carbone, 5,95 d'hydrogène et 52,85 d'oxygène; mais alors 1 at. d'érythrine se combinait avec 9 at. d'oxyde plombique, ce qui est contre toute probabilité. La partie analytique de ces recherches exige par conséquent de nouvelles expériences. Il faut espérer qu'un chimiste aussi distingué que M. Kane ne négligera pas d'achever son beau travail sous le point de vue théorique.

AMARÉRYTHRINE. — L'*amarérythrine* (l'amer d'érythrine de M. Heeren) est un produit de métamorphose du composé précédent, métamorphose qui s'opère dans l'eau bouillante au bout de peu de jours.

On ne peut l'obtenir sous forme solide, ni dans le vide, sur de l'acide sulfurique, ni en l'exposant pendant plusieurs semaines, d'une manière non interrompue, à + 93°. Elle a une couleur brune, une saveur amère et douceâtre, et une odeur qui rappelle le sucre brûlé. Soumise à la distillation sèche, elle se décompose. Elle est fort soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et encore moins dans l'éther. Sa dissolution dans l'eau a une couleur brun-pâle. Elle produit avec le nitrate plombique un précipité qui présente une composition constante :

	Trouvé.		Atomes.		Calculé.
Carbone	27,92	27,46	11	22	27,80
Hydrogène	2,96	2,72	14	28	2,69
Oxygène	25,50	25,92	7	14	25,23
Oxyde plombique.	43,62	45,90	1	2	46,28

La formule de l'amarérythrine est par conséquent C¹¹ H¹⁴ O⁷.

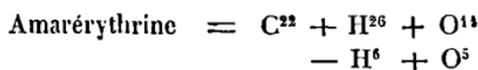
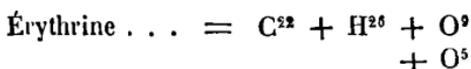
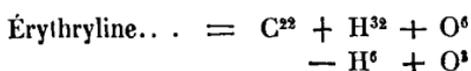
TÉLÉRYTHRINE — Nous avons déjà indiqué plus haut la formation de la *télérythrine*. Elle présente des flocons bruns qui deviennent blancs

par des lavages à l'alcool froid. Elle est fort soluble dans l'alcool, et n'y cristallise que très-lentement au bout de fort long-temps. L'alcool n'en dissout que très-peu, et l'éther encore moins. Sa dissolution dans l'eau a une réaction parfaitement neutre et précipite le sous acétate plombique. L'ammoniaque caustique lui communique lentement une couleur rouge, qui devient plus tard rouge de vin. Elle ne perd point d'eau à 100°. Soumise à l'analyse, elle a donné :

	S. cristallisée.			Combinaison plombique.			
	Trouvé.	Atom.	Calculé.	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	45,15	22	43,51	15,29	15,46	22	15,88
Hydrogène . .	5,67	20	5,57	1,50	1,56	18	1,07
Oxygène. . .	50,98	19	51,52	17,22	15,94	18	17,04
				Pb 66,19	67,04	2	66,01

Les différences que présente la combinaison plombique entre l'analyse et le calcul sont trop considérables. Un excès de $\frac{1}{4}$ pour cent de carbone et de $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ pour cent d'hydrogène passe les limites qu'on accorde aux erreurs d'observation. Mais où est l'erreur? est-elle dans l'analyse ou dans le calcul? La première analyse semblerait indiquer que c'est elle qui est fautive. Cependant on ne peut rien décider à cet égard, car on peut calculer d'autres formules qui ne s'écartent pas plus des résultats de l'expérience que ne le fait celle qu'on a écrite ci-dessus.

Voici comment M. Kane représente le passage de ces substances les unes dans les autres :



Cette métamorphose est intéressante; elle l'aurait été sans contredit encore bien davantage si des expériences eussent prouvé qu'il ne se dégage point d'acide carbonique; car, s'il se dégage de l'acide carbonique dans ces transformations, ce qui est très-possible, toute cette théorie de métamorphoses et les formules analytiques qui sont en grande partie fondées sur elle n'ont aucune importance théorique.

II. ORSEILLE. — L'orseille, l'archil des Anglais, telle qu'elle se trouve dans le commerce, est composée, d'après M. Kane, de quatre substances qu'il désigne par *azoérythrine*, *orceïne* (flechtenroth de M. Heeren), *acide érythroléique*, et enfin une petite quantité d'une matière jaune (la matière jaune de M. Heeren.) Voici comment il procède pour les séparer :

On arrose l'orseille avec un peu d'acide chlorhydrique étendu de façon qu'elle soit acide, on évapore à siccité, et on fait bouillir le résidu à plusieurs reprises avec de l'alcool étendu, tant qu'il en est coloré. On distille l'alcool et on évapore à siccité au bain-marie. On broie le résidu rouge-carmin en poudre fine, on le lave avec de l'eau froide pour en extraire le sel ammoniac, puis on le traite par l'éther jusqu'à ce que celui-ci n'en sorte plus coloré. L'éther laisse un résidu insoluble d'orceïne sous forme d'une poudre cramoisie.

La dissolution étherée laisse après l'évaporation un corps huileux rouge, qui contient un peu d'orceïne, qu'on enlève en le dissolvant dans la plus petite quantité d'éther possible en décantant la dissolution et l'évaporant. Le résidu est l'acide érythroléique.

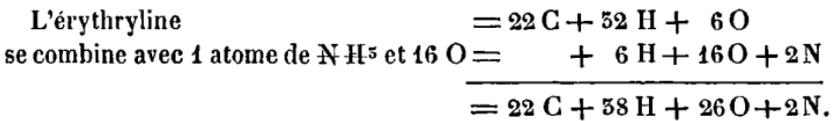
Le résidu de la décoction de l'orseille dans l'alcool donne, par l'ébullition avec l'eau, la matière jaune, qui est en faible quantité. Ce que l'eau ne dissout pas se dissout avec une couleur rouge dans une lessive étendue de potasse. On filtre pour séparer les matières terreuses insolubles. On rend la dissolution légèrement acide au moyen d'une addition d'acide chlorhydrique, et on évapore à siccité au bain-marie. La matière rouge contenue dans la dissolution est l'azoérythrine. Elle est soluble dans l'eau au moment où elle a été séparée de sa combinaison avec la potasse; mais quand elle a été desséchée, on peut la laver avec de l'eau pour enlever le sel potassique sans qu'elle se redissolve. L'orseille n'en renferme qu'une faible quantité.

AZOÉRYTHRINE. — L'azoérythrine (le pigment rouge de vin de M. Heeren) est un corps pulvérulent, brun-rouge, infusible, et qui se décompose par la distillation sèche. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais il se dissout dans la potasse en lui donnant une couleur rouge de vin, et reste dissous dans la liqueur quand on le sépare de sa combinaison par un acide, comme il vient d'être dit. C'est cette propriété qui avait conduit M. Heeren à l'envisager comme étant soluble dans l'eau. La dissolution alcaline produit des précipités rouge-brun avec les oxydes métalliques. La dissolution est quelquefois bleuâtre ou violette; cela tient à une petite quantité d'azolitmine dont il sera question plus tard.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

	A. seule.			Combin. plombique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	58,80	22	59,09	19,55	22	19,70
Hydrogène	5,70	58	5,55	3,00	58	2,80
Nitrogène (1).	53,50	2	4,11	27,88	2	28,03
Oxygène						
				Pb 49,79	5	49,58

L'érythryline donne naissance à l'azoérythrine en vertu de la réaction suivante :



Elle résulte de l'amarérythrine en vertu de la combinaison de cette dernière avec 1 atome d'ammoniaque, 5 atomes d'eau et 5 atomes d'oxygène.

ORCÉINE. — L'orcéine est une poudre d'un beau rouge qui constitue la matière colorante de l'orseille : elle est peu soluble dans l'eau, cependant elle lui donne une couleur rouge ; elle est précipitée de sa dissolution par des sels neutres qu'on y dissout. L'alcool la dissout et prend une belle couleur cramoisie, l'eau la reprécipite de cette dissolution. Elle est très-peu soluble dans l'éther. Elle se dissout dans une lessive faible de potasse et dans l'ammoniaque en leur donnant une belle couleur cramoisie ; le sel marin ajouté en quantité suffisante la précipite de ces dissolutions. La combinaison alcaline donne des précipités rouges de diverses nuances avec les sels métalliques ; ces précipités deviennent mats par la dessiccation.

M. Kane a obtenu des résultats variables en analysant de l'orcéine provenant de préparations différentes. Les quantités relatives de carbone, d'hydrogène et de nitrogène étaient constantes, mais l'oxygène était variable. Il a conclu de cette expérience que l'orcéine s'oxyde peu à peu sous l'influence de l'air sans subir d'autre altération. Ces orcéines se comportent toutes également avec les réactifs, de sorte qu'on n'a pas réussi à séparer les deux degrés d'oxydation dont on soupçonne l'existence ; il s'est borné à calculer ses analyses d'après les résultats qui ont donné le plus et le moins d'oxygène. Il désigne par *alpha-orcéine* celle

(1) Le nitrogène a été déterminé d'après le rapport des volumes de nitrogène et d'acide carbonique, qui était 1 : 20 et -- 1 : 21,8 ; de là on a supposé qu'il est = 1 : 22.

qui renferme le moins d'oxygène, et par *béta-orcéine* le degré d'oxydation supérieur.

L'analyse de l'*alpha-orcéine* a donné :

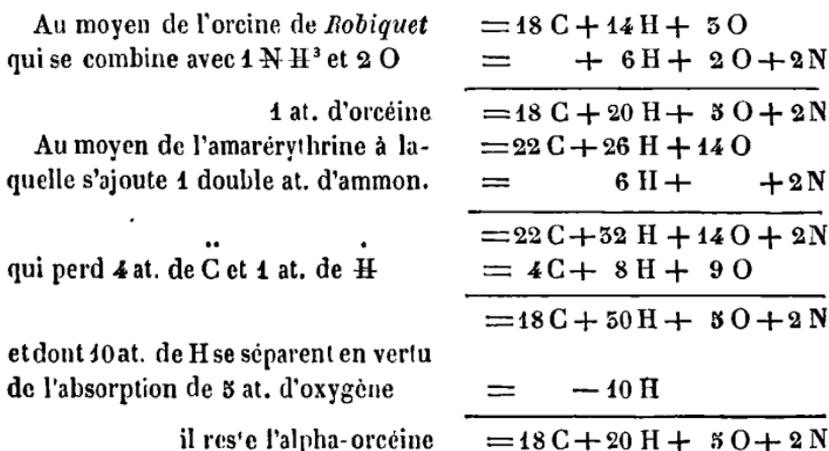
	A. O. seule.			Combin. plombique.			
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	
Carbone.	63,32	63,04	18	63,14	21,29	18	21,58
Hydrogène. . . .	5,89	6,11	20	5,75	2,21	20	1,97
Nitrogène. . . .	50,79	50,85	2	8,11	10,57	2	10,65
Oxygène.							
				Pb	66,15	5	65,82

L'analyse de la *béta-orcéine* a donné :

	B. O. seule.			Combin. plombique.			
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	
Carbone.	55,50	54,97	18	55,43	20,49	18	20,62
Hydrogène	5,55	5,07	20	5,05	1,95	20	1,88
Nitrogène. . . .	59,55	59,96	2	59,50	16,19	2	14,66
Oxygène.							
				Pb	61,59	5	62,84

Une combinaison avec l'oxyde cuivrique présentait la même composition, seulement elle renfermait 4 atomes d'eau en sus. La combinaison plombique contient 9 atomes d'eau qu'elle perd tous à + 65°. La combinaison cuivrique en renferme aussi 9, mais elle n'en perd que 5 à 100°.

M. *Kane* explique la formation de l'*orcéine* de la manière suivante :



La formation de la *béta-orcéine* s'opère de la même manière, mais elle exige en outre l'absorption de 3 atomes d'oxygène. 1 atome de téléréythrine auquel on ajoute 1 double atome d'ammoniaque, et dont on re-

tranche 4 atomes d'acide carbonique et 2 atomes d'eau, donne de la b β -orc \acute{e} ine.

Et retranchant 4 atomes d'acide carbonique et 9 atomes d'eau de l'azo- \acute{e} rythrine, il reste de l' α -orc \acute{e} ine.

L'orc \acute{e} ine violette est une combinaison de b β -orc \acute{e} ine avec 1 atome double d'ammoniaque; on peut la pr \acute{e} parer par l'absorption directe du gaz ammoniac; quand on chauffe $\acute{\text{a}}$ 100° , celui-ci s' \acute{e} chappe de nouveau.

La b β -orc \acute{e} ine est combin \acute{e} e en g \acute{e} n \acute{e} ral avec 1 atome d'eau qui lui donne une couleur rouge plus p \acute{a} le. L'eau s'en va $\acute{\text{a}}$ 100° et la couleur devient plus fonc \acute{e} e. Nous verrons plus tard qu'elle se combine aussi avec 1 atome d'hydrog \acute{e} ne sulfur \acute{e} .

ACIDE \acute{E} RYTHROL \acute{E} IQUE. — L'acide \acute{e} rythrol \acute{e} ique est demi-fluide $\acute{\text{a}}$ la temp \acute{e} rature ordinaire, lorsqu'il ne contient pas d' \acute{e} ther; pour chasser ce dernier il faut maintenir l'acide pendant assez long-temps $\acute{\text{a}}$ 100° . L'eau ne le dissout pas, mais elle se colore faiblement; il se dissout dans l'alcool et l' \acute{e} ther; l'essence de t \acute{e} r \acute{e} benthine ne le dissout pas. Il se dissout dans les alcalis et leur donne une couleur pourpre, les sels neutres et les acides le pr \acute{e} cipitent de cette dissolution. Il donne des combinaisons cramoisies avec les oxydes m \acute{e} talliques.

Soumis $\acute{\text{a}}$ l'analyse il a donn \acute{e} :

	Acide seul.			Combin. plombique.		
	Trouv \acute{e} .	At.	Calcul \acute{e} .	Trouv \acute{e} .	At.	Calcul \acute{e} .
Carbone.	64,70	26	64,84	43,41	26	44,53
Hydrog \acute{e} ne.	9,33	44	9,00	6,24	44	6,18
Oxyg \acute{e} ne.	23,97	8	26,16	18,71	8	17,96
				Pb 31,64	1	31,53

$= C^{26} H^{44} + 8 O = C^{13} H^{22} + 4 O$. La combinaison plombique est basique dans le second cas.

M. Kane croit que cet acide peut r \acute{e} sulter de la d \acute{e} composition de l'acide roccellique.

III. TOURNESOL. — La couleur bleue de tournesol, bien connue des chimistes, et qui est un r \acute{e} actif si pr \acute{e} cieux, a \acute{e} t \acute{e} aussi l'objet d'investigations de la part de M. Kane; il nous a montr \acute{e} que nous ne connaissons le tournesol presque exclusivement que comme r \acute{e} actif. Dans le Rapport 1840, p. 237, j'ai mentionn \acute{e} quelques r \acute{e} sultats pr \acute{e} liminaires de ce travail, qui a pris une grande importance en devenant complet.

M. Kane a s \acute{e} par \acute{e} du tournesol quatre substances distinctes qu'il a appel \acute{e} es \acute{e} rythrol \acute{e} ine, \acute{e} rythrolitmine, azolitmine et spaniolitmine.

Pour les pr \acute{e} parer on broye en poudre fine les pains de tournesol du commerce et on les fait bouillir avec de l'eau qu'on renouvelle tant qu'elle se colore fortement en bleu. On obtient ainsi un r \acute{e} sidu bleu-p \acute{a} le, qu'on d \acute{e} laye dans l'eau de mani \acute{e} re $\acute{\text{a}}$ en faire une bouillie liquide

qu'on mélange avec de l'acide chlorhydrique qui lui donne une couleur rouge-brique foncée en produisant une vive effervescence. Cette liqueur acide laisse sur le filtre une matière rouge qu'on lave bien avec de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique libre et qu'on sèche soigneusement. On la fait bouillir ensuite à plusieurs reprises avec de l'alcool, qui laisse un corps rouge-brun. On distille l'alcool jusqu'à siccité et l'on traite le résidu rouge par l'éther bouillant, qu'on renouvelle tant qu'il en est coloré.

L'éther laisse après la distillation un corps huileux presque fluide et d'un beau rouge-cramoisi. On le dissout de nouveau dans une très-petite quantité d'éther, qu'on décante au bout de quelques heures de la partie qui ne s'est pas dissoute, puis on chasse l'éther par l'évaporation et l'on expose le résidu pendant quelques minutes à une température de 100°. Ce résidu est l'érythroléine.

La partie de l'extrait alcoolique insoluble dans l'éther est l'érythrolitmine, qu'on n'a plus qu'à sécher à 100° pour chasser l'éther adhérent.

La poudre brun-rouge, insoluble dans l'alcool, renferme l'azolitmine qu'on peut obtenir de deux manières. Ou bien on fait bouillir cette poudre dans de l'eau tant que celle-ci en est colorée, et qui laisse après l'évaporation l'azolitmine pure et d'une belle couleur rouge de sang foncé; ou bien on la dissout dans l'ammoniaque qui prend une couleur bleue. On évapore la dissolution à siccité, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique pour enlever les dernières traces d'ammoniaque, puis on lave avec de l'alcool qui enlève le sel ammoniac et l'acide.

La dissolution bleue dans l'eau, qu'on obtient en premier lieu, renferme très-peu de couleur qu'on précipite par de l'acétate plombique; on lave le précipité et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Le principe colorant reste attaché au sulfure plombique, comme cela arrive avec plusieurs matières organiques, telles que l'acide sulfindigotique et le charbon. On enlève par des lavages l'excès d'hydrogène sulfuré, puis on dissout le principe colorant dans l'ammoniaque qui donne une liqueur bleue qu'on évapore à siccité. On humecte ensuite le résidu avec de l'acide chlorhydrique, puis on le lave avec de l'alcool, qui laisse une poudre d'un rouge-brun foncé, la spaniolitmine.

On n'obtient souvent de cette manière que de l'azolitmine à laquelle elle ressemble quant à l'aspect; mais *M. Kane* l'a trouvée quelquefois entièrement exempte de nitrogène. Toutefois elle se trouve rarement à cet état dans le tournesol, et c'est de là que lui vient son nom de *σπανιος*, rare.

L'érythrolitmine et l'azolitmine sont les principales matières colorantes du tournesol; elles s'y trouvent combinées avec de la chaux, de la potasse et de l'ammoniaque; elles sont mélangées en outre avec de la craie et du sable fin.

ERYTHROLÉINE. — L'érythroléine est demi-fluide et ne devient liquide qu'à + 58° ; soumise à la distillation sèche, elle se décompose. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther avec une belle couleur rouge. Elle se dissout dans l'ammoniaque et lui donne une belle couleur pourpre, non mélangée de bleu.

Les combinaisons avec les oxydes métalliques sont aussi d'une belle couleur pourpre. Elle se comporte du reste comme l'acide érythroléique.

Soumise à l'analyse elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	74,27	26	74,45
Hydrogène	10,68	44	10,56
Oxygène.	15,05	4	15,21



Les expériences avec la combinaison plombique ont montré qu'on ne pouvait pas l'obtenir dans une proportion déterminée, de sorte qu'on ne l'a pas analysée.

L'érythroléine est un degré d'oxydation inférieur du même radical que celui que renferme l'acide érythroléique, qui contient 8 atomes d'oxygène sur $C^{26} H^{44}$. Une livre de tournesol donne rarement au delà de 12 à 15 grains d'érythroléine.

ERYTHROLITMINE. — L'érythrolitmine est le principal élément du tournesol. Elle a une belle couleur rouge-clair, sans mélange de cramoisi.

On peut l'obtenir en grains moux cristallins par le refroidissement d'une dissolution bouillante et saturée dans l'alcool.

Ils sont d'un rouge foncé et sans éclat. Elle est peu soluble dans l'eau, cependant elle se colore en rouge ; l'alcool la dissout facilement, et l'éther presque pas.

Dans une dissolution de potasse assez concentrée, elle se dissout en lui donnant une couleur bleue. L'ammoniaque la colore en bleu, sans la dissoudre. Même l'eau rougie par l'érythrolitmine qu'elle tient en dissolution la dépose entièrement sous forme d'une poudre bleue, quand on ajoute de l'ammoniaque, et la liqueur devient incolore. La combinaison ammoniacale perd de l'ammoniaque en séchant, et devient pourpre. Il est difficile d'obtenir des combinaisons d'érythrolitmine avec les oxydes métalliques, vu son insolubilité dans l'ammoniaque et dans une dissolution étendue de potasse.

M. Kane obtint une combinaison plombique, en versant du sous-acétate plombique dans une dissolution alcoolique bouillante d'érythrolitmine, qui renfermait en outre de l'érythrolitmine en suspension.

Voici le résultat des analyses.

	E. seule.			Combin. plombique.			
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	
Carbone. . . .	53,78	53,3	26	53,53	31,52	26	31,73
Hydrogène. . .	8,69	8,1	46	8,05	4,78	44	4,40
Oxygène. . . .	55,55	56,6	13	56,42	19,21	12	19,21
				Pb	44,43	1	44,66

M. Kane ajoute que l'analyse 1 avait été faite avec de l'érythrolitmine séchée à 100°, et que celle de 2 avait été faite avec de l'érythrolitmine séchée à 121°, d'où il conclut que cette dernière avait perdu 1 atome d'eau. Cette conclusion semble probable quand on compare les résultats obtenus pour l'oxygène et l'hydrogène, dans 1 et 2; mais elle ne paraît pas très-exacte lorsqu'on compare les chiffres obtenus pour le carbone, car celui de 1 est de $\frac{1}{2}$ p. 100 plus fort que celui de 2. L'analyse de la combinaison plombique prouve que la formule de l'érythrolitmine séchée à 121° est $C^{26} H^{44} O^{12} + \dot{H}$, et que l'atome d'eau a été remplacé par un atome d'oxyde plombique.

Nous possédons par conséquent trois combinaisons du radical $C^{26} H^{44}$ avec de l'oxygène, savoir, avec 4, 8 et 12 atomes d'oxygène, ou bien de $C^{13} H^{22}$, avec 2, 4 et 6 atomes d'oxygène.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur de l'érythrolitmine séchée à 100°, il y a production de chaleur et dégagement d'eau; la combinaison devient bleue et augmente de poids dans le rapport de 100 à 102,82; si maintenant on chauffe la combinaison à 121°, elle devient brun-rouge en perdant de l'ammoniaque, et ne pèse plus que 96,9 après l'opération.

M. Kane explique cela par les calculs suivants : un atome de $C^{26} H^{44} O^{12} + 2\dot{H}$ absorbe 1 atome de NH^3 , en abandonnant 1 atome d'eau, ce qui s'accorde bien avec le calcul. En chauffant à 121°, il s'échappe 1 atome d'eau et 1 atome simple de NH^3 , d'où il résulte $2 C^{26} H^{44} O^{12} + NH^3$. L'analyse élémentaire de cette combinaison a donné un excès de $\frac{1}{2}$ p. 100 de carbone, et de $\frac{1}{4}$ p. 100 d'hydrogène.

M. Kane fait dériver originairement tous ces produits de l'acide roccellique, qu'il désigne par roccelline, parce qu'il ne représente pas de réaction acide. Il calcule sa composition d'après l'analyse de M. Liebig, et l'exprime par la formule $C^{26} H^{48} O^6$, qui suppose $\frac{1}{2}$ p. 100 de carbone de plus que l'analyse de M. Liebig n'en a fourni, et en outre que le roccellate calcique aurait la composition peu probable de 2 atomes d'acide contre 3 atomes de chaux, correspondant à 13,9 p. 100 de chaux, au lieu de 13,6 p. 100 qui est la quantité que M. Heeren a trouvée. Il n'y a aucune raison de supposer que M. Liebig ait fait une erreur de 0,84 p. 100 de

carbone dans une analyse aussi simple ; et avant de construire des théories sur des erreurs d'observations de M. *Liebig*, qui sont aussi considérables, on devrait s'assurer par l'expérience qu'elles ont été commises.

En admettant pour l'acide roccelique la formule $C^{26} H^{48} O^6$, il se transforme en érythroléine en perdant deux atomes d'eau, et l'érythroléine passe ensuite en vertu de l'oxydation à l'état d'acide érythroléique et d'érythrolitmine.

AZOLITMINE. — L'azolitmine est une poudre brun-rouge foncé qui ne présente pas trace de cristallisation. Elle est peu soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool et l'éther ; avec les alcalis elle donne des combinaisons bleues très-solubles. En se combinant avec l'ammoniaque, elle ne donne pas une combinaison en proportions constantes. Avec les sels métalliques elle produit des précipités qui sont bleus ou pourpres, suivant la quantité d'oxyde qu'ils renferment. La combinaison plombique est un précipité d'un beau rouge pourpre qui devient bleu quand on le sèche à 121° .

Voici les résultats des analyses élémentaires :

	Azolitmine.			Combin. plombique.			Combin. stanneuse.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	50,05	18	51,3	19,35	18	20,01	21,10	18	22,01
Hydrogène. . .	5,52	20	4,7	2,00	20	1,82	2,84	24	2,41
Nitrogène (1) .	44,43	2	44,0	19,27	2	17,15	30,07	2	24,48
Oxygène. . . .		10			10			16	
				Pb 59,38	3	61,02	Sn 45,99	4	47,10

$C^{18} H^{20} N^2 O^{10}$, qui se combine avec 3 atomes d'oxyde plombique et 4 atomes d'acide stanneux ; cette dernière combinaison renferme en outre 6 atomes d'eau, qu'on ne peut pas enlever par la chaleur, attendu que par la simple ébullition la couleur change du pourpre au gris blanc. L'oxyde stanneux est converti en oxyde stannique aux dépens de l'azolitmine qui est décolorée, mais elle reprend sa couleur quand elle est exposée à l'air, et l'on obtient une combinaison d'azolitmine et d'oxyde stannique.

Quand on examine ces analyses, on trouve dans toutes de grandes différences entre les résultats de l'analyse et ceux du calcul, différences qui sont cinq à six fois plus considérables que ne peuvent l'être les erreurs d'observations d'un chimiste aussi habile. Ceci prouve que le calcul n'est pas exact, et que la théorie de ces métamorphoses a influé sur le résultat. Il est par conséquent évident que la composition calculée ne mérite pas de confiance.

SPANIOLITMINE. — La spaniolitmine est un corps tout à fait problématique. Ce que l'on obtient en suivant la méthode indiquée pour la

(1) Les analyses ont donné entre le nitrogène et l'acide carbonique le rapport de 1 : 17,6 et 1 : 18.

préparer est ordinairement de l'azolitmine et souvent un mélange de ces deux substances; une seule fois il a réussi à n'obtenir que de la spaniolitmine. On ne peut pas la séparer de l'azolitmine, parce qu'elle a le même aspect et qu'elle partage les mêmes propriétés; elle est rouge-clair, insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau, et moins solu ble que l'azolitmine.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	44,54	18	44,85
Hydrogène.	5,11	14	2,86
Oxygène.	52,55	16	52,29

On a obtenu des combinaisons avec 3 atomes d'oxyde argentin, avec 3 atomes d'oxyde plombique et avec 12 atomes d'oxyde plombique, qui ont été analysés et qui s'accordaient avec ce résultat. La première combinaison avec l'acide plombique est rouge-pourpre, on l'obtient en précipitant par l'acétate plombique neutre; la seconde s'obtient par le sous-acétate plombique, elle est bleu d'azur, et renferme 9 atomes d'eau, dont 4 sont chassés à 82° et les 5 autres à 100°.

Si l'azolitmine était $C^{18} H^{20} N^2 O^{10}$, elle donnerait naissance à la spaniolitmine en perdant NH^3 , et absorbant 6 atomes d'oxygène.

M. Kane donne la préférence à la formule $C^{26} H^{23} O^{23}$, parce qu'alors la spaniolitmine pourrait être formée par 1 atome d'érythrolitmine $C^{26} H^{44} O^{12}$, qui perdrait la moitié de son hydrogène par l'oxydation aux dépens de l'air, tandis que le reste absorberait 11 atomes d'oxygène de l'air.

D'après tout ce que je viens de rapporter de ce travail important, on reconnaîtra facilement que la théorie est le côté faible de ces métamorphoses. Ce ne pouvait pas être autrement, car elle repose entièrement sur des probabilités calculées, et point sur des expériences dont le but est de convertir un de ces corps dans l'autre en déterminant exactement toutes les circonstances accessoires; à l'exception de quelques cas, elle suppose que ces métamorphoses résultent d'une modification dans la quantité d'hydrogène et d'oxygène, le carbone restant intact. Mais si dans une de ces métamorphoses les choses ne se sont pas passées ainsi, et qu'il y ait eu réellement dégagement d'acide carbonique, toute la théorie des métamorphoses tombe; or, si l'on considère les écarts qui existent entre les résultats de l'analyse et ceux du calcul, on comprendra aisément que probablement il en est ainsi. Cependant, en faisant abstraction de ce qui est vraisemblablement peu exact dans une partie des explications de ces métamorphoses, le travail de M. Kane a considérablement enrichi nos connaissances sur les éléments des lichens et sur la formation des couleurs auxquelles ils donnent naissance.

DÉCOLORATION DES PRINCIPES COLORANTS DE L'ORSEILLE ET DU TOURNESOL. — M. Kane a étendu ses recherches sur les modifications qu'éprouvent ces matières colorantes sous l'influence de l'hydrogène sulfuré de corps facilement oxydables et du chlore.

Il démontre en premier lieu que leur couleur naturelle est rouge et pas bleue, comme on l'a cru auparavant.

Leur décoloration par l'hydrogène sulfuré n'est point le résultat d'une réduction, mais l'effet d'une combinaison avec le soufre; de même que l'acide sulfureux décolore plusieurs fleurs en se combinant avec la matière qui leur donne leur couleur. Quand on mélange une dissolution bleue dans l'ammoniaque avec du sulfure barytique ou du sulfure calcique, il se précipite une combinaison bleue de la base avec la couleur, et il reste du sulfure ammoniacal dans la liqueur. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à décomposer le sulfure métallique, la combinaison bleue est décolorée et se dissout. On ne peut pas obtenir à l'état solide la combinaison du principe colorant avec le sulfure hydrique, parce que ce dernier s'échappe et que la couleur du pigment revient à son état primitif.

Lorsqu'on décompose par l'hydrogène sulfuré la combinaison de l'azolitmine avec l'oxyde plombique, ou de la bêta-orcéine avec l'oxyde plombique en suspension dans l'eau, le principe colorant reste attaché au sulfure plombique, comme nous l'avons dit plus haut. Mais si l'on décante la liqueur saturée d'hydrogène sulfuré, et qu'on traite le précipité par l'ammoniaque caustique, celle-ci dissoudra le principe colorant avec sa couleur naturelle.

Si l'on mélange une dissolution de bêta-orcéine, par exemple, dans l'ammoniaque avec de l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on y plonge du zinc métallique, celui-ci se dissout avec dégagement d'hydrogène, et l'orcéine se décolore. Il est naturel d'attribuer ce changement à une réduction de l'orcéine en un corps moins oxygéné; mais ce n'est pas le cas. L'orcéine se combine avec l'hydrogène à l'état naissant, et la nouvelle combinaison est incolore; le contact de l'air la détruit de nouveau en oxydant l'hydrogène et restituant l'orcéine.

Quand on verse de l'ammoniaque dans la dissolution de zinc incolore, il se précipite une combinaison incolore qui contient de l'oxyde zincique et qu'il est difficile de laver sans qu'elle redevenue rouge; quand on réussit, on a une combinaison qui est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	51,80	18	52,297
Hydrogène.	4,66	32	4,687
Nitrogène.	28,73	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 10 \end{array} \right\}$	27,579
Oxygène.			
Oxyde zincique. . .	34,81	3	35,457

M. Kane a calculé un surcroît d'hydrogène plus faible; il n'a supposé que 28 atomes d'hydrogène; aussi son calcul s'éloigne-t-il de l'analyse bien plus que celui que j'y ai substitué; l'analyse a donné entre autres 0,52 p. 100 d'hydrogène de plus que le calcul, ce qui aurait dû correspondre à un excès de 4,16 p. 100 d'oxygène dans le résultat de l'analyse, si l'excès d'hydrogène était dû à de l'eau. Il paraît donc évident que

cette combinaison est composée de $C^{15} H^{28} O^8 + 5Zn + 2H$, car on peut enlever 2 atomes d'eau en chauffant cette combinaison à 138° dans une atmosphère exempte d'oxygène. 100 parties de cette combinaison ont produit de cette manière 8,48 parties d'eau.

M. Kane exprime la composition de la bêta-orcéine incolore par la formule $C^{18} H^{24} O^8$, celle de la bêta-orcéine colorée est $C^{18} H^{20} O^8$, comme nous l'avons vu plus haut. Si dans cette expérience, il s'opérait une réduction, il est clair que la première réaction du zinc serait de réduire la bêta-orcéine à l'état d'alpha-orcéine, et celle-ci ensuite en un corps moins oxygéné. C'est cette raison qui a fait choisir la bêta-orcéine pour cette expérience, parce que le résultat principal, qui est une augmentation dans le nombre des atomes d'hydrogène, au lieu d'une diminution dans le nombre des atomes d'oxygène, saute aux yeux d'une manière bien évidente.

M. Kane a aussi analysé la combinaison avec l'étain, mais je ne reproduirai pas les résultats, parce qu'ils s'accordent bien avec les précédents, et qu'ils sont ainsi suffisamment confirmés, quoiqu'il y ait encore de l'incertitude relativement au surcroît d'atomes d'hydrogène, si c'est 8 ou 4 atomes d'hydrogène qui se combinent avec le principe colorant. L'analyse est en faveur de 8 atomes d'hydrogène; mais comme la somme du nitrogène et de l'oxygène obtenue par l'analyse dépasse de 1,15 p. 100 le résultat du calcul, il serait encore possible que la véritable formule soit $C^{18} H^{26} N^2 O^8$.

Il a proposé de désigner ces combinaisons incolores par la particule *leuco* (de λευκος, blanc), on dirait ainsi leucorcéine; le mot de leuco-érythrolitmine aurait cependant un son un peu singulier pour les oreilles de celui qui sait le grec.

MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS ET CHLORE. — La bêta-orcéine, l'azolitmine et l'érythrolitmine se combinent directement avec le chlore, sans que ce dernier en sépare un élément. Pour préparer ces combinaisons, on fait passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient ces matières en suspension. La bêta-orcéine devient jaune-brun; il l'appelle *chlororcéine*; elle est insoluble dans l'eau, mais l'alcool, l'éther et l'ammoniaque la dissolvent. Les acides la précipitent, un peu altérée de sa dissolution, dans l'ammoniaque; cette dernière donne des précipités particuliers avec les sels métalliques. La chlororcéine a été soumise à l'ana-

lyse et a conduit à la formule $C^{18} H^{20} O^8 Cl^4$. Elle parait perdre la moitié de son chlore quand on la dissout dans la potasse caustique ; les acides produisent dans cette dissolution un précipité dont l'analyse a donné 41,54 de carbone, 4,55 d'hydrogène et 15,15 de chlore, le reste étant du

nitrogène et de l'oxygène, ce qui correspond à $C^{18} H^{20} O^8 Cl^2 + 2H$.

La *chlorazolitmine* est jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis ; les acides la précipitent sans altération de la dissolution dans ces derniers. Elle se combine avec les oxydes métalliques. D'après l'analyse, elle est composée de $C^{28} H^{20} N^2 O^{10} Cl^2$; ici se présente encore la même différence entre le résultat du calcul et celui de l'expérience que j'ai fait observer à l'occasion de l'azolitmine.

La *chlorérythrolitmine* est un corps couleur de cuir, qui présente les mêmes propriétés que les précédents. Le résultat de l'analyse par la combustion s'accorde aussi bien qu'on peut s'y attendre avec la formule $C^{52} H^{88} O^{19} Cl^2$. Dans cette réaction, 2 atomes d'érythrolitmine perdent 3 atomes d'oxygène et s'emparent de 1 atome double de chlore. L'expérience ne montre pas ce que devient cet oxygène.

M. *Gélis* (1) a aussi communiqué des recherches sur le tournesol. Il a séparé les mêmes matières acides que M. *Kane*, mais il ne fait mention que de leurs propriétés les plus évidentes ; son travail nous a principalement fait connaître la matière dont on fait le tournesol. On sait qu'il existe dans le commerce deux espèces de tournesols, le tournesol en drapeaux et le tournesol en pains. Le premier n'est pas du tournesol : c'est une couleur végétale bleuie par de l'ammoniaque ; elle provient de *croton tinctorium* ; elle ne possède pas les propriétés de la couleur de tournesol ; elle est un réactif impraticable pour les acides.

Le second, le tournesol en pains, se prépare au moyen du même lichen qui fournit l'orseille, savoir *roccella tinctoria* ; on peut cependant aussi le préparer avec d'autres lichens du même genre. M. *Gélis* l'a extrait de *roccella fusiformis*, de *parella pallescens* et d'*isidium corallinum*. Le *roccella tinctoria*, traité par l'hydrate calcique et l'urine, ou par le carbonate ammonique et l'urine, ne produit que de l'orseille ; mais si l'on ajoute du carbonate potassique ou du carbonate sodique, il s'opère au bout de cinq semaines, c'est-à-dire le même laps de temps nécessaire pour la formation de l'orseille, la métamorphose qui convertit les éléments du lichen en tournesol et ses différents principes colorants.

INDIGO; SES MÉTAMORPHOSES PAR L'HYDRATE POTASSIQUE. — M. *Fritzsche* (2) a poursuivi ses recherches, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 174, sur l'action qu'exerce l'hydrate potassique en dissolution concentrée sur l'indigo. On chauffe une dissolu-

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 477.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 76.-

tion d'hydrate potassique d'une concentration telle qu'elle puisse atteindre 130°, et l'on y introduit de l'indigo bien pulvérisé par petites portions et en remuant. On n'en rajoute que lorsque la couleur a disparu, et l'on continue cette opération jusqu'à ce qu'on aperçoive de petits cristaux se séparer de la liqueur ; à cette époque, on laisse refroidir. Il ne se dégage pas de produits volatils pendant cette opération, mais il se forme un acide qui reste combiné avec la potasse, et une matière brune qui, sous l'influence de l'air, reproduit du bleu d'indigo, et qui est en partie mélangée dans la masse, et en partie combinée avec la potasse. On verse de l'eau sur la masse solidifiée et l'on ajoute un acide de manière à saturer la potasse autant que possible ; il se forme un précipité vert-bleuâtre qu'on jette sur un filtre, et une liqueur jaune d'or qui traverse ce dernier. En ajoutant une plus grande quantité d'acide chlorhydrique à cette liqueur, il se sépare un précipité brun-rouge volumineux qui est un acide particulier que M. *Fritzsche* a appelé *acide chrysanilique*.

ACIDE CHRYSANILIQUE. — Pour obtenir l'acide chrysanilique en plus grande abondance, on doit dissoudre dans l'hydrate potassique fondu autant de chlorate potassique qu'il en peut dissoudre avant d'y ajouter l'indigo ; de cette manière il ne se forme que très-peu du corps qui reproduit de l'indigo au contact de l'air, et une quantité d'acide égale au cinquième du poids de l'indigo employé. On lave l'acide avec de l'eau, puis on le délaye dans de l'eau en ajoutant de l'hydrate potassique par petites portions et agitant jusqu'à ce que la couleur de la liqueur reste d'un jaune d'or pur. Une trop grande quantité de potasse produit une teinte verdâtre qu'on doit éviter soigneusement. On filtre pour séparer ce qui n'est pas dissous et l'on précipite par l'acide chlorhydrique, qui sépare l'acide chrysanilique pur sous forme d'une poudre brun-rouge assez analogue au kermès ; sa couleur est cependant d'autant plus claire qu'il y a plus d'acide chlorhydrique dans la liqueur. On lave le précipité et on le sèche. Par la dessiccation il se retire et présente une masse brun-foncé sans forme, qui se laisse réduire facilement en une poudre d'un brun-rouge plus clair ; quelquefois elle devient verte par la dessiccation, ce qui paraît indiquer la présence de matières étrangères.

L'acide chrysanilique est peu soluble dans l'eau ; cependant il lui communique une couleur jaune-pâle. Il se dissout plus abondamment dans l'alcool hydraté, qui prend une couleur jaune-rougeâtre. Un mélange formé de parties égales d'eau et d'alcool, qu'on sature à l'aide de l'ébullition par de l'acide chrysanilique et qu'on filtre encore bouillant, dépose la plus grande partie de l'acide en petites étoiles composées d'aiguilles microscopiques rayonnantes.

Il se dissout dans la potasse en lui donnant une couleur jaune d'or. Un excès de potasse détermine une métamorphose progressive dans la liqueur ; cette dernière devient verdâtre, elle se recouvre d'une pellicule

bleue, qui ressemble à de l'indigo. Le chrysanilate potassique donne des précipités colorés avec les sels métalliques. Ceux avec l'oxyde plombique et l'oxyde zincique sont d'un beau rouge. On peut même les obtenir sous forme cristalline en précipitant une dissolution bouillante de l'oxyde dans un excès d'acide acétique par du chrysanilate potassique.

Les propriétés et la composition de cet acide n'ont pas encore été étudiées. M. *Fritzsche* croit, d'après quelques analyses incomplètes, que sa composition peut s'exprimer par la formule $\text{H} + \text{C}^{23} \text{H}^{20} \text{N}^4 \text{O}^5$, et que l'atome d'eau est remplacé par R quand on sature l'acide par une base. En attendant il paraît que l'acide cristallisé déposé par l'alcool renferme plus de carbone que l'acide précipité.

L'acide précédent peut donner naissance à un autre acide par deux moyens différents.

ACIDE ANTHRANILIQUE. — 1° On fond ensemble de l'hydrate potassique à 150° avec de l'indigo, comme il a été dit plus haut ; on dissout la masse refroidie dans l'alcool, et l'on filtre. La dissolution dépose quelquefois au commencement de l'indigo régénéré en petites lames minces quadrilatères ; on laisse la dissolution alcoolique verte exposée à l'air jusqu'à ce que la couleur verte ait passé au brun-clair, et ensuite on précipite l'excès de potasse par un courant de gaz acide carbonique. On filtre, on distille la liqueur pour recueillir l'alcool, et l'on concentre le résidu par l'évaporation jusqu'à ce qu'il se solidifie par le refroidissement en une masse de petits cristaux lamelleux, qui sont le sel potassique du nouvel acide que M. *Fritzsche* a appelé *acide anthranilique*. On fait égoutter l'eau-mère, puis on place ces cristaux sur du papier Joseph, on les dissout dans le moins d'eau possible, et l'on verse goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dans la dissolution. La liqueur devient laiteuse au premier instant en vertu d'un liquide divisé en petites gouttes, que M. *Fritzsche* considère comme de l'acide anthranilique liquide ; cependant cette apparence cesse bientôt, et l'acide anthranilique se précipite sous forme d'une poudre cristalline abondante.

2° On fait bouillir l'acide chrysanilique avec un acide minéral un peu étendu jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. La dissolution prend une couleur rouge de sang, et dépose par le refroidissement une masse composée d'aiguilles déliées bleu-noirâtre, d'une substance jusqu'à présent inconnue, et dont il reste très-peu à l'état de dissolution dans la liqueur, qui contient une dissolution d'acide anthranilique dans l'acide minéral. On dissout ensuite un excès de sulfate zincique dans la liqueur, et on ajoute de l'ammoniaque en ayant soin de ne pas en ajouter plus qu'il n'en faut pour saturer l'acide libre ; l'anthranilate zincique se précipite sous forme d'une poudre jaunâtre. En décomposant le sel zincique par de l'acide sulfurique mélangé avec de l'alcool, qui ne dissout pas le

sulfate zincique, on obtient l'acide en cristaux lamelleux soit par le refroidissement, soit par l'évaporation.

L'acide anthranilique est incolore; il a une saveur douceâtre, qui reparait aussi dans ses sels. Il cristallise en lames; quand on le sépare de ses sels par la précipitation, il forme une poudre sableuse. Il fond à 155°; il sublime à cette température, et se dépose sous forme d'une poudre fine et cristalline. Quand on l'expose à une chaleur plus forte, il entre en ébullition et se décompose en aniline et acide carbonique (c'est de là que lui vient son nom d'anil; et *ανδραξ*, charbon). Il est si peu soluble dans l'eau froide qu'on peut le laver avec cette dernière sans éprouver une perte considérable; mais il se dissout en abondance dans l'eau bouillante et cristallise en écailles par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. L'alcool le dépose en grandes lames.

Il se combine avec les alcalis et donne des sels très-solubles et cristallisables. Le sel potassique produit des précipités cristallins dans les sels zincique, plombique, cuivrique et argentique. Le sel argentique est soluble dans l'ammoniaque, et donne une dissolution qui le dépose sous forme cristalline.

L'analyse de l'acide et de son sel argentique a conduit aux résultats suivants :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. .	61,65	14	61,69	54,97	14	54,81
Hydrogène .	5,09	14	5,03	2,54	12	2,44
Nitrogène. .	10,94	2	10,21	5,90	2	5,76
Oxygène. .	22,54	4	23,07	9,03	3	9,76
				Ag 47,56	1	47,25

La formule de l'acide est par conséquent $\text{H} + \text{C}^{14} \text{H}^{12} \text{N}^2 \text{O}^3$, et dans les sels H est remplacé par R . L'acide hydraté a exactement la même composition que le protonitrobenzoène de M. *Deville*, page 207; ces deux corps sont ainsi métamériques. On peut le représenter par un acide benzoïque copulé, dont la copule serait de l'amide $= \text{N} \text{H}^2 + \text{C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^3$.

En se décomposant par la distillation, 1 atome d'acide anthranilique produit 1 atome d'aniline $= \text{C}^{12} \text{H}^{14} \text{N}^2$ et 2 C ; proportion qui s'accorde avec les expériences de M. *Fritzsche*. Les anthranilates soumis à la distillation sèche donnent bien de l'aniline, mais ils donnent aussi d'autres produits. Je suis convaincu que la meilleure manière d'obtenir de l'aniline en certaine quantité est de distiller l'acide anthranilique sur un excès d'hydrate barytique ou d'hydrate calcique, et que la formation de l'aniline dans le procédé exposé dans le Rapport précédent, page 174, est de la même nature.

M. *Fritzsche* n'a pas analysé d'une manière complète les cristaux bleu-noirâtre qui se forment quand on décompose l'acide chrysanilique par un acide minéral à l'aide de l'ébullition ; mais il a trouvé qu'ils renferment 66,85 p. 100 de carbone et 5,95 p. 100 d'hydrogène, ce qui correspond à $C^{14} H^{10}$: de là il conclut que l'acide chrysanilique hydraté se partage exactement en acide anthranilique et ce nouveau corps.

Si de 1 at. d'acide chrysanilique hydraté $= 28 C + 22 H + 4 N + 6 O$
on retranche 1 at. d'acide anthranilique anhydre $= 14 C + 12 H + 2 N + 3 O$

il reste



formule qui représente la composition de ce corps bleu-noirâtre cristallisé.

Quand ce corps est récemment préparé, il se dissout dans l'alcool en lui donnant une couleur rouge-pourpre-foncé. S'il a été séché préalablement, la dissolution est brun-rouge. Ces deux dissolutions s'altèrent rapidement quand elles sont exposées à l'air. En contact avec les alcalis il régénère une abondance de bleu d'indigo. Il paraît presque probable que le changement qu'éprouve ce corps sous l'influence de l'air est un commencement de sa transformation en bleu d'indigo.

EXPÉRIENCES DE M. LIEBIG SUR L'ACIDE CHRYSANILIQUE ET SUR L'ACIDE ANTHRANILIQUE. — M. *Liebig* a répété les expériences de M. *Fritzsche* et procède de la manière suivante pour préparer ces acides : Il fait bouillir 1 partie de bleu d'indigo bien pulvérisé dans 10 parties de lessive de potasse de 1,55 D. L'indigo se dissout rapidement, sans dégagement de gaz et donne à la liqueur une couleur orange. Une partie de l'indigo forme des grains analogues à des grains de sable, dont l'intérieur se maintient long-temps inaltéré et qu'on ne peut faire disparaître que par une ébullition prolongée, pendant laquelle il faut de temps à autre ajouter de l'eau pour remplacer celle qui s'échappe par l'évaporation. On obtient à la fin une dissolution sirupeuse jaune-rougâtre qui se réduit par le refroidissement en bouillie cristalline.

Celle-ci se dissout dans l'eau sans résidu ; sa dissolution se recouvre sous l'influence de l'air d'une pellicule de bleu d'indigo, et dépose du bleu d'indigo sous forme cristalline. Si au lieu de cela on ajoute tout de suite un excès d'acide sulfurique, elle se prend en une bouillie gélatineuse d'acide chrysanilique qui se sépare. Cet acide, comme le remarque M. *Fritzsche*, est une poudre d'un brun de kermès pâle ; mais, si on le fait bouillir dans l'eau, il s'agglutine et donne une masse brune analogue à une résine, qui ne possède pas de propriétés acides et qui est facile à pulvériser. Du reste il se comporte avec l'alcool, l'éther, et les alcalis, comme M. *Fritzsche* l'a indiqué ; les deux premiers le reproduisent par l'évaporation, et ces derniers lorsqu'on les sature par un acide.

Si au contraire on veut obtenir l'acide anthranilique, on n'attend pas

que tout l'indigo soit dissous ; tandis qu'il en reste encore un peu , on ajoute de temps en temps un peu d'hyperoxyde manganique bien pulvérisé, en agitant continuellement, et quand une petite quantité, prise pour essai et qu'on dissout dans l'eau, ne bleuit plus à l'air on laisse refroidir toute la masse. On la reprend ensuite par un peu d'eau, on filtre, on rajoute une grande quantité d'eau bouillante et l'on sursature l'alcali par de l'acide sulfurique, qui précipite une matière brun-grisâtre. On filtre rapidement, on neutralise l'acide libre de la liqueur aussi exactement que possible par de la potasse, et l'on évapore à siccité.

Le résidu de l'évaporation est un mélange de sulfate et d'anthranilate potassique, dont on peut extraire ce dernier par de l'eau froide ; ou, mieux encore, par de l'alcool, qui ne dissout point de sulfate.

On chasse l'alcool par l'évaporation ; on dissout le sel dans de l'eau, et l'on ajoute un excès d'acide acétique à la dissolution : l'acide anthranilique se dépose au bout de vingt-quatre heures en cristaux oranges. On reprend ces cristaux par 15 parties d'eau, on fait bouillir pour les dissoudre, et l'on verse dans la dissolution du lait de chaux, jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction alcaline ; on la filtre toute bouillante, et l'on évapore. Si la liqueur est jaune, on doit la faire bouillir avec du noir animal pour enlever la couleur. Le sel cristallise par le refroidissement en cristaux rhomboédriques limpides.

L'acide se prépare au moyen de ce sel de chaux, en dissolvant ce dernier dans l'eau bouillante et mélangeant la dissolution avec de l'acide acétique. L'acide anthranilique cristallise, par le refroidissement, en lames jaunâtres, transparentes, régulières, douées d'un grand éclat et d'un pouce de long. Une dissolution froide du sel calcique, qu'on mélange avec de l'acide acétique, dépose l'acide en aiguilles blanches déliées à 4 et à 6 faces.

M. *Liebig* n'a observé, dans aucune de ses expériences, que l'acide, en se séparant, produisit un trouble laiteux ; il attribue ce phénomène à la présence de matières étrangères que le noir animal pouvait avoir amenées.

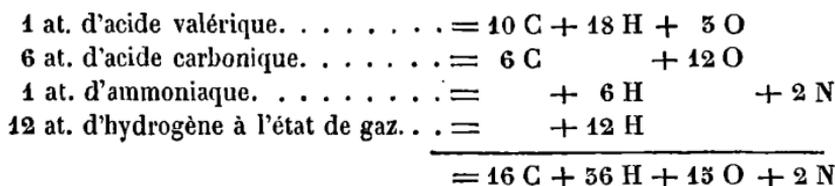
Cet acide sublime à une douce chaleur et se dépose en lames blanches et brillantes, analogues à l'acide benzoïque. Il fond facilement, et se solidifie par le refroidissement en formant une masse cristalline jaunâtre.

Le sel calcique n'est pas très-soluble dans l'eau froide, mais il se dissout abondamment à chaud. Le sel argentique se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, en écailles cristallines incolores et brillantes qui ont un éclat presque métallique quand elles sont sèches.

M. *Liebig* a confirmé l'exactitude de l'analyse de M. *Fritzsche*, de l'anthranilate argentique, ainsi que la décomposition de l'acide par la

distillation sèche en aniline et acide carbonique. Il a trouvé que la meilleure manière d'opérer cette décomposition, et d'éviter un mélange d'acide sublimé, est de le mêler préalablement avec le double de son poids de verre pilé. L'aniline renferme néanmoins toujours un peu d'acide inaltéré, dont on peut la séparer par la distillation.

L'INDIGO PRODUIT DE L'ACIDE VALÉRIQUE. — M. *Gherardt* (1) a observé que, lorsqu'on jette de l'indigo dans de l'hydrate potassique fondu (il ne dit pas si c'est du bleu d'indigo ou de l'indigo ordinaire), il se dissout en dégageant une abondance d'hydrogène et de gaz ammoniac, et qu'on obtient du valérate potassique, dont on peut retirer l'acide valérique, en le distillant avec de l'acide sulfurique. Il passe une si grande quantité d'acide valérique, que ce procédé, selon lui, est le moins dispendieux et le plus expéditif pour se procurer cet acide. Il est évident que cette métamorphose est déterminée à la fois par la température élevée et le peu d'eau que contient la potasse solide. — Un atome d'indigo = $C^{16} H^{10} N^2 O^2$ et 15 atomes d'eau, qui font ensemble $16 C + 56 H + 2 N + 15 O$, produisent :



COMPOSITION DE L'INDIGO ET QUELQUES PRODUITS DE SES MÉTAMORPHOSES, PAR M. DUMAS. — M. *Dumas* (2) a entrepris une révision des expériences qui ont été faites pour déterminer la composition de l'indigo, et l'a accompagnée de quelques nouvelles expériences.

Il prépare l'indigo bleu pur, soit par la sublimation, soit par la réoxydation de l'indigo réduit.

La sublimation ne peut s'effectuer que par la méthode ordinaire : on laisse les cristaux se déposer sur la partie non sublimée, on les enlève de temps à autre, et on les sépare du rouge d'indigo en les faisant bouillir dans de l'alcool. M. *Dumas* n'a pas non plus réussi à sublimer l'indigo en vase clos dans un courant d'acide carbonique ou de gaz hydrogène.

Il suit la méthode ordinaire pour se procurer l'indigo régénéré ; mais il observe, à cette occasion, qu'il se forme du sulfure calcique lorsqu'on dissout l'indigo avec la chaux et le sulfate ferreux, par l'action qu'exercent les matières organiques sur le gypse : de sorte qu'on obtient du soufre mélangé avec de l'indigo régénéré. Pour le purifier, il faut

(1) L'Institut.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., II, p. 204.

d'abord le faire bouillir avec de l'alcool, puis le traiter par du sulfide carbonique, et enfin enlever ce dernier par des lavages à l'alcool.

Connaissant la formule de M. *Erdmann*, qui avait été confirmée par celle de M. *Marchand*, $C^{52} H^{20} N^4 O^5$, il fit quatre analyses élémentaires par combustion de l'indigo, et dans aucune il n'obtint pour le carbone, d'après l'ancien poids atomique, un chiffre supérieur à 73, 5 p. 100. Il trouve, en conséquence, qu'il n'y a pas de raison suffisante pour changer sa formule $C^{16} H^{10} N^2 O^2$, d'après laquelle l'indigo renferme :

Carbone. . . .	73, 58
Hydrogène. . .	3, 76
Nitrogène. . .	10, 40
Oxygène. . . .	12, 02

(comparez le Rapp. 1838, p. 273. Éd. S.) et qui doit représenter la véritable composition de l'indigo. M. *Erdmann* (1) a fait, plus tard, une nouvelle analyse de l'indigo bleu, et convient de l'exactitude de la formule de M. *Dumas*.

Indigo réduit. — Il prépare l'indigo réduit incolore, de la manière qui suit : Il dissout l'indigo, l'hydrate calcique et le sulfate ferreux dans un tonneau d'une contenance de 100 litres placé debout et dont le dessus a un trou qu'on peut boucher par un bon bouchon de liège, et au travers duquel on peut agiter la masse de temps en temps. Au bout de 48 heures il enlève la partie claire au moyen d'un siphon, rempli préalablement avec de l'eau bouillie, et la recueille dans des flacons remplis d'acide carbonique, en ne laissant que la place nécessaire pour achever de les remplir jusqu'à l'ouverture avec la quantité convenable d'acide chlorhydrique privé d'air par l'ébullition.

Cela posé, il bouche ces flacons par des bouchons de verre usés à l'émeri, avec la précaution de ne point laisser d'air sous le bouchon, et il les place dans de l'eau bouillie et refroidie, de manière qu'ils en soient recouverts jusque par-dessus le bouchon; car, sans cela, il s'insinue de l'air entre celui-ci et le col du flacon, ce qui altère l'indigo réduit. Après quelques jours, le précipité est tassé; et dès-lors il est moins sensible à l'action de l'oxygène, que lorsqu'il est récent. On enlève la liqueur claire, et on lave la masse blanc-grisâtre avec de l'eau froide privée d'air; cette opération s'effectue rapidement et facilement sans que l'oxydation fasse de progrès notables, même au contact de l'air. On l'exprime ensuite et on la sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Quand on veut la retirer il ne faut pas laisser entrer de l'air dans la cloche, car la masse blanche bleuirait. Il faut y introduire du gaz acide carbonique pur, qui s'échange ensuite peu à peu à l'air sans que la température s'élève.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiv, 3.

On n'a déterminé par l'analyse que le carbone et l'hydrogène :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.	
Carbone.	73,09	72,79	73,51	16	73,05
Hydrogène.	4,87	4,58	4,80	12	4,47
Nitrogène.				2	10,56
Oxygène.				2	11,94

Il est donc évident que l'oxygène est resté intact, et que la quantité d'hydrogène a augmenté. Ce résultat est de même nature que la décoloration de l'orceïne par la réduction. M. *Dumas* a énoncé cette idée le premier, il y a plusieurs années, relativement à l'indigo (Rapp. 1838, p. 278. Éd. S.).

Je propose d'appeler ce corps *oxyde isaténeux*; les raisons qui m'ont conduit à choisir ce nom seront développées plus tard.

ACIDE SULFINDIGOTIQUE. — M. *Dumas* a analysé la modification du sulfindigotate potassique et barytique qui est insoluble dans l'alcool et dans une dissolution d'acétate potassique. Il a mis le plus grand soin à obtenir ces sels à l'état de pureté, et il paraît avoir réussi.

Le sel potassique est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	58,6	16	58,94
Hydrogène.	1,9	8	1,59
Nitrogène.	5,6	2	5,65
Oxygène.	5,0	1	5,12
Acide sulfurique.	16,0	1	15,94
Sulfate potassique.	54,9	1	54,78

Le sel barytique s'accorde avec cette composition.

M. *Dumas* exprime la composition de ce composé par $C^{16} H^8 N^2 O$

$\ddot{S} + \dot{K} \ddot{S}$. D'après cela il serait un sel double formé du sulfate d'un oxyde organique et de sulfate potassique, et aurait une composition analogue au sulfate éthylico-potassique ou à l'iséthionate potassique.

On ne peut certainement croire *a priori* qu'une modification dans la composition de l'indigo, aussi essentielle que la perte d'un équivalent d'hydrogène et d'un équivalent d'oxygène, ne contribue pas à l'altération de la combinaison; et cela d'autant plus que le bleu d'indigo

peut effectivement être composé de $C^{16} H^8 O + \dot{H}$, et que \dot{H} peut avoir été remplacé par \ddot{S} . Dans cette supposition il est clair que l'acide sulfindigotique contient l'indigo bleu parfaitement inaltéré, ce dernier étant simplement combiné avec de l'acide sulfurique au lieu d'être com-

l'état du corps qui lui a donné naissance par l'action de l'acide sulfurique. Or, ce n'est pas ce qui arrive dans ce cas-ci ; l'indigo est métamorphosé sous l'influence d'un excès de potasse, et il produit l'un des acides sulfuriques copulés après l'autre : comme je l'ai montré dans la dernière édition allemande de mes *Éléments de chimie*. Il est donc possible que la composition que nous venons d'indiquer ne soit pas la composition véritable ; mais il en existe une autre qui a plusieurs exemples en sa faveur, et dans laquelle la copule est formée d'un oxyde organique à 2 atomes d'oxygène combiné avec 1 atome de soufre et 2 atomes d'oxygène. D'après cela, la composition de l'acide reviendrait à $C^{16} H^8 O^2 \ddot{S} + \ddot{H} \ddot{S}$. En attendant on ne peut pas décider quelle est la véritable formule.

L'analyse de l'acide sulfopurpurique a donné un résultat moins satisfaisant. Il a soumis à l'analyse l'acide sulfopurpurique, qui a donné :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone.	54,7	55,4	32	56,5
Hydrogène.	5,0	5,0	20	2,9
Nitrogène.			4	8,1
Oxygène.			4	9,4
Acide sulfurique. .	24,2	24,2	2	25,1

M. *Dumas* suppose que ce composé résulte de la combinaison de 2 atomes d'indigo bleu avec 2 atomes d'acide sulfurique, dont l'un des atomes conserve la propriété de saturer des bases. Mais il n'a pas songé que cet atome d'acide sulfurique ne pouvait pas être anhydre dans l'acide qu'il a analysé, et que ce dernier devait renfermer par conséquent 1 atome d'eau : d'où il résulte que la formule est $C^{32} H^{18} N^4 O^5$

$\ddot{S} + \ddot{H} \ddot{S}$. Ce serait peine perdue d'entrer dans plus de détails à cet égard, car l'analyse a donné 1 p. 100 de carbone de moins que le calcul.

ACIDE NITRO-INDIGOTIQUE. — M. *Dumas* a analysé l'acide nitro-indigotique ou nitro-anilique qu'il appelle *acide anilique*, et dont la composition a conduit à des résultats très-différents dans les mains des différents chimistes qui s'en sont occupés. Il a fait l'analyse, par combustion de l'acide, du sel ammoniac et du sel argentique :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	46,21	14	46,40	29,22	14	29,53
Hydrogène.	2,66	10	2,70	1,55	8	1,57
Nitrogène.	7,78	2	7,66	52,49	2	4,83
Oxygène	43,33	10	43,24			
				Ag 56,73	1	57,03

La formule de l'acide cristallisé est donc $\dot{H} + C^{14} H^8 N^2 O^9$, dans laquelle \dot{H} peut être échangé contre \dot{R} . M. *Dumas* paraît n'attacher aucune importance à la propriété des sels de cet acide de produire une déflagration faible mais rapide quand on les chauffe, ce qui indique la présence d'un acide nitrique copulé. La véritable composition de cet acide doit être représentée, d'après cela, par la formule $\dot{H} + C^{14} H^8 O^4 \ddot{N}$, et sa capacité de saturation est celle de l'acide nitrique qu'il contient.

Les difficultés qui se sont présentées à MM. *Liebig* et *Buff*, dans leur expérience sur cet acide (Rapp. 1828, p. 274; et 1829, p. 241, Éd. S.), proviennent de ce que cet acide paraît former différentes combinaisons avec l'oxyde plombique. M. *Dumas* a montré que le sel plombique qu'on précipite à froid dans le nitrate plombique neutre renferme 1 atome d'eau combiné chimiquement, et qu'il est du nitro-anilate plombique neutre. Le sel qu'on obtient en traitant celui-ci par l'ammoniaque, renferme 2 atomes d'oxyde plombique et point d'eau; enfin celui qui se forme quand on mélange les liqueurs bouillantes, et quand on fait bouillir le précipité dans la liqueur où il s'est formé, renferme 3 atomes d'oxyde plombique.

ACIDE NITRO-PICRIQUE.—M. *Dumas* a analysé à cette occasion l'acide nitro-picrique et plusieurs de ses sels. Ses résultats confirment en tous points la formule par laquelle j'ai exprimé sa composition dans le VIII^e volume (p. 60) de la 3^e édition allemande de mes *Éléments de chimie*, savoir : $C^{12} H^4 N^2 O^3 + \ddot{N}$ + $\ddot{N}\dot{H}$, où \dot{H} peut être remplacé par \dot{R} . Cependant M. *Dumas* n'a point eu égard à la propriété des nitro-picrates de détoner, et n'envisage pas l'acide comme étant un acide nitrique copulé.

M. *Marchand* (1) a aussi publié des expériences sur la composition de cet acide et de ses sels, et a confirmé celles de M. *Dumas*. M. *Marchand* représente la composition de cet acide par la formule $C^{12} H^4 + N^2 O^{13} + \dot{H}$, qui suppose qu'il est formé d'un hydrogène carboné combiné avec trois atomes d'acide nitrique qui ont perdu 2 atomes d'oxygène. Il trouve ma formule moins probable que la sienne. Des choses de ce genre dépendent de la fantaisie et du goût de chaque individu. Quant à moi, je trouve que $N^2 O^{13}$ est un assemblage peu probable; surtout ayant affaire dès l'origine avec un oxyde organique composé, qui contient un équivalent de nitrogène.

EXPÉRIENCES DE MM. ERDMANN ET LAURENT SUR LES MÉTAMORPHOSES DE L'INDIGO. — Les recherches que M. *Erdmann* a faites sur

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 363.

l'indigo (Rapport 1840, p. 240 et 1841, p. 173) ont engagé M. *Laurent* à entreprendre le même sujet de recherches, qui l'a conduit à de nombreuses découvertes. En premier lieu il a contrôlé l'analyse de l'indigo, et a trouvé la même composition que M. *Dumas*; il a aussi rectifié quelques analyses de M. *Erdmann*, des produits de métamorphoses de l'indigo.

Avant de commencer à rendre compte de la profusion de corps nouveaux qu'il a découverts et analysés et dont il a estimé la composition d'après des opinions tout à fait individuelles, sur lesquelles il a basé une nomenclature qui approche assez de la caricature, il faut que je rappelle quelques principes qui doivent servir de base à l'estimation de ces composés, et sans lesquels ils ne forment qu'un assemblage confus de faits.

Nous savons que la nature organique possède des radicaux et les oxydes de ces radicaux; ici nous aurons affaire à des radicaux ternaires, composés de carbone, d'hydrogène et de nitrogène, et à leurs oxydes. Nous savons également qu'il existe une classe nombreuse de ces oxydes qui sont accouplés, ou bien avec d'autres oxydes organiques ou inorganiques, de manière qu'ils semblent ne former qu'un seul oxyde, ou bien avec des combinaisons qui ne contiennent pas d'oxygène, telles que des hydrogènes carbonés, des chlorures, des chlorides, etc., etc. Le seul caractère que présentent les premiers, est que l'oxyde contient un grand nombre d'atomes d'oxygène qui est la somme de l'oxygène des deux oxydes; mais quand ce cas se présente il est toujours très-difficile à reconnaître, et il est probable qu'à l'avenir nous serons induit en erreur à cet égard, dans bien des circonstances, sans pouvoir le prévenir. Malgré cela nous devons chercher à aller en avant, même en courant le risque de prendre une fausse route.

Je me suis déjà exprimé précédemment avec beaucoup de détails (Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm, 1838, p. 37) sur les radicaux organiques et sur la manière d'envisager et d'estimer les combinaisons qui en renferment; de sorte que je me bornerai ici à faire l'application des opinions qui ont été développées à l'endroit indiqué, et qui servent de base à la formation des noms que je proposerai dans ce qui suit. Je rappellerai seulement que pour former le nom d'un radical nitrogéné je choisirai la terminaison *ène* en appuyant sur la dernière syllabe, qui est l'équivalent de *yle* quand il s'agit de radicaux non nitrogénés. Quand on s'occupe de combinaisons formées de radicaux organiques, on peut bien plus facilement saisir un coup d'œil général sur leur ensemble en les désignant par des symboles particuliers. Une formule qui prend une demi-ligne ou une ligne entière, est plutôt un chiffre qu'une formule. Les symboles expriment le mode de combinaison tel qu'on le pense, d'une manière certaine et compréhensible au premier

coup d'œil ; c'est ce qui fait que j'y attache une grande importance. Pour augmenter le nombre des lettres qui peuvent être employées pour symboles, il est utile, je crois, de se servir de l'alphabet grec pour désigner les radicaux ternaires. De cette manière on sait dès le premier coup d'œil à quel genre de radical appartient une combinaison.

Nous avons vu dans ce qui précède que l'indigo est l'oxyde d'un radical ternaire, pour lequel je propose le nom de *indène* et le symbole Iv .

Le radical est $\text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{N}^3$ et la formule du bleu d'indigo est Iv ; nous désignerons ce dernier par le nom scientifique et systématique de *oxyde indéneux*, parce qu'il existe un degré d'oxydation supérieur de l'indène que nous appellerons *oxyde indénique*.

OXYDE INDÉNIQUE. — M. *Laurent* (1) a trouvé que cet oxyde se forme quand l'acide nitrique est étendu ; parce que ce dernier, étant contenu en faible quantité dans la liqueur, rencontre l'oxyde indéneux sur une plus grande étendue, et borne sa réaction à produire un degré d'oxydation supérieure qu'il a appelé *isatine*.

On délaye 1000 parties de bon indigo pulvérisé avec de l'eau dans une capsule de porcelaine, de manière à en faire une bouillie qu'on chauffe à l'ébullition sur un feu modéré. Pendant cette opération on verse de temps en temps un peu d'acide nitrique étendu, en agitant continuellement. Il y a une vive effervescence qui résulte cependant pour la plus grande partie de l'action simultanée de l'acide nitrique sur les autres éléments de l'indigo, de sorte que le gaz oxyde nitrique ne compose qu'une faible partie des gaz qui se dégagent ; quand l'effervescence a cessé on rajoute de l'acide en agitant et maintenant l'ébullition, et l'on continue cette opération jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. On emploie dans cette opération environ 600 à 700 parties d'acide nitrique. La plus grande partie du nouvel oxyde n'est pas dissoute. On délaye la masse avec une quantité d'eau bouillante égale à plusieurs fois le poids de l'indigo employé, on fait bouillir quelques instants, puis on filtre immédiatement. La dissolution dépose au bout de douze heures de petits cristaux mamelonnés rougeâtres, qui sont le nouvel oxyde. On decante l'eau-mère, on la porte de nouveau à l'ébullition en y mettant la partie non dissoute ; elle dépose de nouveau des cristaux par le refroidissement, et l'on continue cette opération tant qu'il se forme des cristaux. 1000 parties d'indigo donnent de cette manière 180 parties d'oxyde indénique.

L'oxyde indénique cristallise en prismes à 6 pans terminés par une pyramide, d'un brun rougeâtre, transparents et brillants ; ils donnent une poudre orange. Il est sans odeur ni saveur ; il fond et présente en se solidifiant une masse cristalline aciculaire. Il possède la même volatilité que l'oxyde indéneux, de sorte qu'il se volatilise partiellement à l'air

(1) Ann. de Chim. et de Phys., III, 373, 462.

sans altération ; il donne des vapeurs jaunes très-irritantes. En vase clos il se décompose sans présenter trace de sublimation. Il est inaltérable à l'air ; il se dissout peu dans l'eau froide, et assez abondamment dans l'eau bouillante. Cette dissolution est d'un brun-rouge, et dépose l'oxyde sous forme cristalline par le refroidissement. Il est assez soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'éther. Soumis à l'action du chlore ou du brome il produit la chlorisatine ou la bromisatine de M. *Erdmann*, comme l'oxyde indéneux. L'acide nitrique le dissout à l'aide d'une douce chaleur, en répandant des vapeurs rouges, et le dépose par le refroidissement à l'état cristallisé. Si au contraire on chauffe jusqu'à l'ébullition, l'acide le décompose ; et si l'on évapore à siccité, on obtient un résidu résineux qui contient de l'acide oxalique qu'on peut extraire avec de l'eau. La partie qui ne se dissout pas dans l'eau, paraît être un acide nitrique copulé qui produit avec l'ammoniaque un sel soluble détonant quand on le soumet à la distillation sèche. L'oxyde se dissout dans l'acide sulfurique fumant, en lui donnant une couleur brun-rouge foncé ; mais il ne tarde pas à se décomposer, en dégageant de l'acide sulfureux. L'eau précipite de cette dissolution un corps jaune qui n'a pas encore été examiné. Il se dissout dans l'hydrate potassique. L'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfure ammonique lui font éprouver des modifications sur lesquelles nous reviendrons plus bas.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	65,2	16	65,5.
Hydrogène. . . .	3,5	10	3,4.
Nitrogène. . . .	9,5	2	9,6.
Oxygène	21,8	4	21,5.

= $C^{16} H^{10} N^2 + 4 O = \overset{****}{Iv}$. Je dois observer que les analyses de tous les produits des métamorphoses de l'indigo que nous allons passer en revue sont calculées en faisant usage de 75,00 pour le poids atomique du carbone. J'ai trouvé qu'il était superflu de les calculer de nouveau d'après 75,12, parce que cela ne produit aucun changement dans les formules.

M. *Laurent* a fait remarquer que ce corps pourrait aussi bien être $C^{16} H^8 N^2 O^3 + \overset{\cdot}{H}$. On se rappelle que j'ai émis une supposition analogue relativement au bleu d'indigo, d'après laquelle on pourrait représenter sa composition par la formule $C^{16} H^8 N^2 O + \overset{\cdot}{H}$. M. *Erdmann* (1) a préparé ce même oxyde en traitant l'oxyde indéneux par de l'acide chromique très-étendu, obtenu par la méthode de M. *Fritzsche*. Son

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiv, 17.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

analyse a donné le même résultat. Il a publié une description de sa forme cristalline faite par M. G. *Rose*.

L'oxyde indénique se dissout à froid sans s'altérer dans l'hydrate potassique concentré, et produit une dissolution violette. On n'a point essayé de séparer ni d'étudier la combinaison d'oxyde indénique et de potasse, ni les combinaisons qui résulteraient de la double décomposition de la combinaison potassique par des sels métalliques ; expériences qui auraient pu conduire peut-être à découvrir de l'eau toute formée dans l'oxyde indénique. Il est d'une haute importance pour l'histoire des métamorphoses de l'indigo, de savoir si les oxydes de l'indène renferment de l'eau ou non. La circonstance qu'ils supportent des températures élevées sans perdre d'eau, serait contraire à cette supposition ; mais ce qui parle hautement en faveur de cette dernière, c'est la couleur bleue inaltérée de l'acide sulfindigotique et la propriété du bleu d'indigo qui y est contenu, de se combiner avec un équivalent d'hydrogène de plus, pour former un acide sulfurique copulé incolore ou faiblement jaunâtre, dans lequel l'indigo réduit est la copule : car, si l'hydrogène qui disparaît pour reproduire l'acide sulfindigotique bleu appartient au radical de l'indigo, il est évident que ce dernier est réintégré quand on traite l'acide par l'hydrogène sulfuré, qui le décolore ; dès lors il se présenterait le cas singulier que l'oxyde indéneux dont le radical serait modifié conserverait sa couleur bleue, tandis qu'il perdrait sa couleur quand on rétablirait le radical. Nous ne pouvons jusqu'à présent construire aucune théorie sur ces considérations, et nous devons laisser à l'avenir le soin de décider la question.

ISATÈNE ET SES COMBINAISONS AVEC L'OXYGÈNE. — Lorsque l'oxyde indéneux éprouve la modification en vertu de laquelle il passe à l'état du composé que nous avons désigné jusqu'ici par indigo réduit, il s'empare, comme nous l'avons vu plus haut, d'un équivalent d'hydrogène et constitue l'oxyde inférieur d'un nouveau radical, $C^{16}H^{12}N^2$, que nous pouvons appeler *isatène* $= I\sigma$. L'indigo réduit est par conséquent l'oxyde isaténeux $= \ddot{I}\sigma$.

L'oxyde indénique possède aussi la propriété de se combiner avec un équivalent d'hydrogène et de se convertir ainsi en oxyde isaténeux. M. *Laurent* dissout de l'oxyde indénique jusqu'à saturation dans de l'alcool chaud, il introduit la dissolution dans un flacon qu'il remplit entièrement, il ajoute quelques gouttes de sulfhydrate ammoniac, bouche le flacon et l'abandonne à lui-même pendant une semaine. On aperçoit déjà, après quelques minutes, de petites écailles blanches microscopiques qui continuent à se déposer pendant plusieurs jours. Au bout de huit jours elles cessent de se former, alors on les retire et on les lave avec de l'alcool. A l'aide du microscope on distinguait de petits cristaux de soufre qu'on a enlevés avec du sulfide carbonique.

L'oxyde isaténique présente une masse composée de petites écailles blanc-grisâtre inodores et insipides. Quand on le chauffe, il prend une couleur violet un peu brunâtre et fond à moitié. L'alcool le dissout à cet état, et dépose des cristaux brun-rouge d'oxyde indénique; sous ce rapport il se comporte exactement comme l'oxyde isaténeux, qui passe dans les mêmes circonstances à l'état d'oxyde indéneux.

L'oxyde isaténique est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther n'en dissolvent, à l'aide de l'ébullition, qu'une petite quantité qui se dépose par le refroidissement en écailles fines qui, vues au microscope, sont des prismes rectangulaires obliques.

L'acide nitrique bouillant le détruit. L'hydrate potassique le convertit à l'aide de l'ébullition en d'autres produits.

Soumis à l'analyse il a donné :

	Trouvé.		At. Calculé.	
Carbone	65,11	65,45	16	64,80
Hydrogène	4,13	4,08	12	4,05
Nitrogène	9,50	9,50	2	9,55
Oxygène	21,26	20,97	4	21,60

$= C^{16} H^{12} N^2 + 4 O = \overset{\text{III}}{I\sigma}$. M. Laurent l'appelle *isathyde*.

M. Erdmann a trouvé en dissolvant de l'oxyde indénique dans du sulfhydrate ammonique, à l'aide d'une douce chaleur, qu'il se précipite par le refroidissement une poudre blanc un peu jaunâtre et rougeâtre légèrement cristalline, et qui est complètement exempte de soufre quand elle est bien lavée. Elle est peu soluble dans l'eau, elle se décompose par la distillation sèche; la potasse et l'ammoniaque la dissolvent en prenant une couleur rouge qui passe au jaune sous l'influence de la chaleur, la dissolution dépose par le refroidissement un sel cristallisé qui produit un précipité jaune-floconneux par l'acide chlorhydrique. Séché à 110° il devient rougeâtre et se compose de :

	Trouvé.		At. Calculé.	
Carbone	68,34	68,42	16	68,80
Hydrogène	4,54	4,54	12	4,26
Nitrogène	27,29	27,24	2	10,10
Oxygène				

$= C^{16} H^{12} N^2 + 3 O = \overset{\text{III}}{I\sigma}$, oxyde susisaténeux. M. Erdmann l'appelle *isathyde*. L'existence de ce corps est un peu problématique. On ne comprend pas bien clairement ce qu'est devenu l'autre atome d'oxygène. On aurait pu croire qu'il renferme de l'oxyde indénique, mais l'analyse donne 3 p. 0/0 de carbone de plus que celui-ci n'en renferme. Il doit faire l'objet d'une étude approfondie.

OXYSULFURES ISATÉNIQUES. — M. Laurent a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique bouillante et saturée

d'oxyde indénique ; la dissolution perdait de plus en plus sa couleur foncée en déposant un précipité jaune-pâle qui était un mélange de soufre et d'oxyde isaténique nouvellement formé. On décanta la liqueur et on la versa dans de l'eau où elle produisit un précipité gris-jaunâtre qu'on lava soigneusement avec de l'eau. *M. Laurent* observe que si l'on verse l'eau dans la dissolution alcoolique on obtient une masse brun-grisâtre, molle et qui s'agglutine.

Ce corps après avoir été bien lavé est jaune-grisâtre, pulvérulent, inodore et insipide ; il se ramollit dans l'eau bouillante et s'y agglutine sans se dissoudre. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther et reparait après l'évaporation sans présenter trace de cristallisation. Il ne cristallise pas non plus par le refroidissement d'une dissolution bouillante et saturée. Soumis à la distillation sèche il se décompose en dégageant de l'hydrogène sulfuré, il passe une huile brune, et un sublimé aciculaire et le résidu est un charbon poreux. Les corps halogènes, les acides et les alcalis le décomposent.

Soumis à l'analyse il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	57,95	52	58,4
Hydrogène.	5,82	24	5,7
Nitrogène	—	4	9,8
Soufre.	20,10	4	19,5
Oxygène.	—	4	8,6

$= C^{16} H^{12} N^2 O^4 + C^{16} H^{12} N^2 S^4 = \overset{''''}{I\sigma} + \overset{''''}{I\sigma}$. *M. Laurent* lui a donné par le calcul un poids atomique moitié moindre, et l'appelle *sulfésathyde*.

Sa formation est très-simple. Deux atomes d'oxyde indénique se transforment en oxyde isaténique en précipitant le soufre de l'hydrogène sulfuré, et l'un de ces deux atomes échange son oxygène contre le soufre de l'hydrogène sulfuré, pour former du sulfure isaténique proportionnel à l'oxyde.

M. Erdmann a préparé la même combinaison et l'appelle *sulfisatine*. Il observe, en outre, que lorsqu'on expose la dissolution alcoolique à la lumière solaire, elle devient rouge, et que la nouvelle combinaison devient brune ou rouge-brique à 410°, ce qui prouve que l'oxyde isaténique perd de l'hydrogène et se convertit en oxyde indénique.

M. Erdmann a aussi analysé cette combinaison, et il déduit de ses résultats la formule $C^{16} H^{12} N^2 O^2 S^3$; cependant le chiffre le plus fort qu'il ait obtenu pour le soufre est trop faible de 2 p. 0/0 pour répondre à cette formule, ce qui fait soupçonner qu'il a peut-être fait l'analyse d'un corps impur. Il est possible que l'oxyde isaténique se réduise en plus

grande portion à l'état de sulfure isaténique et qu'il ait eu un mélange de ce genre dans le produit qu'il a analysé.

En versant de l'hydrate potassique dans la dissolution alcoolique de l'oxysulfure de *M. Laurent*, il se forme, d'après ses expériences, du sulfure potassique qui reste dissous, et la moitié du sulfure isaténique échange son soufre contre l'oxygène de la potasse. La liqueur prend une couleur rouge et dépose au bout de quelques instants un précipité blanc-cristallin abondant. Quand celui-ci n'augmente plus on décante le liquide, on fait bouillir le précipité dans de l'alcool pour le laver, puis on le sèche. Quelquefois il a une couleur rosée qui est due à la présence d'une matière étrangère (indine, L.) qui se forme simultanément et dont nous parlerons plus bas; d'autres fois c'est cette matière qui domine dans le précipité, alors l'opération n'a pas réussi.

Ce corps à l'état de pureté est blanc-cristallin, inodore et insipide. Quand on le chauffe il fond, devient rouge, se boursofle en dégageant de l'hydrogène sulfuré, et donne lieu aux mêmes produits que le précèdent. L'alcool bouillant le dissout en très-petite quantité et le dépose par le refroidissement en lames rectangulaires microscopiques. Il n'est pas plus soluble dans l'éther que dans l'alcool. L'acide nitrique, l'acide sulfurique et les alcalis caustiques modifient sa composition.

Soumis à l'analyse il a donné :

	Trouvé.		At. Calculé.	
Carbone	61,70	61,5	64	61,44
Hydrogène.	3,90	4,0	48	3,84
Nitrogène	9,24		8	9,06
Soufre	11,04		4	10,30
Oxygène.	14,02		12	13,36

$= C^{16} H^{12} N^2 S^4 + 3 (C^{16} H^{12} N^2 O^4) = 3 \overset{''''}{I} \sigma + \overset{'''''}{I} \sigma$. *M. Laurent* lui a attribué par le calcul un poids atomique moitié moindre, et l'appelle *sulfasathyde*.

ACIDE ISATÉNIQUE. — *M. Laurent* a dissous de l'oxyde indénique dans de l'hydrate potassique, a étendu la dissolution avec de l'eau et l'a portée à l'ébullition qu'il a entretenue jusqu'à ce que la couleur brune de la liqueur eût passé au jaune. Cette dissolution produit par l'évaporation un sel potassique en cristaux jaunes. La dissolution de ces cristaux dans l'eau ne produit pas de précipité avec les acides, mais il se dépose après quelques instants des cristaux d'oxyde indénique. Ce phénomène est de la même nature que celui que *M. Erdmann* a observé sur la chlorisatine et sur la bichlorisatine (Rapp. 1840, p. 241), savoir qu'il peut se former, par l'incorporation des éléments de 1 atome d'eau, un corps acide qui est stable tant qu'il est combiné à une forte base, mais qui se décompose dans l'eau en reproduisant de l'eau avec l'hydrogène et l'oxygène qui étaient entrés dans sa composition. *M. Laurent* a précipité la dissolution

du sel potassique par du nitrate argentinique, et il a analysé le sel argentinique séché à 140°.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	55,22	16	55,25
Hydrogène.	2,48	12	2,21
Nitrogène.	—	2	5,20
Oxygène.	—	5	14,69
Oxyde argentinique.	41,25	1	42,65

Un écart de 0,27 p. % dans l'hydrogène, entre le calcul et l'analyse, et surtout de 1,57 dans l'oxyde d'argent, sont sans contredit des erreurs d'observation trop considérables. Cependant la transformation de l'acide en oxyde indénique est une preuve si évidente de sa composition, que l'erreur du résultat analytique ne laisse aucun doute sur l'exactitude du résultat calculé = $C^{16} H^{12} N^2 + 5 O = \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}$, qui représente l'acide isaténique. M. Laurent l'appelle *acide isatinique*. M. Erdmann, qui l'a aussi préparé, l'appelle *isatinsaeure*.

Cet acide donne des sels jaunes.

Le sel potassique est jaune et cristallisable. D'après M. Erdmann il se dissout dans l'alcool bouillant et se dépose par le refroidissement en petits prismes durs et transparents.

Le sel barytique s'obtient par la double décomposition, sous forme d'un précipité; mais il se redissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en prismes courts et brillants qui contiennent 1 atome d'eau.

L'isaténate potassique ne produit pas de précipité dans les sels strontique, calcique, magnésique, aluminique, cobaltique, niccolique, zincique et cadmique.

Le sel ferrique est un précipité brun-rouge.

Le sel uranique précipité d'une dissolution acide est jaune et devient rouge-écarlate après quelques instants.

Le sel cuivrique est un précipité vert-pâle, qui se dissout dans l'eau bouillante et qui se dépose par le refroidissement en grains vert-jaunâtre. Ce sel se précipite à chaud dans une dissolution d'acétate cuivrique, mais il se redissout par le refroidissement.

Le sel plombique est un précipité blanc qui ne se dissout qu'imparfaitement dans l'eau bouillante.

Le sel mercureux est un précipité jaune.

Le sel potassique ne produit pas de précipité dans le chlorure mercurique.

Le sel argentinique est un précipité jaune-pâle ou blanc qui s'altère à la lumière. Il se dissout dans l'eau chaude, mais il ne supporte pas l'ébullition sans se décomposer. Il cristallise par le refroidissement en houppes formés de petits cristaux lamelleux allongés, jaunes et brillants.

Ces détails sur ces sels sont tirés des mémoires de M. *Erdmann* et de M. *Laurent*.

Nous avons appris à connaître quatre degrés d'oxydation de l'isatène, dont l'un cependant est problématique jusqu'à présent, savoir le suroxyde isaténeux, et deux combinaisons de l'oxyde isaténeux avec le sulfure isaténeux correspondant.

ROSINDÈNE; SON OXYDE. — Nous arrivons maintenant à des combinaisons contenant un nouveau radical qui paraît résulter de la fusion de deux atomes d'indène en un seul atome.

Quand on traite l'oxysulfure isaténeux $\equiv \overset{\text{'''}}{\text{I}}\overset{\text{'''}}{\text{S}} + \overset{\text{'''}}{\text{I}}\overset{\text{'''}}{\text{S}}$ par l'hydrate potassique, il se convertit en un corps rouge que M. *Laurent* prépare de la manière qui suit : on broye dans un mortier de l'oxysulfure avec un peu d'hydrate potassique en dissolution concentrée, et l'on ajoute de plus en plus de ce dernier, tout en continuant à broyer, jusqu'à ce qu'il prenne une couleur rose. On continue à broyer encore cinq à six minutes, puis l'on ajoute peu à peu de l'alcool par petites portions, jusqu'à ce que le mélange ait une couleur rose foncé; on ajoute alors une plus grande quantité d'alcool, on agite bien et l'on jette la partie non dissoute sur un filtre, où on lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau, et enfin on chasse l'eau par de l'alcool, pour qu'ensuite elle sèche plus vite. Ce corps est l'oxyde d'un nouveau radical, l'*oxyde rosindénique*.

Cet oxyde est une poudre d'un beau rose foncé (c'est de là que vient le nom du radical). Quand on le chauffe il fond, mais il ne tarde pas à se boursouffler et à se décomposer; une matière cristalline incolore sublime, et il reste un charbon poreux. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'éther; cependant l'alcool anhydre et bouillant en dissout une quantité suffisante pour le déposer par le refroidissement en aiguilles microscopiques foncées. À l'état humide il se dissout dans une lessive de potasse chaude, mais il ne supporte pas une température élevée sans se décomposer. On obtient par le refroidissement une combinaison d'oxyde rosindénique avec la potasse, sous forme d'aiguilles cristallines foncées. On peut laver ce sel dans l'alcool, qui ne le dissout pas. Il reproduit l'oxyde rosindénique inaltéré en précipitant la dissolution par l'acide chlorhydrique et lavant le précipité avec de l'eau. L'oxyde rosindénique se dissout dans l'acide sulfurique et en est reprécipité sans altération par l'eau. Les corps halogènes, l'acide nitrique et les alcalis bouillants le décomposent.

Soumis à l'analyse élémentaire par combustion, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	72,00	52	72,64
Hydrogène	4,50	24	4,68
Nitrogène	11,00	4	10,70
Oxygène	12,50	4	11,98

$= C^{32} H^{24} N^4 + 4 O$. Si l'on désigne le rosindène par le symbole $P\sigma$, la formule reviendra à $\overset{\dots}{P}\sigma$. M. Laurent admet un poids atomique moitié moins fort $= C^{16} H^{12} N^2 O^2$ et appelle ce corps *indine*. Cette formule représente la composition de l'oxyde isatèneux (l'indigo réduit), avec lequel il serait isomère, ce qui est peu probable; d'un autre côté la combinaison qui suit montre d'une manière certaine ce qu'il en est.

L'oxysulfure isaténique engendre l'oxyde rosindénique en vertu de la réaction suivante : 4 atomes de soufre du sulfure isaténique transforment 4 atomes de $\overset{\cdot}{K}$ en $\overset{\cdot}{K} \overset{\cdot}{S} + 3 \overset{\cdot}{K}$, et l'atome d'isatène mis en liberté se réunit au radical de l'oxyde isaténique pour former 2 ($C^{16} H^{12} N^2$) + 4 O, formule qui représente la composition de l'oxyde rosindénique. Quand on traite l'autre oxysulfure de la même manière, par la potasse, on obtient des produits mélangés qui résultent de l'action de la potasse sur le sulfure isaténique et sur l'excès de l'oxyde isaténique. On ne peut donc pas s'en servir avec le même avantage.

XANTHINDÈNE ; SON OXYDE. — Ce nouvel oxyde conserve la propriété de l'oxyde indénique de se combiner avec les éléments. d'un atome d'eau, il en résulte un oxyde qui contient 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de plus que l'oxyde rosindénique; mais ses propriétés acides sont trop faibles pour permettre de l'envisager comme un acide. En appliquant au radical de ce nouveau corps le même principe de nomenclature qui a servi pour les radicaux précédents, on pourra le désigner, d'après la couleur de son oxyde, par *xanthindène*, $C^{32} H^{26} N^4 = \Xi \rho$.

On le prépare en chauffant la combinaison d'oxyde rosindénique et de potasse avec un excès de potasse, ou bien en dissolvant directement l'oxysulfure isaténique dans une lessive de potasse chaude; la dissolution dépose des cristaux jaune-pâle déliés qui sont l'*oxyde xanthidénique*. La liqueur se solidifie par le refroidissement et présente un magma composé d'aiguilles soyeuses d'un jaune plus pâle, qui sont une combinaison d'oxyde xanthidénique avec la potasse. La potasse est retenue avec si peu d'affinité dans cette combinaison qu'elle se sépare quand on ajoute l'eau et qu'on peut l'enlever entièrement par des lavages à l'eau pure. En versant de l'acide chlorhydrique dans la liqueur potassique étendue, il se précipite encore un peu d'oxyde xanthidénique.

Cet oxyde à l'état cristallisé forme des prismes courts, jaune-pâle et transparents. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool bouillant en dissout un peu et le dépose sous forme cristalline par le refroidissement. Sa combinaison avec la potasse est soluble dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'eau, qui en outre la décompose. Quand on verse de l'eau dans la dissolution alcoolique de la combinaison potassique, cette dernière se précipite sans que l'eau la décompose. Mais si l'on décante la liqueur

alcoolique et qu'on jette de l'eau sur le précipité, ce dernier se décompose, la potasse se dissout, et il reste l'oxyde xanthindénique qui ne se dissout pas.

Soumis à l'analyse il a donné :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	70,0	70,20	32	70,25
Hydrogène.	4,8	4,85	26	4,78
Nitrogène.	10,7	10,70	4	10,56
Oxygène.	14,5	14,25	5	14,61

$= C^{32} H^{26} N^4 + 5 O = \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{E}}9$. M. *Laurent* attribue à ce corps un poids atomique moitié moins fort, $C^{16} H^{13} N^2 O^2 \frac{1}{2}$ ou $C^{16} H^{12} N^2 O^2 + \frac{1}{2} \overset{\cdot}{H}$, ce qui est absurde, et l'appelle *hydrindine*. L'emploi de demi-atomes est une conséquence de la nomenclature, car, ayant sans raison adopté un poids atomique trop faible pour le corps précédent, le nom n'aurait pas pu convenir.

Quand on expose cet oxyde à une température de 500°, il s'échappe 1 atome d'eau et il reste 1 atome d'oxyde rosindénique, ce qui prouve d'une manière décisive que ce dernier doit avoir un poids atomique double de celui que M. *Laurent* admet.

POLINDÈNE ET SON OXYDE. — Quand on ajoute un excès d'oxyde indénique à une dissolution alcoolique de ce corps, et qu'on y verse de l'ammoniaque caustique, l'oxyde indénique se dissout en donnant une liqueur d'un rouge-carmin foncé. Si on abandonne cette dissolution rouge pendant quelques jours à une température de 40° à 50°, il se forme peu à peu un précipité cristallin gris, et quelquefois des grains bruns qui constituent un corps nouveau. On peut l'obtenir dans moins de temps en portant la liqueur à l'ébullition, mais alors il se sépare à l'état mou et doit être purifié. A cet effet on le dissout dans une quantité de lessive de potasse chaude, aussi petite que possible; on étend la dissolution avec de l'alcool, on filtre si c'est nécessaire, puis on chauffe la liqueur et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation de la potasse; ce nouveau corps se dépose par le refroidissement en grains cristallins gris, qu'on lave d'abord avec de l'eau, et ensuite avec de l'alcool.

Il présente des grains ronds, quelquefois plats, d'une couleur gris-jaunâtre, qui devient verdâtre ou brune par la présence de matières étrangères. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'eau et l'éther. Soumis à la distillation sèche il donne de l'ammoniaque qui a une odeur fétide et un sublimé cristallin qui présente des rhomboèdres aigus qui s'allongent peu à peu en forme d'aiguilles; il reste un charbon volumineux. La préparation de ce corps pourrait faire croire qu'il contient une amide; mais il ne se comporte pas avec les acides et

les bases comme une combinaison de ce genre. L'acide chlorhydrique bouillant est sans action. Il se dissout dans l'acide sulfurique, et l'eau le reprécipite de cette dissolution en masse gélatineuse; mais si l'acide a préalablement attiré l'humidité de l'air et est tombé en déliquescence, il se précipite en grains ronds. L'acide nitrique le dissout et le détruit; l'eau précipite de cette dissolution une masse jaune floconneuse et volumineuse. L'hydrate potassique le dissout et prend une couleur brune. L'acide chlorhydrique précipite dans la dissolution dans l'eau étendue une masse gélatineuse qui contient de l'acide chlorhydrique, que le brome chasse de la combinaison qui forme ensuite un corps jaune assez soluble dans l'alcool.

Le corps gris cristallin a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	65,27	52	65,40
Hydrogène	5,88	22	5,73
Nitrogène.	14,40	6	14,44
Oxygène	16,45	6	16,45

= C⁵² H²² N⁶ + 6 O. Sans l'existence du corps suivant, j'aurais hésité à envisager celui-ci comme ne formant qu'un seul oxyde. J'ai appelé le radical *polindène* = Πλ, de πολος, gris. Le symbole de l'oxyde polindénique est par conséquent Πλ. Ce corps a quelque rapport avec celui que renferme l'acide sulfopurpurique dont on obtient le radical en retranchant N H².

M. *Laurent* l'appelle *imasatine* et lui donne la formule C¹⁶ H¹⁰ N² O³ + N H. Cette formule est absurde, mais ses opinions théoriques admettent des demi-atomes et des demi-équivalents.

RUBINDÈNE ET SON ACIDE. — L'oxyde polindénique peut se combiner, ainsi que les précédents, avec les éléments d'un atome d'eau et constitue sous cette nouvelle forme un acide d'une belle couleur rouge-rubis, dont j'ai appelé le radical *rubindène* = C³² H²⁴ N⁶ = P6.

M. *Laurent* prépare cet acide en faisant digérer de l'oxyde indénique, dans de l'ammoniaque caustique à une douce chaleur; la liqueur prend une couleur jaune et dépose de l'oxyde polindénique qu'on sépare par le filtre. On éloigne ensuite l'excès d'ammoniaque par l'évaporation, et on ajoute de l'eau, qui précipite une nouvelle portion d'oxyde polindénique mélangé avec un autre corps dont nous parlerons plus bas, et qui est une combinaison d'oxyde polindénique et d'ammoniaque. On filtre et l'on précipite la liqueur par de l'acide chlorhydrique qui sépare un corps jaune-orange formé d'un mélange d'acide rubindénique et de la combinaison d'oxyde polindénique avec l'ammoniaque. On traite le précipité par une très-petite quantité d'ammoniaque, qui dissout l'acide rubindé-

nique et qui laisse la combinaison ammoniacale non dissoute et d'une couleur jaune.

On évapore la dissolution dans l'ammoniaque à un certain point et l'on sature l'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide rubindénique sous forme d'une poudre d'une belle couleur rouge, qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on dissout ensuite dans l'alcool; cette dissolution dépose l'acide par l'évaporation spontanée en tables hexagones d'une couleur rouge-rubis. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide, l'eau bouillante n'en est que faiblement colorée en jaune; il est très-soluble dans l'alcool et assez soluble dans l'éther. Il renferme 7 atomes d'oxygène et a la stabilité qui distingue les acides qui contiennent ce même nombre d'atomes d'oxygène. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique le dissolvent en prenant une couleur rouge-violacé, l'eau le précipite de ces dissolutions à l'état cristallin; il cristallise dans sa dissolution dans l'acide chlorhydrique en aiguilles violettes qui reprennent leur couleur rouge-rubis quand on les lave avec de l'eau. Il se dissout aussi dans l'acide nitrique en lui donnant une couleur violette, mais si l'on chauffe la dissolution elle devient jaune et dépose par le refroidissement des aiguilles microscopiques jaunes qui n'ont pas encore été examinées.

L'acide rubindénique a été analysé par la combustion et a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	61,85	52	61,7
Hydrogène	4,55	26	4,2
Nitrogène	13,45	6	13,6
Oxygène	20,55	8	20,5

L'analyse du sel argentique a montré que sa formule est $C^{32} H^{24} N^6 O^7$ + $\dot{H} = \overset{\overset{\text{:::}}{\text{:::}}}{\text{P}}\ddot{\text{E}} + \dot{H}$. M. Laurent l'appelle *acide imasatique* et exprime sa composition par la formule $C^{16} H^{10} N^2 O^3 + NH + \frac{1}{2} \dot{H}$. Il admet aussi que le sel argentique renferme un demi-atome d'oxyde argentique.

POLINDÉNATE AMMONIQUE. — Le corps jaune qui se forme simultanément avec l'acide rubindénique est en général mélangé mécaniquement avec de l'oxyde indénique, qu'on enlève avec de l'alcool bouillant après avoir extrait l'acide au moyen de l'ammoniaque. Le résidu qui ne se dissout pas est une combinaison d'oxyde polindénique avec l'ammoniaque.

Cette combinaison est d'un beau jaune, pulvérulente, inodore et insipide. Elle se décompose par la fusion. Elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle se dissout dans les acides et produit un sel ammonique et de l'acide rubindénique. Traitée par l'hydrate potassique, elle dégage à froid de l'ammoniaque et

se convertit, à l'aide de la chaleur, en acide rubindénique. L'eau pure, avec le concours de l'ébullition, la convertit également en rubindénate ammonique en dégageant un peu d'ammoniaque.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.		Calculé.
Carbone . . .	61,9	52	16	61,8
Hydrogène . .	4,6	28	14	4,4
Nitrogène. . .	17,9	8	4	18,2
Oxygène . . .	13,6	6	3	13,6

$$= C^{32} H^{22} N^6 O^6 + NH^3 = \Pi\lambda + NH^3$$
, qui représente du polindénate ammonique. M. *Laurent* l'appelle *amasatine* et lui donne la formule $C^{16} H^{10} N^2 O^5 + NH^3$, qui représente l'amide de l'oxyde susindéneux. La première formule explique plus simplement sa transformation en acide rubindénique; mais il est difficile de décider laquelle des deux est la véritable.

La formation de l'oxyde polindénique au moyen de l'oxyde indénique et de l'ammoniaque est très-simple : 2 atomes d'oxyde indénique $= C^{32} H^{20} N^4 O^8$, en réagissant sur 1 atome de $N^2 H^6$, décomposent ce dernier de façon que 4 atomes de son hydrogène se combinent avec 2 atomes d'oxygène des 2 atomes d'oxyde indénique (1 atome d'oxygène de chaque atome d'oxyde) pour former de l'eau; et l'équivalent d'hydrogène avec l'équivalent de nitrogène qui restent s'unissent au produit de la réduction partielle de l'oxyde pour former 1 atome d'oxyde polindénique. Ce dernier à son tour se convertit ensuite, par l'addition de 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène, en acide rubindénique.

Nous venons maintenant aux produits des métamorphoses de l'indigo, dans lesquelles l'indène perd de l'hydrogène sans doubler de poids atomique. Il en résulte d'autres radicaux qui sont $C^{16} H^8 N^2$ et $C^{16} H^6 N^2$, ou qui contiennent encore moins d'hydrogène, sans compter les acides préparés par M. *Fritzsche*, qui ont en outre perdu du carbone. Les combinaisons de ces radicaux sont pour la plupart brunes, jaunâtres ou jaunes. Nous désignerons le radical des premières, $C^{16} H^8 N^2$ par *porrindène* (de *πορρός*, jaune-rougeâtre) $= \Pi\rho$, et celui des secondes, $C^{16} H^6 N^2$, par *fulvindène* (de *fulvus*, jaune) $= \Phi$.

NITRATE PORRINDÉNEUX. — M. *Laurent* a traité l'oxyde rosindénique ($C^{32} H^{24} N^4 O^6$) par de l'acide nitrique bouillant, qui ne le dissout pas, mais qui le convertit en une poudre violette contenant de l'acide nitrique. Si l'on prolonge trop long-temps la réaction de l'acide nitrique, il finit par se dissoudre et se détruit. On obtient le même corps en se servant d'oxyde xanthindénique.

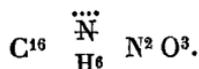
C'est une poudre d'un beau violet-rougeâtre qui se carbonise par la distillation sèche en produisant une déflagration. Elle est insoluble dans

l'eau et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque ne la dissout pas. L'hydrate potassique la dissout à froid en prenant une couleur brune. Les acides la précipitent de cette dissolution. La couleur change quand on fait bouillir cette dissolution, et les acides en précipitent un corps jaune floconneux, qui a fourni à l'analyse :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	52,45	51,85	16	52,08
Hydrogène . .	2,52	2,52	8	2,20
Nitrogène . .	15,50	15,50	4	15,40
Oxygène. . .	15,53	15,15	7	15,52

$= C^{16} H^8 N^2 O^2 + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}} = \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$. Quoique cette formule soit la manière la plus simple d'exprimer sa composition, il est possible que son poids atomique soit le double de celui que nous avons supposé et que sa formule soit $C^{32} H^{16} N^4 O^4 + 2 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$. Ce ne serait alors pas une combinaison de porrindène.

M. *Laurent* l'appelle *nitridingine* et lui donne la formule :



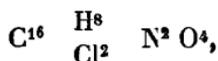
D'après ses théories, c'est de l'acide indéneux dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot}{N}}$.

PRODUITS DES MÉTAMORPHOSES DU BLEU D'INDIGO PAR LE CHLORE. CHLORISATINE ET BICHLORISATINE DE M. *Erdmann*. — M. *Laurent* a soumis à de nouvelles analyses la bichlorisatine de M. *Erdmann* et a trouvé que la formule de la chlorisatine que donne M. *Erdmann*, $C^{16} H^8 N^2 O^3 Cl^2$, est inexacte en ce qu'elle renferme 1 atome d'oxygène de moins que n'en renferme réellement la combinaison, dont la véritable formule empirique est $C^{16} H^8 N^2 O^4 Cl^2$; ce qui correspond à 52,88 de carbone, 2,25 d'hydrogène, 7,79 de nitrogène et 17,59 d'oxygène.

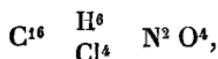
La formule de la bichlorisatine pêche en outre par l'hydrogène. Elle renferme un équivalent d'hydrogène de moins et un atome d'oxygène de plus que la formule de M. *Erdmann* n'en indique. Au lieu de $C^{16} H^8 N^2 O^3 Cl^4$, la véritable formule est $C^{16} H^6 N^2 O^4 Cl^4$; ce qui correspond à 44,47 de carbone, 1,40 d'hydrogène, 6,56 de nitrogène, 14,82 d'oxygène et 32,76 de chlore. Il résulte de cela que les formules de l'acide chlorisatique et de l'acide bichlorisatique doivent éprouver des modifications correspondantes. Ces deux acides sont engendrés par la réaction des alcalis, en vertu de laquelle chacun de ces acides incorpore les éléments d'un atome d'eau dans sa constitution : de sorte qu'ils renferment 1 atome d'oxygène et dans leurs radicaux 2 atomes d'hydrogène de plus que le corps qui leur a donné naissance.

M. *Erdmann* a répété ses analyses et a constaté l'exactitude des rectifications que M. *Laurent* a faites à ses formules.

M. *Laurent* désigne la chlorisatine, d'après ses vues, par *chlorisatine* et lui attribue la formule :



qui représente 1 atome d'oxyde indémique, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent de chlore. Il représente la bichlorisatine par une formule analogue :



et la désigne par *chlorisatinèse*.

Il est certain que dans des cas de ce genre les formules de la théorie des substitutions sont les plus simples ; mais les formules les plus simples ne sont pas toujours les plus exactes. Les sels de l'acide chlorisatique et de l'acide bichlorisatique se détruisent par la distillation en donnant lieu à une production de lumière, qui est faible, à la vérité, mais qui prouve cependant que les formules de la théorie des substitutions expriment une opinion erronée ; car d'autres combinaisons de chlore analogues avec les bases salifiables ne produisent pas de détonation. Malgré cela, il n'est pas facile d'avoir une idée arrêtée et sûre sur le groupement des éléments dans ces combinaisons.

Tout ce qu'on peut dire à cet égard, c'est que la formule de la chlorisatine rectifiée par M. *Laurent* s'accorde avec un groupement qui représente une combinaison de 1 atome d'oxyde sus-porrindéneux avec

1 atome d'acide hypochloreux = $C^{16} H^8 N^2 O^3 + \dot{Cl} = \ddot{H} \rho \dot{Cl}$, combinaison qu'on pourrait appeler sous-hypochlorite sus-porrindéneux.

La formule de la bichlorisatine correspond à une combinaison qu'on pourrait appeler hypochlorite fulvindéneux = $C^{16} H^6 N^2 O^2 + 2 \dot{Cl} = \ddot{H} \rho \dot{Cl}^2$. Conformément à cette opinion, l'acide chlorisatique est un acide chloreux copulé avec de l'oxyde indéneux = $C^{16} H^{10} N^2 O^3 + \ddot{Cl} = \ddot{H} \rho \ddot{Cl}$, et la capacité de saturation de l'acide est égale à celle de l'acide chloreux.

Dans cette même opinion, l'acide bichlorisatique devient un acide chlorique copulé avec du chlorure porringéneux, $C^{16} H^8 N^2 Cl^2 + \ddot{Cl} = \ddot{H} \rho \dot{Cl} + \ddot{Cl}$, dont la capacité de saturation est celle de l'acide chlorique.

M. *Erdmann* a analysé à deux reprises les composés qu'il a désignés par chlorisathyde et bichlorisathyde, et dont nous avons signalé la découverte dans le Rapport 1840, p. 242. On se rappelle qu'on les obtient en traitant la chlorisatine et la bichlorisatine par le sulfhydrate ammonique ou bien en traitant leurs dissolutions alcooliques par de l'hydrogène sulfuré. La formule qu'il attribue à la chlorisathyde, d'après la dernière analyse, est $C^{16} H^{10} N^2 O^4 Cl^2$, et celle de la bichlorisathyde est $C^{16} H^8 N^2 O^4 Cl^4$.

Les formules que nous avons choisies de préférence dans ce qui précède peuvent s'appliquer également à ces composés, en supposant que l'oxyde contenu dans la chlorisathyde soit de l'oxyde sus-indéneux, et que celui de la bichlorisathyde soit de l'acide porringéneux.

M. *Laurent* observe qu'il n'a pas pu réussir à produire ces composés au moyen du sulfhydrate ammonique. Ce qu'il a obtenu était tantôt des combinaisons qui renfermaient 50 pour cent de soufre de plus ou au delà, tantôt de la chlorisatine inaltérée.

L'opinion que j'ai exposée dans ce qui précède sur les combinaisons chlorées a pour but, comme je l'ai dit, d'expliquer le phénomène lumineux que produisent les chlorisatates et bichlorisatates quand ils se détruisent sous l'influence de la chaleur, phénomène qui semble indiquer la présence des acides du chlore dans ces combinaisons. D'après cette opinion, elles ont une composition analogue à celle de l'amide de l'oxyde porringéneux et à celle du nitrate porringéneux qui est évidente. Il existe une autre manière de représenter leur composition qui est mise en évidence par leur formation, en vertu de la substitution de l'hydrogène par le chlore. Le chlore, en prenant la place de l'hydrogène, entre en combinaison avec le carbone et forme un chlorure carbonique qui joue le rôle de copule en restant en combinaison avec les autres éléments. Nous connaissons un grand nombre de combinaisons formées de chlorure carbonique et d'oxydes; et, pour ne pas sortir des produits des métamorphoses de l'indigo, je citerai l'acide chloranilique $C^6 Cl^2 O^3$ décrit par M. *Erdmann* (Rapport 1841, p. 177), qui évidemment est $\text{C}^3 \text{Cl} + \ddot{\text{C}}$, c'est-à-dire une combinaison d'acide oxalique avec un chlorure dans lequel les atomes du carbone sont en nombre double de ceux du chlore. Il est vrai que nous ne connaissons pas de combinaison semblable de chlore et de carbone à l'état isolé; mais nous ne connaissons pas non plus toutes les combinaisons que le carbone peut former avec le chlore. Nous en avons une preuve dans la combinaison $C^{12} Cl^{15}$, découverte par M. *Erdmann*, qui se combine avec les oxydes et fonctionne à la façon d'un acide. Il n'est donc pas absurde de supposer l'existence de chlorures carboniques de ce genre. Si nous appliquons ce raisonnement à l'explication de la composition des combinaisons chlor-

rées qui nous occupe, il se présente les rapports suivants entre leurs compositions :

Chlorisatine.	=	$\text{C}^2 \text{Cl} + \text{C}^{12} \text{H}^8 \text{N}^2 + 4 \text{O}$
Acide chlorisatique	=	$\text{C}^2 \text{Cl} + \text{C}^{12} \text{H}^{10} \text{N}^2 + 5 \text{O}$
Bichlorisatine	=	$\text{C}^2 \text{Cl}^2 + \text{C}^{12} \text{H}^6 \text{N}^2 + 4 \text{O}$
Acide bichlorisatique.	=	$\text{C}^2 \text{Cl}^2 + \text{C}^{12} \text{H}^8 \text{N}^2 + 5 \text{O}$
Chlorisathyde	=	$\text{C}^2 \text{Cl} + \text{C}^{12} \text{H}^{10} \text{N}^2 + 4 \text{O}$
Bichlorisathyde.	=	$\text{C}^2 \text{Cl}^2 + \text{C}^{12} \text{H}^{10} \text{N}^2 + 4 \text{O}$

Cette manière d'exposer la composition de ces composés explique d'une manière très-naturelle la formation et la destruction de l'acide chlorisatique et de l'acide bichlorisatique, en vertu de l'addition ou de la perte de 1 atome d'eau, tandis que la première opinion suppose une mutation d'éléments qui est moins probable.

Le chlorure carbonique qui fait partie de la chlorisatine, de l'acide chlorisatique et de la chlorisathyde, est également le même que celui de l'acide chloranilique. Quant au chlorure qui entre dans la bichlorisatine, l'acide bichlorisatique et la bichlorisathyde, il en existe également un autre exemple dans le chloranile (Rapport 1841, p. 176), découvert

par M. *Erdmann*, dont la formule est $\text{C}^6 \text{Cl}^4 \text{O}^2 = \text{C}^2 \text{Cl}^2 + 2 \text{C}$, et qui sous l'influence des alcalis se convertit en acide chloranilique, par l'addition de 1 atome d'oxygène et la perte de 1 équivalent de chlore.

Si cette opinion sur la composition de ces combinaisons chlorées est exacte, nous avons trois radicaux qui renferment tous 12 atomes de carbone et 2 atomes de nitrogène ; le nombre d'atomes d'hydrogène étant 6, 8 et 10, et auxquels il faudrait donner des noms ; cependant il est inutile de se hâter à cet égard, tant qu'on est incertain sur le choix de l'opinion qu'on veut adopter définitivement. Les noms vulgaires de M. *Erdmann* sont du reste commodes et d'un emploi facile.

M. *Erdmann* a observé que lorsqu'on expose la chlorisathyde à 180°, elle devient brune et perd de l'eau jusqu'à 220°. A cette époque il commence à sublimer de la chlorisatine. Si l'on fait bouillir le résidu brun-violet dans de l'alcool, la chlorisatine s'y dissout avec une partie de bichlorisathyde non décomposée qu'on peut obtenir de nouveau par la cristallisation. L'alcool laisse une poudre brune insoluble, qu'il appelle *chlorindine*. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique, mais elle se dissout dans la potasse et donne une dissolution dans laquelle l'acide chlorhydrique produit un précipité jaune soluble dans l'eau bouillante. La formule qui exprime, suivant M. *Erdmann*, la composition de la chlorindine est fondée sur une ancienne formule inexacte de la chlorisathyde ; elle ne peut donc pas être exacte.

La bichlorisathyde donne lieu aux mêmes produits et à une *bichlorindine* analogue à la chlorindine.

Le brome donne des combinaisons qui correspondent exactement à celles qui précèdent; la *bibromindine* est rouge-noirâtre, et se dissout avec une couleur rouge dans l'alcool, quand elle a été privée de bibromisathyde. La dissolution saturée à l'aide de l'ébullition est d'un beau rouge, elle n'en renferme néanmoins que très-peu, et la dépose par le refroidissement à l'état pulvérulent.

Quand, d'après M. *Erdmann*, on dissout à chaud de la chlorisathyde dans de l'hydrate potassique, il cristallise du chlorisatate potassique par le refroidissement. L'eau-mère jaunâtre se trouble quand on ajoute de l'eau, on la filtre et l'on obtient ensuite par l'acide acétique un précipité jaune soluble dans l'eau. Cet acide, selon son opinion, est isomère avec l'acide chlorisatique, dont il diffère en ce qu'il ne se décompose pas au contact de l'eau. L'acide chlorhydrique bouillant convertit cet acide en chlorisatine qui se dissout, et chlorindine qui forme une poudre violet-foncé insoluble. Le sel potassique de cet acide est beaucoup plus soluble que le chlorisatate potassique, il ne cristallise pas, et quand on concentre fortement sa dissolution il se sépare sous forme d'une liqueur pesante. Les sels barytique, plombique et cuivrique, sont des précipités qui se dissolvent dans l'eau bouillante, et qui se déposent par le refroidissement à l'état pulvérulent.

Relativement à cette modification isomère de l'acide chlorisatique, je ferai observer que l'acide sulfurique donne deux acides sulfuriques jaunes copulés, différents avec les produits de métamorphose de l'indigo, et que chacun de ces derniers a aussi deux modifications isomères.

La bichlorisathyde donne avec la potasse un résultat qui diffère un peu de celui de la chlorisathyde. La dissolution dans la potasse dépose un sel jaune cristallisé qui ressemble par son extérieur au bichlorisatate potassique, mais dont l'acide ne partage pas les propriétés de l'acide bichlorisatique. Il ne se décompose pas comme ce dernier, quand dans une dissolution d'un de ses sels dans l'eau on sépare l'acide de la base par un acide plus fort, mais il se précipite sous forme d'une poudre jaune pâle qui se dissout dans l'eau bouillante, et qui se dépose en flocons jaunes par le refroidissement. Cet acide est, à ce qu'il paraît, isomère avec l'acide bichlorisatique.

Le *sel potassique* ressemble au bichlorisatate par l'aspect extérieur; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *sel barytique* est un précipité jaune floconneux, soluble dans l'eau bouillante, et qui se dépose en cristaux jaunes par le refroidissement.

Le *sel plombique* ressemble au précédent, mais il se dépose à l'état pulvérulent par le refroidissement de la dissolution.

Le *sel cuivrique* est un précipité jaune-brunâtre, soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel argentique* est un précipité floconneux jaune-pâle, qui devient brun quand on le fait bouillir avec de l'eau.

La dissolution de potasse qui a servi d'eau-mère aux cristaux du sel potassique de l'acide précédent contient, outre un reste de ce sel, un autre corps qui se précipite avec l'acide par l'addition d'acide chlorhydrique, en laissant une dissolution jaune acide. Si l'on fait bouillir ce précipité avec de l'eau, l'acide se dissout et il reste une matière violette qui est de la bichlorindine. La liqueur jaune et acide contient après la filtration de l'acide bichlorisatique qui ne tarde pas à se décomposer, elle prend une couleur plus foncée et dépose de la bichlorisatine.

M. *Erdmann* a aussi fait quelques essais sur l'action qu'exercent l'acide nitrique, l'ammoniaque et le sulfure potassique, sur l'isatine et la bichlorisatine, mais il n'a pas encore achevé l'étude des produits qui en résultent.

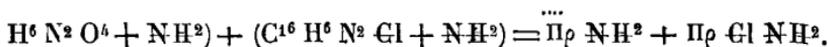
M. *Laurent* a dissous la chlorisatine dans de l'alcool anhydre bouillant, et a saturé cette dissolution avec du gaz ammoniac sec ; au bout de quelques heures elle a déposé de petits cristaux jaunes en forme de lames hexagones qu'il a lavés avec de l'alcool.

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, et peu solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Ils se comportent comme une amide. L'eau bouillante en dégage de l'ammoniaque ; l'acide chlorhydrique forme avec eux du sel ammoniac, et la potasse, qui les dissout avec dégagement d'ammoniaque, prend une couleur rouge et dépose par le refroidissement du chlorisatate potassique.

Soumis à l'analyse élémentaire, ils ont donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	52,9	52	53,1.
Hydrogène . . .	2,8	20	2,7.
Nitrogène. . .	15,6	8	15,7.
Oxygène	—	4	8,9.
Chlore	—	4	19,6.

En admettant que ce calcul soit exact, quoiqu'on n'ait pas déterminé le chlore par l'expérience, ce corps serait composé d'amide d'oxyde porrindénique combiné avec de l'amide de chlorure porrindénique = (C¹⁶



M. *Laurent* l'appelle *iméchlorisatine*, et lui donne la formule C¹⁶ H⁸ N² Cl² O² + 2 NH.

La chlorisatine se dissout, d'après M. *Laurent*, dans un mélange d'ammoniaque caustique et d'alcool, à l'aide de l'ébullition. La dissolution dépose au bout de quelques jours des grains jaune-brun ; on en obtient encore davantage en ajoutant de l'eau. Lorsqu'on fait bouillir le dépôt dans de l'alcool, il reste une poudre rougeâtre insoluble dans l'eau,

peu soluble dans l'alcool et l'éther, et inaltérable par l'acide chlorhydrique. M. *Laurent* a déterminé par la combustion le carbone et l'hydrogène de ce composé qu'il a appelé *imachlorisatinase*, et auquel il attribue la formule $C^{16} H^8 N^2 O^3 Cl^2 + NH$. D'après les vues de méta-lepsie et en doublant le poids atomique, on pourrait envisager ce corps comme étant de l'oxyde polindénique dans lequel 4 atomes d'hydrogène auraient été remplacés par 4 atomes de chlore; mais il ne vaut pas la peine de baser des formules rationnelles sur des résultats analytiques aussi incomplets.

Quand, d'après M. *Laurent*, on fait bouillir de l'alcool anhydre avec un excès de bibromisatine, et qu'on sature ensuite la dissolution chaude et saturée par du gaz ammoniac, il se dépose par le refroidissement des paillettes jaunes, et ensuite une poudre rouge. Il faut avoir soin de décanter la liqueur avant que cette dernière commence à se déposer. Les paillettes sont insolubles dans l'eau, et presque insolubles dans l'alcool et l'éther. Il a déterminé le carbone, l'hydrogène et le nitrogène de ce composé, et exprimé sa composition par la formule $C^{16} H^6 N^2 O^3 Br^4 + NH$. Mais en comparant l'hydrogène calculé avec l'hydrogène obtenu, on trouve que ce dernier présente un excès qui correspond à H^8 dans la formule; l'analyse a donné en outre un $\frac{1}{2}$ p. 100 de carbone de moins que le calcul. Il a appelé ce corps *imabromisatinèse*. Il signale en outre un *acide amasatique* et un *acide imachlorisatinasique* qu'on obtient aussi en traitant la chlorisatine par l'alcool et l'ammoniaque, mais il ne donne pas de détails.

M. *Laurent* ajoute que l'acide chlorindopténique de M. *Erdmann* est identique avec son acide chlorophénésique obtenu d'une manière différente, et dont il sera question à l'occasion des produits de la distillation sèche.

Ces recherches sur les métamorphoses de l'indigo sont sans contredit le travail le plus important qui ait été publié, sous le point de vue théorique de la chimie organique, depuis les recherches de MM. *Liebig* et *Woëhler* sur les métamorphoses de l'acide urique, et de M. *Bunsen* sur les combinaisons du kakodyle. La science doit une grande obligation aux chimistes qui les ont étudiées, et cette obligation augmentera encore par la continuation de cette étude, car cet ouvrage n'est pas à beaucoup près à moitié terminé.

Le travail de M. *Laurent* est étonnant par sa richesse en nouvelles combinaisons, qui sont décrites d'une manière caractéristique, et par le grand nombre d'analyses qui paraissent avoir été exécutées avec beaucoup de soin, et dont le résultat a été reproduit tel qu'il a été obtenu, sans le faire accorder artificiellement avec la formule; ce qui permet de le retravailler d'après des vues différentes des siennes, car ces dernières ainsi que sa nomenclature pourront difficilement être adoptées par

d'autres chimistes, que par les partisans aveugles des vues de métalepsie.

Ce qu'il y a de plus difficile à expliquer d'une manière satisfaisante au moyen des vues rationnelles, sont les combinaisons des corps halogènes avec les produits des métamorphoses de l'indigo, dont les vues de métalepsie donnent une explication si simple, qu'on est entraîné par cette simplicité à leur accorder foi. Mais il en est de cette explication comme de dire que l'acide formique est un acide carbonique, dans lequel 1 atome d'oxygène a été remplacé par un équivalent d'hydrogène. L'explication est simple, mais elle n'est pas exacte pour cela.

Mon opinion est que plusieurs acides sulfuriques copulés qui contiennent des produits des métamorphoses de l'indigo, dont il a été question dans la troisième édition allemande de mes *Eléments de Chimie*, VII, p. 226 et suivantes, renferment, comme copules de l'acide sulfurique, précisément les mêmes corps qui forment les combinaisons mentionnées avec le chlore, et que l'étude de la composition de ces acides sulfuriques copulés fournira la clef de ces énigmes ; car il n'est pas aussi facile de substituer de l'acide sulfurique ou un autre acide du soufre à de l'hydrogène, qu'à substituer du chlore à ce dernier. Nous connaissons plusieurs acides sulfuriques de ce genre qui peuvent servir de guides par analogie, tandis que nous ne connaissons presque point de combinaisons chlorées de ce genre. Je désirerais attirer l'attention des chimistes sur l'importance de ces acides sulfuriques copulés, et sur celle de l'analyse de leurs sels.

Avant de quitter l'histoire des métamorphoses de l'indigo, je vais les réunir dans un tableau pour qu'on puisse saisir plus facilement leur liaison mutuelle, et j'y joindrai les noms qui leur ont été donnés par M. *Laurent* et par M. *Erdmann* :

1^o OXYDES.

Indène, C¹⁶ H¹⁰ N² = I_v.

Oxyde indéneux.	I _v	Indigo bleu.	
Oxyde indénique.	I _v	Isatine L.	Isatine E.

Isatène C¹⁶ H¹² N² = I_σ.

Oxyde isaténeux.	I _σ	Indigo réduit.	
Oxyde susisaténeux?	I _σ		Isathyde E.
Oxyde isaténique.	I _σ	Isathyde L.	
Acide isaténique.	I _σ	Acide isatique.	Acid. isatique,

Oxysulfure isaténique. $\overset{\text{'''}}{\text{I}}\overset{\text{'''}}{\sigma} + \overset{\text{'''}}{\text{I}}\overset{\text{'''}}{\sigma}$ Sulfésathyde.

Id. *id.* $3 \overset{\text{'''}}{\text{I}}\overset{\text{'''}}{\sigma} + \overset{\text{'''}}{\text{I}}\overset{\text{'''}}{\sigma}$ Sulfasathyde.

Rosindène, $\text{C}^{32} \text{H}^{24} \text{N}^4 = \text{P}\sigma$.

Oxyde rosdéninique. $\overset{\text{'''}}{\text{P}}\overset{\text{'''}}{\sigma}$ Indine L. Indine E.

Rubindène $\text{C}^{32} \text{H}^{24} \text{N}^6 = \text{P}\beta$.

Acide rubindénique. $\overset{\text{'''}}{\text{P}}\overset{\text{'''}}{\beta}$ Acide imasatique L.

Polindène, $\text{C}^{32} \text{H}^{22} \text{N}^6 = \text{II}\lambda$.

Oxyde polindénique. $\overset{\text{'''}}{\text{II}}\overset{\text{'''}}{\lambda}$ Imasatène L.

Xanthindène, $\text{C}^{32} \text{H}^{26} \text{N}^4 = \Xi\vartheta$.

Oxyde xanthindénique. $\overset{\text{'''}}{\Xi}\overset{\text{'''}}{\vartheta}$ Hydrindine L.

2^o COMBINAISONS CHLORÉES.

Porrindène, $\text{C}^{16} \text{H}^8 \text{N}^2 = \text{II}\rho$.

Fulvindène, $\text{C}^{16} \text{N}^6 \text{N}^2 = \Phi$.

Sous-hypochlorite susindéneux. . $\overset{\text{''}}{\text{I}}\overset{\text{''}}{\nu} \overset{\text{''}}{\text{Cl}}$ Chlorisathydase L. Chlorisathyde E.

Chlorite indéneux. $\overset{\text{''}}{\text{I}}\overset{\text{''}}{\nu} \overset{\text{''}}{\text{Cl}}$ Acide chlorisatinasique L.
Acide chlorisatique E.

Hypochlorite porrindéneux. . . . $\overset{\text{''}}{\text{II}}\overset{\text{''}}{\rho} \overset{\text{''}}{\text{Cl}}$ Chlorisathydase L. Bichlorisathyde E.

Nitrate porrindéneux. $\overset{\text{''}}{\text{II}}\overset{\text{''}}{\rho} \overset{\text{''}}{\text{N}}$ Nitridingine L.

Amide d'oxyde porrindéneux. . . $\overset{\text{''}}{\text{II}}\overset{\text{''}}{\rho} \text{N}\overset{\text{''}}{\text{H}}^2$ Imésatine.

Sous-hypochlorite susporrindé-
neux. $\overset{\text{''}}{\text{II}}\overset{\text{''}}{\rho} \overset{\text{''}}{\text{Cl}}$ Chlorisatinase L. Chlorisatine E.

Acide chloroporrindénique. . . . $\text{II}\overset{\text{''}}{\rho} \overset{\text{''}}{\text{Cl}} + \overset{\text{''}}{\text{Cl}}$ Acide chlorisatinésique L. Acide bichlorisatique E.

Hypochlorite fulvindéneux. . . . $\overset{\text{''}}{\Phi} \overset{\text{''}}{\text{Cl}}$ Chlorisatinèse L. bichlorisatine E.

5^o RADICAUX AVEC MOINS DE CARBONE.Anilindène, $C^{14} H^{12} N^2 = A_v$.Acide anilindénique. . . . $\overset{\cdot\cdot}{A}_v$ Acide anthranilique (Fritzsche.)Chrysidène, $C^{28} H^{20} N^4 = X_p$.Acide chrysidénique. . . . $\overset{\cdot\cdot}{X}_p$ Acide chrysanilique. (*Id.*)

MATIÈRES CRISTALLISÉES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX. SALICINE.— M. *Stenhouse* (1) a observé que lorsqu'on fait bouillir de la salicine avec de l'hyperoxyde plombique, elle éprouve une décomposition partielle aux dépens de l'excès d'oxygène de ce dernier, qu'il se forme du formiate plombique, et que l'oxyde plombique restant se combine avec la partie de la salicine non décomposée, pour former la combinaison connue de salicine et d'oxyde plombique; ces deux produits restent en dissolution dans la liqueur.

En soumettant la salicine à la distillation sèche, avec la moitié de son poids de chaux caustique, il a obtenu une huile pesante rougeâtre, dont l'odeur rappelait la créosote, et un peu d'eau. Cette huile devint incolore par une seconde distillation. Il l'a soumise ensuite à une nouvelle distillation, en recueillant séparément les premières portions, les dernières portions et celles qui passaient au milieu de l'opération, et les a séchées sur du chlorure calcique. Cette huile est incolore; sa pesanteur spécifique est 1,0212 (la température n'est pas indiquée), elle entre en ébullition à 122°, 25, son point d'ébullition monte jusqu'à 129°. L'acide sulfurique la dissout et prend une couleur rouge; à chaud, l'acide noircit et dégage de l'acide sulfureux. L'acide nitrique la décompose avec une grande énergie. Les alcalis sont sans action à froid; mais, à l'aide de la chaleur, ils la convertissent en une masse résineuse. Son analyse a donné :

Carbone. 73,59
Hydrogène. 7,72
Oxygène. 16,60

résultat parfaitement identique avec la composition de la créosote. Cependant elle diffère de cette dernière par sa pesanteur spécifique, son point d'ébullition et ses propriétés.

PHLORIZINE. — M. *Bouillier* (2) a remarqué que pour la préparation de la phlorizine on peut se servir avec le même avantage de l'écorce des troncs et des branches de pommier, de poirier et de sorbier des oiseaux (*cerasus avium*). Il recommande d'enlever par des lavages la terre

(1) L. and E. Phil. Mag., XIX, 39.

(2) Journal de Chimie méd., 2^e sér. VII, 520.

qui peut être attachée à l'écorce, et de faire bouillir la décoction successivement avec de nouvelles portions d'écorce, jusqu'à ce qu'elle soit saturée, et de filtrer la dissolution pendant qu'elle est bouillante; cette dernière dépose déjà, au bout de six heures, de la phlorizine presque incolore.

PIPÉRINE. — MM. *Varrentrapp* et *Will* (1) ont déterminé le nitrogène dans la pipérine d'après la nouvelle méthode; ils ont trouvé qu'elle en renferme environ 4,61 p. 100. En exposant la pipérine séchée à l'air, à un courant de gaz acide chlorhydrique sec, elle absorbait, sur 100 parties, 13,03 de gaz acide chlorhydrique; de là ils ont calculé son poids atomique et ont obtenu 5490. Cette combinaison avec l'acide chlorhydrique se dissout dans l'alcool, et donne une dissolution qui, mélangée avec du chlorure platinique, dépose par l'évaporation spontanée une masse orange cristallisée en forme de verrues. On lave ces cristaux avec de l'alcool dans lequel ils ne sont pas tout à fait insolubles, et l'on obtient une poudre jaune citron, qui contient du platine et dont les analyses ont fourni des résultats variables pour le platine, correspondant à un poids atomique plus élevé. Ils adoptent, pour cette raison, la formule qu'ils ont calculée de l'analyse de M. *Régnault*, $C^{34} H^{33} N^2 O^6$ (dont le poids atomique est 3615) et qu'ils croient plus exacte, quoiqu'elle suppose 0,3 p. 100 de nitrogène de plus qu'ils n'en ont obtenu par l'analyse; il règne donc une incertitude sur cette formule, surtout à cause de la formule qui résulte de la combinaison avec l'acide chlorhydrique. Voici le rapport d'atomes qui correspond à l'analyse de M. *Régnault*:

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	72,53	53	72,26
Hydrogène.	6,84	40	6,74
Nitrogène.	4,94	2	4,78
Oxygène.	13,89	6	16,52

$= C^{33} H^{40} N^2 O^6$, dont le poids atomique est 3702,3.

En attendant, leurs expériences prouvent que la pipérine appartient à la classe des bases végétales salifiables, quoiqu'elle en soit une des plus faibles. Ces faits méritent d'être mieux étudiés.

HESPÉRIDINE. — M. *Jonas* (2) a observé que les oranges vertes, et loin de leur maturité, qu'on fait macérer pendant plusieurs mois dans du petit vin nouveau, auquel on ajoute un peu d'alcool, se recouvrent au bout de ce temps d'une efflorescence de cristaux d'hespéridine, qu'on peut détacher en les secouant, et qui ressemblent ensuite à de la magnésie blanche. Leur dissolution dans l'eau bouillante les dépose en aiguilles cristallines par le refroidissement.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 284.

(2) Archiv. der Pharm., xxvii, 186.

L'hespéridine obtenue par ce procédé est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais elle se dissout dans l'acide acétique bouillant, en lui donnant une couleur vert-jaunâtre. L'alcool précipite de cette dissolution une combinaison d'hespéridine avec l'acide, qui se réunit en petits cristaux analogues à des verrues, insolubles dans l'eau et d'une saveur amère. Leur dissolution dans l'eau ne possède plus la propriété de cristalliser, elle se réduit par l'évaporation en une masse gommeuse. Elle est soluble dans les alcalis fixes et dans l'ammoniaque; la dissolution est jaune-verdâtre, et produit avec les acides un précipité jaune, qui semble être le produit d'une métamorphose. En la dissolvant dans la potasse ou dans la soude jusqu'à saturation, elle produit un liquide orange foncé, qui donne un précipité rouge brique quand on l'étend d'eau. Ces circonstances paraissent indiquer une métamorphose de l'hespéridine qu'il faudrait étudier avec plus de soin. La couleur jaune de l'épiderme de l'orange est peut-être une conséquence de la métamorphose de cette substance à l'état d'une matière colorante jaune.

Il paraît du reste qu'on confond, sous le nom d'hespéridine, deux substances qui ne sont pas identiques. Les données de M. *Jonas* s'accordent avec celles de M. *Widmann*; mais l'hespéridine décrite par M. *Lebreton*, qui l'a découverte, est si peu soluble dans l'eau bouillante, qu'il en faut 600 parties pour la dissoudre, tandis que l'hespéridine de M. *Widmann* se dissout dans 10 parties d'eau bouillante.

CARYOPHYLLINE. — M. *Mylius* (1) a examiné l'espèce de caryophylline qui se dépose dans la tinctura caryophyllorum. On sait que l'essence de girofle dépose quelquefois, quand elle a été conservée pendant longtemps, une matière cristallisée, dont on ne connaît pas encore le rapport qu'elle peut avoir avec la matière cristallisée que M. *Bonastre* a appelée engénine. M. *Mylius* a étudié les propriétés de la matière cristallisée qui se dépose dans la teinture, pour qu'on puisse comparer les cristaux obtenus par des voies différentes. Dans ce but, il a lavé les cristaux de la teinture avec de l'alcool froid, et les a soumis à plusieurs cristallisations successives dans l'alcool bouillant.

Les cristaux qu'on obtient par ce traitement sont incolores, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool étendu, bien solubles dans l'alcool bouillant, et fort solubles dans l'éther. Ils sont inaltérables par les alcalis et les acides étendus. L'acide nitrique concentré est sans action. L'acide sulfurique concentré leur donne une couleur jaune, qui passe successivement au rouge de sang, au carmin et au brun, et dégage de l'acide sulfureux. Si l'on évite toute élévation de température, on peut réobtenir la caryophylline incolore en étendant d'eau. A 280° elle commence faiblement à se volatiliser et à sublimer sans se colorer ni fondre. A 520° elle s'affaisse; mais elle n'est pas encore fluide à

(1) Journ. für pr. Chemie, xxii, 105.

530°. Elle fond à une température supérieure ; et, quand elle est fondue, elle se solidifie en masse cristalline par le refroidissement subit. Quand on la chauffe à une température encore plus élevée, elle s'altère, et elle se solidifie par le refroidissement en une masse transparente qui se fendille. Elle se fendille d'autant plus que la température a été plus élevée ; mais elle a éprouvé une modification, car elle est devenue très-soluble dans l'alcool étendu, et elle contient une substance qui possède une saveur amère et astringente. Quand on la chauffe à 280 ou 290° dans un vase plat ou dans une capsule, elle sublime entièrement sans se colorer ni fondre. M. *Mylius* l'a analysée par la combustion, et a confirmé la formule de M. *Dumas* $C^{20} H^{32} O^2$. Cette substance est par conséquent un oxyde de l'huile indifférente $C^{20} H^{32}$ contenue dans l'essence de girofle.

M. *Mylius* ajoute que j'ai commis une erreur dans mes *Éléments de Chimie*, VII, 625 (Éd. Allem.), en attribuant les données de M. *Dumas* sur la caryophylline à la substance qui se dépose dans l'essence, tandis qu'il fallait les attribuer à la substance qui se dépose dans la teinture et qui est celle qui avait servi à M. *Dumas* dans ses expériences.

ANÉMONINE ET ACIDE ANÉMONIQUE.— J'ai mentionné, dans le Rapport 1840, p. 178 et 217, que M. *Læwig* avait analysé l'anémone et l'acide anémone, qui résulte de la réaction des alcalis sur l'anémone.

M. *Fehling* (1) a publié, sur le même sujet, de nouvelles recherches qui prouvent que les données de M. *Læwig* sur ces deux corps sont inexactes.

Les expériences de M. *Fehling* ont montré qu'on ne peut pas compter l'anémone au nombre des huiles essentielles, et cela parce qu'elle n'est point volatile, quoiqu'on l'obtienne par la distillation avec l'eau. Elle est probablement un produit de métamorphose d'une matière volatile, car c'en demande beaucoup de temps pour se séparer de l'eau qui a distillé avec elle, et une fois qu'elle en est séparée, elle y est insoluble.

Elle se ramollit au-dessous de 130°, et commence à se décomposer en répandant des vapeurs d'eau qui ont une odeur forte et irritante ; elle laisse un résidu jaune solide. Elle éprouve une nouvelle décomposition à 500°, et laisse un résidu de charbon considérable. L'eau ne dissout que des traces d'anémone avec le concours de l'ébullition, l'alcool froid n'en dissout que très peu, mais l'alcool bouillant la dissout en abondance et la dépose par le refroidissement en cristaux aciculaires incolores. L'éther en dissout aussi un peu à l'aide de l'ébullition. Ces dissolutions n'exercent aucune réaction sur le papier de tournesol. Elle se combine avec les alcalis et les bases salifiables. L'anémone peut neutraliser complètement les alcalis, mais elle éprouve une modification ; la dissolution est jaune et la nouvelle combinaison est incristallisable. Les acides

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 278.

précipitent de cette dissolution un corps jaune, soluble dans l'eau, et qui prend l'aspect de la gomme en séchant. Si l'on fait bouillir l'anémone avec de l'oxyde plombique et de l'eau, ils forment une combinaison qui cristallise par le refroidissement. Cette combinaison renferme un peu d'anémone libre qu'on enlève par des lavages à l'alcool, qui ne dissout pas le sel plombique.

Soumise à l'analyse, elle a donné

	Anémone,			Combin. plombique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	62,879	15	62,952	36,127	15	55,62
Hydrogène. . .	4,169	12	4,111	2,677	12	2,52
Oxygène. . . .	52,952	6	52,957	18,629	6	18,70
				Pb 42,567	1	43,56

= C¹⁵ H¹² O⁶; son poids atomique est 1825,446. Lorsqu'on précipite la dissolution de ce sel plombique dans l'eau par de l'alcool, on obtient une autre combinaison plombique qui contient 2 atomes d'oxyde plombique.

Le corps jaune, soluble dans l'eau, que les alcalis produisent par leur réaction sur l'anémone, l'acide anémone de M. *Læwig*, résulte, d'après ce dernier, de l'addition des éléments de 1 atome d'eau à 1 atome d'anémone. M. *Fehling* l'a préparé, d'après les indications de M. *Læwig*, en dissolvant l'anémone dans de l'eau de baryte, précipitant la baryte libre par de l'acide carbonique, et l'acide anémone par de l'acétate plombique qui produit un précipité jaune-pâle.

L'analyse de ce précipité a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	27,01	9	27,13
Hydrogène.	2,9	8	1,97
Oxygène.	16,03	4	16,03
Oxyde plombique. .	54,75	1	55,06

= Pb + C⁹ H⁸ O⁴. Le carbonate barytique, précipité par l'acide carbonique, était jaune. On l'a dissous dans de l'acide acétique, on a précipité la baryte par la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire, on a filtré et évaporé la dissolution qui a déposé un corps jaune cristallisé, qui se forme en petite quantité simultanément avec l'acide anémone par la réaction de la baryte sur l'anémone.

L'acide anémone, décrit depuis fort long-temps par M. *Schwartz*, qui s'obtient dans la préparation de l'anémone et qui ne cristallise pas, a été analysé par M. *Fehling*.

Il l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	59,55	30	59,47
Hydrogène. . .	4,51	26	4,21
Oxygène. . . .	36,14	14	36,32

Cet acide peut donc être produit par 2 atomes d'anémone qui se combinent avec 1 atome d'oxygène et 1 atome d'eau = $C^{30} H^{24} O^{13} + \dot{H}$.

MATIÈRE CRISTALLISÉE DANS LE PARIS QUADRIFOLIA. — *M. Walz* (1) a extrait de paris quadrifolia, et surtout de la feuille, une matière cristallisée particulière, qui a assez de ressemblance avec la smilacine. Pour l'obtenir, on précipite le jus exprimé par de l'ammoniaque, et l'on traite le précipité par l'éther. On dissout le résidu dans de l'alcool bouillant en ajoutant du noir animal; on filtre et on évapore la dissolution jusqu'à la cristallisation. On en retire une nouvelle portion en exprimant le résidu.

Cette matière cristallise en écailles blanches satinées ou en longues aiguilles; au premier moment, elle n'a pas de saveur, mais bientôt après elle devient piquante sans être amère. Elle est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout une plus grande quantité qu'elle dépose, par le refroidissement, en petites paillettes chatoyantes. Elle est assez soluble dans l'alcool, même quand il est étendu; l'eau la précipite de cette dissolution à l'état cristallin. La dissolution a une saveur très-mordicante: elle est peu soluble dans l'éther. Les dissolutions dans l'alcool et dans l'eau chaude écument fortement. Elle est parfaitement neutre. Il paraît qu'elle n'éprouve aucune modification sous l'influence des réactifs ordinaires.

La méthode d'extraction qui en fournit le plus est la suivante: on réduit la plante sèche en poudre grossière qu'on traite par de l'eau mélangée avec 1 p. 100 d'acide acétique sous la presse hydraulique; on exprime ensuite fortement le résidu et on le lave avec de l'alcool de 0,85 D, tant que la liqueur de lavage a une saveur mordicante. On sépare la moitié de l'alcool par la distillation; on mélange le reste avec $\frac{1}{4}$ d'eau et on le fait digérer avec du noir animal jusqu'à ce que la liqueur ait une couleur faiblement jaunâtre; alors on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition; on la filtre immédiatement et elle dépose peu à peu, par le refroidissement, la matière cristalline en question. On sépare l'eau-mère par le filtre, et on en obtient une nouvelle portion par l'évaporation de l'alcool; mais elle n'est pas blanche, et on doit la laver avec de l'éther pour enlever la chlorophylle. On redissout ensuite le tout dans de l'alcool concentré, et on fait cristalliser.

(1) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 690.

THÉOBROMINE.—M. *Woskresenski* (1) a découvert dans les graines de cacao un nouveau corps cristallisé qu'il a appelé *théobromine*. Pour le préparer, on épuise les graines de cacao, telles qu'elles se trouvent dans le commerce, en les traitant par de l'eau au bain-marie; on filtre la dissolution, on la précipite par l'acétate plombique, on filtre de nouveau, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur pour enlever l'oxyde plombique dissous; enfin on l'évapore à siccité; on obtient ainsi un résidu blanc qu'on dissout dans l'alcool bouillant jusqu'à saturation, et la dissolution dépose, par le refroidissement, une poudre blanche cristalline, qui a une faible teinte rouge, qu'on fait disparaître par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Après cette opération, elle est passablement blanche et pure. Elle ne perd que 0,81 p. 100 d'eau quand on la chauffe à 100°, et après cela on peut la chauffer jusqu'à 230° sans qu'elle en soit altérée; mais à cette température elle devient brune, et à une température plus élevée encore elle donne un sublimé cristallin, et laisse un résidu de charbon. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu davantage et devient opaline par le refroidissement. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est moins soluble dans l'éther que dans l'eau. Elle ne forme pas de combinaisons avec les acides ni avec les bases. Elle se combine cependant avec l'acide tannique, qui la dissout quand elle est en excès. Cette combinaison est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Une dissolution alcoolique de théobromine produit, avec le chlorure mercurique, un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	46,703	9	46,456
Hydrogène. . .	4,513	10	4,211
Nitrogène. . .	33,381	6	33,853
Oxygène. . . .	13,399	2	13,300

$= C^9 H^4 N^4 O^2 + N H^3$; son poids atomique est 1481,43. La combinaison avec l'acide tannique et le précipité avec le chlorure mercurique semblent indiquer que cette substance est une base végétale salifiable, quoique M. *Woskresensky* prétende qu'elle ne se combine pas avec les acides; aussi est-il probable qu'après une étude plus approfondie on la comptera au nombre des bases végétales, ainsi qu'on l'a fait pour la théine.

MATIÈRE CRISTALLISÉE DANS LACTUCA SATIVA.—M. *Pagenstecher* (2) a remarqué que l'extrait alcoolique de lactuca sativa sèche dépose, après un certain temps, des cristaux de salpêtre, tandis que l'extrait lui-même

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiii, 394.

(2) Buchner's Repert., xxiv, 348.

devient plus liquide par la déliquescence. On a fait passer l'extrait au travers d'une toile pour séparer les cristaux, puis on l'a évaporé à siccité au bain-marie, pour le reprendre ensuite par de l'alcool à 95 p. 100 qui sépare une partie soluble d'une autre partie insoluble brun-noirâtre. L'alcool prend une couleur brun-clair, qu'on peut faire disparaître par du charbon animal, et laisse, par l'évaporation spontanée, un résidu mou et cristallin qui a une saveur amère, mais pas désagréable. Il a une couleur brune qu'on peut enlever par des lavages avec de petites quantités d'alcool, dans lequel il n'est point insoluble; il finit par devenir blanc. Il est neutre et ne produit de combinaisons salines ni avec les acides, ni avec les bases. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool et insoluble dans l'éther et les essences. L'acide sulfurique et l'acide nitrique le détruisent. Cette substance diffère de la lactucine en ce que cette dernière a une couleur jaune et qu'elle est très-soluble dans l'éther.

SYRINGINE. — M. *Bernays* (1) a découvert une matière cristallisée particulière dans la feuille, le bourgeon et l'écorce du lilas (*syringa vulgaris*); il l'a appelée *syringine*. Pour la préparer, on fait bouillir l'écorce à deux reprises différentes avec de l'eau; on précipite la décoction filtrée par de l'eau de Goulard; on filtre de nouveau; on traite la liqueur par de l'hydrogène sulfuré; on filtre, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on précipite le sirop par de l'alcool à 90 p. 100 pour séparer la gomme et d'autres matières étrangères. On décante la dissolution alcoolique, on éloigne l'alcool par la distillation, et l'on évapore le liquide qui reste jusqu'à consistance sirupeuse. Abandonné à lui-même, il se transforme, au bout de vingt-quatre heures, en une bouillie d'aiguilles cristallines brillantes qu'on recueille sur une toile, et qu'on délivre de l'eau-mère en les lavant avec un peu d'eau froide, après quoi on les sèche. Trois livres d'écorce ont fourni 2 gros de syringine.

La syringine présente des cristaux prismatiques blancs et brillants qui sont en général disposés en rosace autour d'un prisme central. Elle a une saveur faible qui augmente plus tard; sa saveur est douceâtre, nauséabonde, un peu amère et mordicante. La distillation sèche la détruit; elle brûle sur une feuille de platine sans laisser de résidu. Elle se dissout dans 8 à 10 parties d'eau et dans la même proportion d'alcool; l'éther ne la dissout pas. La réaction la plus caractéristique qu'elle présente est de se dissoudre dans l'acide sulfurique en lui donnant une couleur qui est jaune-verdâtre au premier moment, et qui passe ensuite à un très-beau bleu-violacé. Quand on étend la dissolution avec de l'eau, la couleur devient rouge-améthyste. En saturant l'acide, il ne se forme point de précipité, mais la couleur disparaît. Elle paraît appartenir à la même classe de corps que la salicine et la phlorizine.

(1) *Buchner's Repert.*, xxiv, 348.

CRATÉGINE. — M. *Leroy* (1) a extrait de la même manière une matière cristallisable de l'écorce de *cratægus oxyacantha*. Il n'a fait connaître aucun détail sur ses propriétés, et s'est borné à l'appeler *cratégine*. Quand on emploie de l'écorce fraîche et qu'on précipite l'extrait par de l'hydrate calcique au lieu d'eau de Goulard, on obtient une autre matière qui forme des verrues composées de grains cristallins, et qui ne paraissent pas être la même substance qu'on retire de la vieille écorce en se servant d'eau de Goulard.

RHAMNINE. — M. *Fleury* (2) a découvert dans la baie de *rhamnus cathartica* une nouvelle matière cristallisable qu'il a appelée *rhamnine*. On exprime le jus des baies avant leur maturité lorsqu'elles sont encore vertes, et l'on fait bouillir le résidu exprimé à plusieurs reprises dans de l'eau tant que la décoction dépose une matière cristalline. Les cristaux qui se déposent, par le refroidissement, de la décoction filtrée, paraissent former une masse considérable; mais la cristallisation, qui présente l'aspect d'un chou-fleur, se réduit à un volume très minime quand on décante et qu'on exprime l'eau-mère. On lave les cristaux avec de l'eau froide, puis avec de l'alcool froid, et on les dissout dans l'alcool bouillant auquel on ajoute du charbon animal, si on le juge convenable; on filtre la dissolution bouillante qui dépose, par le refroidissement, la rhamnine cristallisée.

Le jus de la baie en renferme aussi une petite quantité. Le plus souvent elle n'est pas cristallisée d'une manière bien définie; elle forme ordinairement des masses analogues au chou-fleur, et rarement des aiguilles microscopiques; elle a une couleur jaune-pâle, et une faible saveur qui a de l'analogie avec celle de la pâte de farine. Elle est peu soluble dans l'eau froide; dans l'eau bouillante elle gonfle et forme une masse volumineuse dont on peut exprimer l'eau. Elle se dissout très-peu dans l'alcool froid, et forme une masse gonflée analogue par le refroidissement de la dissolution alcoolique bouillante et saturée; on peut aussi en exprimer l'alcool et il reste ensuite une masse très-peu volumineuse. Elle est insoluble dans l'éther. Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent en prenant une belle couleur jaune safran. Quand cette dissolution est saturée, elle a une saveur douce bien prononcée; par l'évaporation elle ne laisse pas de résidu cristallin, mais elle devient brune; elle n'attire pas sensiblement l'humidité de l'air. Les acides précipitent la rhamnine inaltérée de sa dissolution dans les alcalis caustiques.

La rhamnine se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide chlorhydrique, en leur donnant une couleur jaune-safran, mais l'eau la reprécipite de ces dissolutions en les décolorant. L'acide nitrique la dissout; la dissolution devient brune quand on la chauffe, puis la couleur

(1) Jour. de Chimie médic., VII, 3.

(2) Journ. de Pharm., XXVI, 666.

disparaît presque complètement et il lui reste enfin une couleur jaune. Après l'évaporation il reste une masse jaune cristallisée, qui se dissout dans l'eau presque entièrement, et laisse une poudre jaune amère, qui pourrait être de l'acide nitropicrique.

Quand on concentre assez fortement la dissolution dans l'eau et qu'on ajoute une petite quantité d'eau froide, elle dépose une abondance de petits cristaux jaunes, tandis que le liquide contient principalement de l'oxyde oxalique dissous.

Ces cristaux sont de petits prismes d'un beau jaune, qui sont groupés en forme de feuilles de fougère; ils sont très-peu solubles dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau bouillante; cette dissolution ne donne pas de précipités avec les sels terreux ni avec les sels métalliques. Ils sont très-solubles dans l'alcool. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique les dissolvent en détruisant leur couleur, mais ils reproduisent des cristaux incolores de la forme primitive. Leur dissolution dans l'ammoniaque donne par l'évaporation spontanée des aiguilles jaunes d'or noyées dans une masse orange incristallisable.

RUMICINE. — M. *Riegel* (1) a découvert dans la racine de *rumex obtusifolius* L. (*radix lapathi*) une matière cristallisable particulière, qu'il a appelée *rumicine*. Pour la préparer on traite la racine pulvérisée par de l'éther dans l'appareil de déplacement de Robiquet. On réduit la dissolution étherée par la distillation, et elle dépose par le refroidissement une masse jaune-brunâtre grenue et cristalline qu'on jette sur un filtre, qu'on exprime, qu'on sèche et qu'on reprend par de l'alcool bouillant à 75 p. 0/0, qui dépose par le refroidissement la rumicine en petits cristaux d'un beau jaune, qu'on fait cristalliser encore une couple de fois de la même manière.

La rumicine est une poudre grenue d'un beau jaune-vif tirant légèrement sur le rouge, elle a une saveur amère faible et une odeur particulière et irritante. Quand on la chauffe elle fond facilement et donne des vapeurs jaunes qui déposent de la rumicine inaltérée sur un corps froid; puis viennent des vapeurs blanches qui ont une odeur différente, mais non ammoniacale, et il reste un charbon poreux qui finit par brûler sans laisser de résidu. Elle se dissout environ dans 500 parties d'eau froide et dans 500 parties d'eau bouillante, et donne une dissolution jaune. Elle exige 400 parties d'alcool à 75 p. 0/0 pour se dissoudre; l'alcool bouillant en dissout un peu plus. 400 parties d'alcool anhydre dissolvent 1 partie de rumicine. Elle est également peu soluble dans l'éther, et se dissout en petite quantité dans le sulfide hydrique, et dans les huiles grasses et volatiles.

La rumicine se combine avec les alcalis et même avec les bases végé-

(1) *Parm. centr. Blatt.*, 1841, 697.

tales et produit des composés d'un beau rouge-pourpre foncé, d'où les acides la séparent de nouveau avec sa couleur jaune ; elle constitue sous ce rapport un des réactifs les plus sensibles pour découvrir les alcalis. Ces dissolutions conservent leur couleur rouge, même quand elles sont très-étendues d'eau ; 1 grain de rumicine, dissous dans 5000 parties d'eau, donne une liqueur d'un beau rouge-pâle par l'addition d'un alcali ; la même quantité de rumicine dissoute dans 50000 parties d'eau, ne produit qu'une coloration jaunâtre. La dissolution de la combinaison de la rumicine avec l'ammoniaque donne des précipités jaune-rougeâtre avec les sels plombique, calcique et barytique, et un précipité amarante avec l'alun. Quand on la fait bouillir dans de l'eau de chaux, on obtient une dissolution d'un beau rouge, qui dépose par le refroidissement la combinaison de chaux et de rumicine en se décolorant. Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique et lui donne une couleur violette ; l'acide nitrique la dissout à chaud et la dépose de nouveau quand on ajoute de l'eau. La racine donne 2,11 p. 0/0 de rumicine.

MATIÈRES VÉGÉTALES NON CRISTALLISÉES. MONÉSINE. — MM. *Payen* et *O'Henry* (1) ont extrait d'une écorce qu'on rencontre dans le commerce de drogueries, sous le nom de cortex monesiæ, et qui provient d'un arbre très grand et jusqu'à présent inconnu, une matière particulière qu'ils ont appelée *monésique*, et qui a quelque rapport avec la sénéguine et la saponine. On épuise l'écorce avec de l'alcool chaud, on mélange les dissolutions avec de l'hydrate calcique, on filtre, on distille l'alcool, on concentre le résidu jusqu'à consistance d'extrait, on le redissout dans l'eau pour le traiter par du charbon animal, après cela on filtre et on évapore à siccité ; il reste une masse transparente à peine jaunâtre qui se laisse réduire avec facilité en une poudre blanche. Elle est inodore ; sa saveur est amère au premier instant, puis mordicante. Elle est très-soluble dans l'eau et l'alcool étendu, et peu soluble dans l'alcool anhydre et l'éther. Sa dissolution écume très-fortement quand on l'agite.

ALOËS, SES PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES PAR L'ACIDE NITRIQUE. — M. *Schunk* (2) a étudié, sous la direction de M. *Liebig*, les produits de métamorphoses de l'aloès par l'acide nitrique, pour faire suite aux expériences de M. *Boutin* sur la matière colorante que ce dernier a extraite de l'aloès (Rapp. 1841, p. 185.). M. *Schunk* a trouvé que l'aloès donne naissance au moins à quatre acides différents, dont celui mentionné par M. *Boutin* fait partie. Ce que l'on a appelé résine d'aloès ne paraît être autre chose qu'un mélange d'aloès un peu modifié avec les premiers produits de la métamorphose, et qui se produit quand on emploie trop peu d'acide nitrique pour décomposer l'aloès.

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 352.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 1.

On peut diviser les phénomènes de métamorphoses de l'aloès en deux périodes distinctes qui produisent chacune des acides différents. La première période fournit deux acides que M. Schunk appelle *acide aloétique* et *acide aloérétinique*. Il désigne ceux de la seconde période par *acide chrysolépique*, de λέπος, écaille; et *acide chrysammiqne*, de ἄμμος, sable, d'après sa forme d'agrégation, et χρύσος, or, qui indique leur couleur.

ACIDE ALOÉTIQUE ET ACIDE ALOÉRÉTIQUE. — Une partie d'aloès socotrina ou hepathica en se dissolvant dans 8 parties d'acide nitrique concentré qu'on chauffe modérément, produit une dissolution tantôt brune, tantôt verte; au bout de quelques instants il s'opère un dégagement de gaz dans la liqueur, et l'on doit retirer le vase du bain de sable, car la liqueur ne tarde pas à entrer d'elle-même en ébullition, et elle dégage une telle abondance de gaz oxyde nitrique, qu'elle déborde si le vase n'est pas assez spacieux. Quand cette réaction violente s'est calmée, on continue l'évaporation sur le bain de sable; il se dégage toujours de l'oxyde nitrique, et l'on s'arrête quand on aperçoit des flocons jaunes qui se déposent. On ajoute alors de l'eau qui précipite une plus grande quantité de ces flocons qu'on jette sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage qui s'écoule du filtre soit d'un beau rouge-pourpre foncé. La liqueur acide séparée par le filtre renferme, outre de l'acide oxalique, une faible quantité de ces deux acides jaunes.

On dissout le précipité dans une dissolution de carbonate potassique, opération qui répand ordinairement une odeur d'essence d'amandes amères ou d'essence de la reine des prés; et il reste un sel potassique rouge d'acide chrysammiqne qui ne se dissout pas, qui est presque insoluble dans l'eau, et qu'on sépare par le filtre de la dissolution rouge de sang ou rouge-brun. On précipite la dissolution par du chlorure barytique qui produit de l'aloérétinate barytique rouge-brun qu'on recueille sur un filtre, où on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore.

On sursature ensuite par de l'acide nitrique la liqueur qui a été traitée par le chlorure barytique, et l'on obtient l'acide aloétique sous forme d'un précipité jaune pulvérulent, insoluble, qui ne présente pas trace de cristallisation. Les sels de cet acide sont en général assez solubles; le *sel potassique* dépose par l'évaporation spontanée de longues aiguilles brillantes d'un rouge rubis.

L'acide aloérétinique s'obtient en décomposant le sel barytique précipité par l'acide nitrique. Cet acide donne avec les terres et les oxydes métalliques des précipités insolubles rouge-brun. Les combinaisons avec les alcalis ne cristallisent pas, et laissent après l'évaporation des masses rouge-brun épaisses et gélatineuses. On ne connaît pas d'autres détails sur ces acides.

ACIDE CHRYSOLÉPIQUE ET ACIDE CHRYSAMMIQUE. — Les acides qui
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

appartiennent à la seconde période de métamorphose exigent pour leur formation et plus de temps et plus d'acide nitrique. Le commencement de l'opération est le même que pour le précédent; mais lorsque la réaction tumultueuse s'est calmée, on verse la liqueur dans une cornue, et l'on distille l'acide nitrique presque jusqu'à siccité; on ajoute ensuite successivement 3 à 4 parties d'acide nitrique en continuant la distillation pendant plusieurs jours, parce que la réaction de l'acide nitrique est considérablement ralentie. Enfin, après avoir éloigné la plus grande partie de l'acide par la distillation, on ajoute de l'eau sur le résidu acide, tant qu'il se produit un précipité, et l'on filtre. L'acide chrysammique reste sur le filtre, et l'acide chrysolépique se dissout dans l'acide nitrique et traverse le filtre avec l'acide oxalique nouvellement formé.

On évapore la liqueur acide et la première eau de lavage jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment concentrée pour cristalliser par le refroidissement. Les cristaux qui se déposent sont de l'acide oxalique mélangé avec des écailles jaunes d'acide chrysolépique. On sépare ces dernières par des lavages à l'eau froide qui dissout l'acide oxalique, et l'on continue ces lavages jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus les sels calciques, et qu'elle soit d'une couleur jaune-brunâtre; l'acide oxalique est alors entièrement enlevé.

L'acide présente après ce traitement des écailles irrégulières d'un jaune d'or et très-brillantes. Si la réaction de l'acide nitrique n'a pas été entièrement achevée, il renferme de l'acide aloétique qu'on aperçoit à l'aide du microscope sous forme de petites masses pulvérulentes amorphes; dans le cas contraire l'acide chrysolépique est pur. Pour séparer l'acide aloétique on dissout les écailles dans du carbonate potassique, et l'on évapore. Le chrysolébate potassique se dépose le premier sous forme de croûtes cristallines, et plus tard ils cristallisent tous deux ensemble, mais l'aloétate potassique se dépose en petits flocons très-légers qu'on peut entraîner par des lavages, et il reste le chrysolébate qu'on soumet à une nouvelle cristallisation dans l'eau. Cela posé, on le dissout dans l'eau bouillante, et l'on mélange la dissolution bouillante avec la quantité d'acide nitrique nécessaire pour saturer la potasse; l'acide chrysolépique cristallise par le refroidissement en forme d'écailles qui est sa forme ordinaire.

Cet acide présente la bizarrerie d'être isomère avec l'acide nitro-picroïque (p. 255), auquel il ressemble un peu par l'aspect extérieur; cependant il en diffère par sa couleur qui est plus foncée, par son plus grand éclat, et par l'absence de forme régulière. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier; mais il est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Sa dissolution est brun-jaunâtre foncé et a une saveur franchement amère. Sa couleur devient plus claire par l'addition d'un peu d'acide nitrique. Une dissolution d'acide chrysolépique pur,

saturée à l'aide de l'ébullition, dépose l'acide par le refroidissement à l'état pulvérulent sans trace d'écaillés cristallines; mais une petite quantité d'acide nitrique ajouté à la liqueur avant le refroidissement rend au dépôt sa texture écaillée. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide nitrique et les autres acides minéraux.

Quand on le chauffe il fond en produisant un liquide jaune-brun, et prend une texture cristalline en se solidifiant par le refroidissement. A une température supérieure il dégage une vapeur jaune étouffante et très-irritante, qui laisse un goût amer dans la gorge, et un liquide qui se dépose sur les parties moins chaudes, où il ne tarde pas à cristalliser. Quand on élève davantage la température, il entre en ébullition, et bientôt après il explosionne avec production de lumière en répandant une odeur d'acide nitreux et d'essence d'amandes amères, et laisse un faible résidu du charbon. Le gaz chlore est sans action sur cet acide, l'acide sulfurique le dissout sans l'altérer. Lorsqu'on fait bouillir son sel potassique avec de l'hydrate potassique, il se décompose en dégageant de l'ammoniaque.

Il a la même formule et la même capacité de saturation que l'acide nitro-picrique; il est par conséquent inutile de reproduire les résultats analytiques de M. Schunck.

Les chrysoléates ressemblent aux nitropicrates, tant sous le rapport de la couleur que par leur propriété de détoner fortement, mais ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau que ces derniers, et produisent par cette raison des cristaux bien mieux définis.

Le sel potassique cristallise par l'évaporation d'une dissolution étendue en longues aiguilles, et par le refroidissement d'une dissolution concentrée en petites lames. Sa dissolution est brun-foncé; les cristaux sont jaune-brunâtre par réfraction, et ont un éclat métallique d'un beau violet par réflexion.

Le sel sodique cristallise en longues aiguilles cannelées et très-pointues, qui réfléchissent souvent une lumière verte.

Le sel ammonique (acide) cristallise en petites aiguilles brun-foncé.

Le sel barytique est très-soluble, et cristallise en prismes courts jaune-foncé.

Le sel plombique présente plusieurs degrés de saturation. Quand on mélange une dissolution bouillante de sel potassique avec un excès d'une dissolution bouillante d'acétate plombique, on obtient un faible précipité brun, et la liqueur qu'on filtre encore bouillante dépose des lames cristallines jaune-pâle douées d'un grand éclat, et qui sont composées de 1 atome de $\text{Pb}\bar{\text{A}}$, et de 2 atomes de chrysoléate plombique

basique $\text{Pb}^3 \text{X}^2$; formule dans laquelle X représente l'acide chrysolé-

pique anhydre. On peut extraire l'acétate plombique en faisant bouillir cette combinaison avec de l'eau, et il reste une poudre jaune qui la reproduit quand on la fait bouillir avec de l'acétate plombique.

La dissolution dans l'eau à laquelle on ajoute l'acide acétique dépose par l'évaporation des écailles cristallines brillantes, qui paraissent être le sel plombique neutre; elles sont trop solubles pour permettre de les séparer de l'acétate. Il paraît qu'on n'a pas essayé d'employer le nitrate plombique pour préparer ce sel. L'acide nitro-picrique ne produit pas avec l'acétate plombique un sel double semblable.

Le sel *argentique* produit par double décomposition dans des liqueurs chaudes cristallise par le refroidissement en petites aiguilles rouge-foncé, qui présentent par réflexion un chatoyement rouge et vert.

L'*acide chrysammiq*ue que nous avons abandonné plus haut, après l'avoir bien lavé avec de l'eau, doit être traité à la température de l'ébullition par une dissolution étendue de carbonate potassique; on obtient une dissolution brun-rougeâtre qui dépose par le refroidissement le chrysammate potassique sous forme d'une poudre d'un rouge foncé, presque insoluble dans l'eau froide; les sels potassiques des autres acides qui étaient mélangés avec lui restent dans la liqueur. Si la liqueur froide est rouge-pâle, on n'a pas besoin de laver le précipité; mais si elle est rouge foncé, il faut laver le sel jusqu'à ce que l'eau de lavage soit rouge-pâle, parce qu'alors on est sûr qu'il ne reste plus de sels étrangers mélangés au chrysammate potassique.

On dissout le sel dans l'eau bouillante pour le séparer des grains de sable et autres matières analogues que l'aloès pouvait contenir, et on filtre la dissolution bouillante qui dépose, par le refroidissement, de petites aiguilles ou écailles d'un vert foncé, qui réfléchissent également une lumière verte.

On obtient l'acide chrysammique au moyen de ce sel purifié, comme il vient d'être dit, en mélangeant sa dissolution bouillante dans l'eau avec de l'acide nitrique; l'acide en question se précipite sous forme d'une poudre jaune qu'on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage prenne une faible couleur rouge-pourpre.

Cet acide, après avoir été séché, est une poudre verte, qui paraît composée de paillettes chatoyantes quand on la met en suspension dans l'eau. Exposé à une température élevée il fond en dégagant des gaz et des vapeurs vertes, et enfin il explosionne fortement en produisant une flamme très-lumineuse et fuligineuse, et laissant un résidu de charbon. Cette décomposition est accompagnée d'une odeur d'acide cyanhydrique et d'acide nitreux. Il est peu soluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante; cependant celle-ci prend une couleur rouge-pourpre et une saveur amère. Il se dissout en plus grande proportion dans l'alcool et l'éther. L'acide nitrique et d'autres acides minéraux le dissolvent aussi.

Quand on l'expose à l'action du chlore gazeux pendant qu'il est en fusion, il dégage une abondance de gaz acide chlorhydrique, et déflagre bientôt après. Un excès d'hydrate potassique le décompose à l'aide de l'ébullition, en dégageant l'ammoniaque.

L'analyse de l'acide chrysammique et de son sel potassique a conduit aux résultats suivants :

	Acide.			Sel potassique.			
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	
Carbone. . . .	40,44	15	40,57	54,79	15	54,70	
Hydrogène . .	4,18	4	0,88	0,82	2	0,57	
Nitrogène . . .	12,48	4	12,55	10,79	4	10,72	
Oxygène. . . .	45,90	15	46,02	53,72	12	53,65	
				K	17,88	1	17,86

$= C^{15} H^2 O^2 \overset{\cdot\cdot}{N} + \overset{\cdot\cdot}{H} \overset{\cdot\cdot}{N}$, formule de l'acide dans laquelle $\overset{\cdot\cdot}{H}$ peut être

remplacé par $\overset{\cdot}{R}$.

L'analyse des sels plombique et barytique a confirmé l'exactitude de cette formule ; et l'analyse de M. *Pelouze* (Rapport 1841, p. 183), montre que cet acide est celui que M. *Boutin* a appelé acide polychromatique.

Cet acide, ainsi que le précédent, se forme par le concours des différents éléments de l'aloès, et il est probable qu'il en est de même des deux premiers acides ; l'acide chrysammique ne se convertit pas en acide chrysolépique, sous l'influence de l'acide nitrique.

Les chrysammates se distinguent par leur insolubilité. Il est rare de rencontrer des sels à base alcaline qui soient aussi peu solubles que ceux de l'acide chrysammique. Lorsqu'ils sont susceptibles de cristalliser, ils forment des aiguilles ou des paillettes microscopiques. Un autre caractère distinctif est leur éclat métallique vert-jaunâtre ; s'ils ne le possèdent pas naturellement, on peut le leur donner par le frottement. Ils explosent violemment quand on les chauffe.

Le sel potassique exige 1520 parties d'eau froide pour se dissoudre, mais il se dissout assez facilement dans l'eau bouillante. Si l'on refroidit brusquement cette dissolution, il se précipite sous forme d'une poudre rouge-carmin, qui, à l'aide du microscope, présente cependant des aiguilles brillantes qui renvoient une lumière jaune-d'or. Il a déjà été question de sa cristallisation.

Le sel sodique ressemble au précédent, tant sous le rapport de la solubilité que sous celui de l'aspect extérieur.

Le sel ammoniac présente une décomposition particulière sur laquelle nous reviendrons plus bas.

Le *sel barytique* est un précipité pulvérulent rouge-cinabre, complètement insoluble dans l'eau.

Le *sel calcique*, de même; mais il présente des traces de cristallisation.

Le *sel magnésique*, de même.

Le *sel zincique* cristallise en aiguilles d'un rouge foncé.

Le *sel cuivrique* se dissout dans l'eau bouillante en lui donnant une couleur rouge, et cristallise en aiguilles d'un rouge pourpre.

Le *sel plombique* est une poudre rouge-brique, qui devient jaune d'or par la trituration.

Le *sel argentique* est un précipité brun-foncé, un peu soluble dans l'eau bouillante; la dissolution est rouge-foncé.

L'ammoniaque, à l'aide de l'ébullition, modifie l'acide chrysammique de telle manière que ce dernier incorpore dans sa constitution les éléments de l'ammoniaque, et donne naissance à un nouveau corps électro-négatif qui se combine avec l'ammoniaque aussi bien qu'avec d'autres bases.

Quand on dissout l'acide chrysammique dans l'ammoniaque à l'aide de l'ébullition, on obtient une dissolution rouge-pourpre foncé, qui dépose par le refroidissement le sel ammoniac du nouvel acide en cristaux aciculaires d'un vert foncé. Si l'on ajoute de l'acide nitrique à la dissolution elle prend une couleur rouge pourpre claire, et dépose par le refroidissement le nouveau corps électro-négatif en lames noires douées de l'éclat du diamant. Ces dernières reproduisent de nouveau l'acide chrysammique sous l'influence de l'acide nitrique. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution dans l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'on ait chassé l'excès d'ammoniaque, et qu'on mêle la dissolution avec des sels terreux ou métalliques, on obtient des précipités qui ne ressemblent point aux chrysammates, et qui renferment le nouveau corps en combinaison avec une de ces bases. Le chrysammate argentique ne se dissout pas dans l'ammoniaque, mais celle-ci le convertit en sel argentique du nouvel acide.

Quand on le fait bouillir très-long-temps avec de l'acide nitrique très-concentré, il se transforme en un nouvel acide qui cristallise en paillettes jaune d'or et brillantes, dont le sel potassique est rouge-foncé, et insoluble tant dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Le sel sodique est un peu plus soluble et forme des aiguilles vert-jaunâtre.

L'acide chrysammique se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, et donne une dissolution d'un brun foncé sans qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Par le refroidissement il se dépose des lames cristallines gris-noirâtre, douées de l'éclat du diamant, qui augmentent quand on ajoute de l'eau. Ce corps est un nouvel acide qui donne avec la potasse un sel qui cristallise en aiguilles déliées, et dont l'acide nitrique sépare un acide tout différent de l'acide chrysammique.

PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE. INFLUENCE DE L'AIR SUR LA FERMENTATION DU VIN. — M. de Saussure (1) a communiqué quelques expériences sur l'influence de l'air sur la fermentation. On sait d'après des expériences de M. Gay Lussac, qu'un suc végétal sucré n'entre pas en fermentation quand il est privé du contact de l'air, que la quantité d'air nécessaire pour mettre la fermentation en train est très-petite, et qu'une fois la fermentation commencée elle continue sans interruption. Les expériences de M. de Saussure prouvent que le jus de raisin absorbe sous le pressoir la quantité d'air qui est nécessaire pour déterminer la fermentation. Il a essayé de déterminer à quel point la présence de l'air pouvait être nécessaire ou non pendant le cours de la fermentation; dans ce but il a exposé dans le vide du jus de raisin récemment exprimé, après y avoir ajouté un peu de ferment; en outre il en a mis dans un vase où l'air au-dessus de la liqueur en fermentation ne pouvait pas se renouveler, et dans un autre où l'air avait libre accès à la liqueur en fermentation; toutes ces expériences se faisaient à une température variant entre 15° et 30°. Les résultats auxquels ces expériences l'ont conduit sont, qu'il se forme la même quantité d'alcool et d'acide carbonique dans la liqueur qui fermente dans le vide et dans celle qui fermente dans un vase où l'air n'a pas libre accès, et que l'acide libre que le jus de raisin renferme dès l'origine n'augmente point, mais qu'il reste intact relativement à sa quantité. Quand l'air au contraire a un libre accès à la liqueur, cette dernière fermente aussi bien que dans le cas contraire, mais l'alcool est détruit par l'influence de l'air, de manière que la liqueur, après avoir fini de fermenter, ne renferme guère au delà du quart de la quantité d'alcool qu'elle renfermerait si l'on avait empêché le contact de l'air, et la liqueur privée d'alcool sature cinq fois plus de base qu'elle n'en saturait avant le commencement de la fermentation. Quant à l'influence de la température, variant entre 15° et 30°, elle n'a d'autre résultat que de ralentir la fermentation quand elle est voisine de 15°, et de l'accélérer quand elle est voisine de 30°, mais les produits sont exactement les mêmes, tant sous le rapport de la qualité que sous celui de la quantité, toutefois avec une légère différence dans l'alcool produit, qui tient à ce qu'à 30° il se vaporise une plus grande quantité d'alcool dans le gaz acide carbonique qui se dégage.

M. de Saussure ajoute qu'il est grand dommage que l'appareil pour la fermentation découvert par mademoiselle Gervais ait été si peu employé par suite du jugement qu'en a porté M. Gay-Lussac (Rapport 1823, p. 191, Éd. S.). La fermentation s'effectue dans cet appareil sans que l'air vienne en contact avec la liqueur qui fermente. Mademoiselle Gervais, à l'aide de cet appareil, obtenait 15 pour cent d'alcool de plus que les autres fabricants; mais elle avait injustement attribué la cause de

(1) Journ. für pr. Chem., xxiv, 47.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cet excès à ce qu'elle faisait passer le gaz acide carbonique qui se dégagait, par un tuyau, dans de l'eau où se déposait de l'alcool qu'elle recueillait en ajoutant cette eau à la masse fermentée avant de la soumettre à la distillation. M. *Gay Lussac* prouva par un calcul très-juste que la quantité d'alcool qui peut être entraînée de cette manière est si minime qu'il ne vaut pas la peine de la recueillir. Mais l'effet de l'appareil est bien différent. Il empêche que l'alcool, au moment de sa formation, ne soit transformé aux dépens de l'air en acide acétique, et il produit réellement le résultat que mademoiselle *Gervais* avait signalé.

Les expériences de M. *de Saussure* n'ont point confirmé le fait que M. *Doëbereiner* avait avancé, et qui consiste en ce que l'acide carbonique dont on sature une liqueur qui doit fermenter exerce la même influence sur cette liqueur que du ferment. Il a trouvé au contraire qu'il retarde la fermentation du jus de raisin de plusieurs mois.

M. *Quevenne* (1) a poursuivi ses recherches sur le ferment et sur la fermentation (Rapport 1839, p. 529, Éd. S.) Il a embrassé et défend l'opinion à la mode dans ce moment qui attribue la fermentation et la cause de la fermentation à l'action d'une végétation; et, relativement à la circonstance que la fermentation continue également bien au-dessus de $+ 50^{\circ}$ qu'au-dessous de cette température, mais qu'il ne se forme pas d'alcool, il observe qu'il se forme à sa place une autre matière qui est de la même nature que l'humine, mais qui est très-soluble dans l'eau. La contradiction que renferme cette observation prouve qu'il n'est pas à même de décider la question.

M. *Mitscherlich* (2) paraît aussi partager l'opinion que l'acte de la fermentation est plutôt le résultat d'une végétation qu'une précipitation continuelle d'une matière organique qui devient insoluble dans les liqueurs et qui prend la forme ordinaire des précipités non cristallins même inorganiques, de petites boules qui se groupent les unes à la suite des autres en forme d'une chaîne de perles (Comp., p. 22). Il a prouvé par l'expérience que les petites boules de ferment doivent être en contact immédiat avec la dissolution sucrée pour déterminer la fermentation, et que l'acide carbonique ne se dégage que de la surface des globules de ferment. Si l'on plonge dans une liqueur sucrée, à une température convenable pour la fermentation, un tube de verre ouvert à sa partie supérieure et fermé à sa partie inférieure par une feuille de papier bien attachée au bord, et qu'on introduise un peu de ferment dans ce tube après que le liquide y a pénétré, il n'y aura fermentation que dans l'intérieur de ce tube. L'alcool et l'acide carbonique s'échangent bien par endosmose à travers le papier contre le sucre de la liqueur en-

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 589.

(2) Monats Bericht der K. Pr. Ac. der Wiss., 1841, 392.

vironnante, mais il n'apparaît pas trace de fermentation dans cette dernière. Si l'on y introduit un ou deux globules de ferment, on voit distinctement que l'acide carbonique se dégage de la surface de ces globules. M. *Mitscherlich* cite ce phénomène comme une preuve de l'influence catalytique du ferment.

M. *H. Rose* (1) a essayé de prouver que le sucre de raisin est le seul corps susceptible de produire de l'alcool et de l'acide carbonique par la fermentation, et que le sucre de canne ne possède cette propriété qu'après avoir passé lui-même à l'état de sucre de raisin. M. *Rose* a exposé à la même température des quantités égales de sucre de raisin et de sucre de canne dissoutes dans deux quantités égales d'eau et y a ajouté une très-petite quantité de ferment bien lavé : dans cet état de choses, le sucre de raisin avait fini de fermenter avant que le sucre de canne eût commencé. Ce dernier exigeait six à neuf fois plus de ferment pour fermenter aussi complètement et aussi vite que le sucre de raisin. En mélangeant une dissolution de sucre de canne en fermentation avec une quantité d'alcool suffisante pour arrêter la fermentation, filtrant et évaporant, on obtient un sirop incristallisable, qui, suivant M. *Rose*, était le sucre de raisin que le sucre de canne avait produit sous l'influence de la fermentation. Si l'on ajoute à du sucre de canne le $\frac{1}{6}$ de son poids de bitartrate potassique pur et bien pulvérisé, il fermente aussi facilement que le sucre de raisin. M. *Rose* attribue cette transformation rapide de sucre de canne en sucre de raisin à l'influence catalytique de l'acide tartrique.

M. *Mitscherlich* (2) a remarqué à cette occasion que le sucre que produit le sucre de canne sous l'influence des acides minéraux et aussi des acides organiques est réellement du sucre de raisin, mais que le sucre engendré par l'action du ferment paraît être du sucre d'une espèce particulière. Il ne peut pas cristalliser et polarise la lumière beaucoup moins qu'une couche de sucre de raisin de la même épaisseur. Sa formation n'est pas due aux globules de ferment, mais à une matière soluble dans l'eau avec laquelle ils sont mélangés. La liqueur claire qu'on obtient en laissant égoutter le ferment sur un filtre possède la propriété de convertir le sucre de canne à l'état de ce sucre incristallisable, tandis que les globules de ferment bien lavés avec de l'eau sont entièrement dépourvus de cette propriété. Ceci explique pourquoi les globules de ferment, dans les expériences de M. *Rose*, ne déterminaient la fermentation du sucre de canne que si lentement ou presque pas. Si, au lieu de laver les globules de ferment, on y laisse cette matière, la fermentation du sucre de canne s'opère avec la même quantité de ferment tout aussi vite que celle du sucre de raisin.

(1) Pogg. Ann., LII, 293.

(2) Monats Bericht der K. Pr. Ac. der Wiss., 1840, 390.

M. *Mitscherlich* a trouvé que le sucre de canne fondu à 460°, qui est déliquescant et incristallisable, polarise moins la lumière que le sucre de canne inaltéré, et qu'il fermente par l'addition de ferment lavé. Toutefois il ne faut pas confondre ce sucre avec le caramel, qui est du sucre de canne véritable qui a été fondu avec l'addition d'une petite quantité d'eau à une température inférieure à 154°. Quoique ce dernier reste à l'état vitreux après le refroidissement, il est encore susceptible de cristalliser.

ACIDE DES VINS. — M. *Lüdersdorff* (1) a fait une comparaison intéressante entre les quantités d'acide libre que contiennent les différents vins, et a trouvé que leur valeur est en raison inverse de la quantité d'acide libre qu'ils contiennent. Cet acide est de l'acide tartrique et de l'acide acétique. Pour déterminer la quantité d'acide renfermée dans le vin, il employait de l'ammoniaque étendue, dont il connaissait la quantité d'ammoniaque qu'elle contenait, et il voyait combien il fallait de cette dissolution pour neutraliser l'acide dans les différents vins. Quant aux détails, qui sont du ressort de la technologie, je renvoie à l'original.

MÉLANGES D'ALCOOL ET D'EAU. — M. *Kopp* (2) a décrit quelques phénomènes remarquables que présentent certains mélanges d'alcool et d'eau. On peut distinguer ces mélanges en deux catégories, dont l'une comprend ceux dont la contraction diminue quand la température augmente, et dont l'autre comprend ceux dont la contraction augmente dans les mêmes circonstances. Le mélange, formé de 90 volumes d'alcool et de 10 volumes d'eau, présente le volume suivant, d'après les températures auxquelles il est exposé :

—	1°	=	98,54
+	15° $\frac{1}{2}$. . .		98,45
	27°		98,50
	58°		98,54

Un mélange formé de 10 volumes d'alcool et 90 volumes d'eau prend les volumes suivants :

à —	1°	=	99,57
	+ 15° $\frac{1}{2}$. . .		99,50
	27°		99,25
	58°		99,21

Entre ces deux proportions il doit exister un mélange qui éprouve le même changement de volume à toutes les températures. Ce mélange est composé de 16,5 d'alcool et de 83,5 d'eau; ce qui équivaut à 1 atome d'alcool (= C² H⁶ O) et 26 atomes d'eau.

(1) Journ. für pr. Chem., xxiv, 482.

(2) Pogg. Ann., LIII, 356. Extrait du Mémoire de M. *Kopp* : Ueber die modification der Mittleren Eigenschaften, etc., etc.

Les mélanges qui contiennent plus de $16 \frac{1}{2}$ pour cent d'alcool se dilatent plus par la chaleur qu'ils ne le devraient d'après le calcul des éléments, et les mélanges qui contiennent moins de $16 \frac{1}{2}$ pour cent d'alcool se dilatent moins ; ce qui s'accorde parfaitement avec la contraction qu'ils éprouvent par le mélange.

M. Kopp cite en outre les résultats suivants, auxquels ses expériences l'ont conduit : le mélange formé de 1 atome d'alcool et 6 atomes d'eau, qui subit la plus grande contraction, se dilate uniformément aux différents degrés de chaleur.

Le mélange qui présente la plus grande différence entre le poids atomique réel et le poids atomique calculé est formé de $C^2 H^6 O + 7 H$. Il se dilate aussi également aux différentes températures.

Deux mélanges d'alcool et d'eau contenant chacun moins de 16 pour cent d'alcool en poids produisent toujours une *dilatation* de volume, quelle que soit la proportion dans laquelle on les mêle l'un avec l'autre ; tandis que deux mélanges qui renferment plus de 16 pour cent d'alcool chacun produisent toujours une *contraction* dans les mêmes circonstances.

Quand on ajoute de l'eau à de l'alcool étendu qui contient moins de 23,87 pour cent d'alcool, il se produit toujours une dilatation de volume, quelle que soit la quantité d'eau qu'on ajoute. Si l'alcool renferme plus de 23,87 pour cent d'alcool anhydre, l'eau *peut* produire une *contraction*. De même l'eau *peut* produire une *dilatation* quand l'alcool étendu renferme moins de 36,89 pour cent d'alcool ; si au contraire il contient plus de 36,89 pour cent d'alcool, l'eau produira en toutes proportions une contraction. Quand on mélange de l'eau avec de l'alcool étendu qui contient entre 23,87 et 36,89 pour cent d'alcool en poids, il en résulte, suivant les proportions mélangées, tantôt une dilatation, tantôt une contraction.

ALCOOL EXPOSÉ A UN GRAND FROID. — M. Mitchell (1), à l'occasion de quelques expériences sur le froid produit par l'acide carbonique solide humecté avec de l'éther, a trouvé que l'alcool anhydre perd de sa fluidité quand on l'expose à un très-grand froid ; qu'à $-98^{\circ},9$, par exemple, il a la consistance de la cire fondue, mais qu'il ne se solidifie pas. L'alcool étendu de 0,820 se congèle au contraire facilement, même au-dessous de cette température. L'éther ne subit aucune modification.

ÉTHERS. LEUR CONSTITUTION. — M. Mitscherlich (2) a communiqué quelques vues sur la formation des éthers. Il envisage comme une chose décidée, et selon moi avec toute raison, que la formation des éthers par la réaction mutuelle d'alcool et d'acides, ou de corps électro-négatifs,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxii, 356.

(2) Pogg. Ann., liii, 109.

n'est point une conséquence de leur affinité chimique, mais qu'elle résulte de l'influence catalytique exercée par le corps électro-négatif.

Le corps qui dans les éthers est combiné avec l'acide n'est probablement pas de l'éther, ainsi que M. *Couerbe* a essayé de le montrer (Rapport 1839, p. 533, Éd. S.), et ce qui est aussi l'opinion de M. *Mitscherlich*, mais un corps isomère avec lui, et auquel le nom d'oxyde éthylique convient très-bien, puisqu'on entend par éther la modification isomère qu'on ne peut pas combiner avec les acides et qu'on ne peut pas ramener à l'état d'alcool. Quand des bases plus fortes séparent l'oxyde éthylique de sa combinaison avec les acides, il se convertit toujours en alcool, circonstance qui, selon lui, peut conduire à envisager l'alcool comme n'étant autre chose que de l'hydrate éthylique. D'un autre côté, il ne faut pas perdre de vue que, s'il en était réellement ainsi, les combinaisons de l'oxyde éthylique devraient pouvoir être engendrées directement au moyen de l'alcool, en vertu de l'affinité, sans nécessiter l'influence exceptionnelle de la force catalytique; ce qui paraît bien mettre en évidence que l'alcool est un oxyde particulier. M. *Mitscherlich* soupçonne que le groupement des éléments des éthers composés n'est pas celui des combinaisons formées d'acides et de bases, c'est-à-dire de sels. Et la raison qu'il en donne est qu'on peut faire bouillir le sulfovinate potassique pendant un temps considérable avec un excès d'hydrate potassique sans décomposer le sulfate éthylique que cette combinaison renferme.

M. *Mitscherlich* explique la formation de l'éther par le chlorure zincique en disant que, lorsqu'on distille la dissolution de ce sel dans l'alcool, il passe d'abord de l'alcool qui laisse dans la cornue une combinaison chimique de chlorure zincique et d'alcool qui se maintient jusqu'à une température voisine de 200°; l'éthérification commence à cette époque; le chlorure zincique retient 1 atome d'eau et abandonne l'éther. Ce dégagement est le plus rapide entre 210° et 220°; à une température supérieure l'alcool se partage entre les deux combinaisons non oxygénées décrites par M. *Masson*, formées de carbone et d'hydrogène, et produit 2 atomes d'eau que le chlorure zincique retient. M. *Mitscherlich* attribue cette transformation aussi à l'influence catalytique du chlorure zincique. Mais, dans ce cas ainsi que dans la formation de la combinaison de potasse et d'oxyde éthylique par le potassium et l'alcool anhydre, il est plus probable d'attribuer la formation de l'éther et des hydrogènes carbonés à la grande affinité du sel zincique pour l'eau.

M. *Mitscherlich* cite encore une autre preuve de l'influence catalytique des acides dans la transformation de l'alcool en éther et en gaz élaïle: si l'on introduit des vapeurs d'alcool à 80 p. 100 dans un acide sulfurique étendu de la quantité d'eau nécessaire pour qu'il entre en ébullition à 160°, et qu'on maintienne une ébullition modérée entre 160° et 165°,

il se dégage au commencement un peu d'eau, et bientôt après il s'échappe de toutes les parties du liquide du gaz élayé souillé par une petite quantité de vapeurs d'éther; si l'on a soin d'empêcher que la température ne monte à 178°, on peut recueillir un pied cube de gaz avant que la liqueur dans la cornue ait commencé à se colorer, ce qui n'a lieu qu'à 170° avec un alcool de la force indiquée.

RAPPORTS ENTRE LA PESANTEUR SPÉCIFIQUE ET LE POINT D'ÉBULLITION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES D'ÉTHER. — M. *Kopp* (1) a observé entre la pesanteur spécifique et le point d'ébullition des combinaisons étherées certains rapports que je vais rendre avec ses propres termes.

« Connaisant la pesanteur spécifique de l'un des trois genres de corps suivants, de la combinaison d'un acide avec un atome d'eau, de la combinaison du même acide avec l'oxyde éthylique et avec l'oxyde méthylique, on peut calculer celle des deux autres d'après les lois qui suivent : Le volume spécifique de tout acide hydraté (Sœure hydrats) est plus petit de 534 que celui de la combinaison éthylique du même acide, et de 300 plus petit que la combinaison méthylique correspondante; le volume spécifique de la combinaison éthylique surpasse celui de la combinaison méthylique de 234. Les pesanteurs spécifiques calculées d'après ces données s'accordent d'une manière remarquable avec celles qui résultent directement des pesées. Les mêmes lois peuvent s'appliquer à toutes les combinaisons organiques analogues, et partout où un corps en substitue un autre.

» Ces recherches m'ont conduit à une autre remarque intéressante. Le point d'ébullition de toutes les combinaisons éthyliques est supérieur de 18° à celui des combinaisons méthyliques correspondantes, et le point d'ébullition des acides hydratés est supérieur de 45° à celui des combinaisons méthyliques. L'exactitude de ces lois ne peut pas être mise en doute, d'après toutes les observations qui sont venues à ma connaissance. »

HYPERCHLORATE ÉTHYLIQUE. — Les expériences de M. *Wöhler* ont montré que l'acide hyperchlorique concentré convertit l'alcool en éther, sans se combiner avec l'oxyde éthylique. Cette combinaison existe cependant et a été découverte par MM. *Clark Hare* et *Martin K. Boyé* (2). Elle est si dangereuse à manier qu'il n'y aura certainement pas beaucoup de chimistes qui voudront s'exposer à la voir de leurs propres yeux.

On l'obtient en mélangeant 70 à 90 grains au plus de sulfate éthylico-potassique sec, avec un poids égal d'hyperchlorate barytique privé d'eau; on triture ensemble ces deux corps dans un mortier, et l'on introduit le mélange dans une petite cornue qu'on adapte à un réfrigérant qui abou-

(1) Pogg. Ann., LIV, 207.

(2) L. and E. Phil. Mag., XIX, 370.

tit dans un petit récipient tel qu'un tube de verre fermé à un bout. On entoure de glace le réfrigérant et le récipient, et on commence la distillation en chauffant la cornue dans un bain d'huile.

L'éther commence à passer quand le bain a atteint une température supérieure à 100°, on pousse la température bien lentement jusqu'à 170°, sans dépasser cette dernière, et l'éther passe entièrement avant que le bain atteigne cette température. Quoiqu'il n'y ait pas grand danger en observant rigoureusement ce qui a été dit sur la température, il faut cependant entourer l'appareil d'écrans, et que l'opérateur ait un masque, des verres forts devant les yeux, et des gants de peau épaisse, pour éviter les accidents en cas d'explosion.

On n'obtient point d'éther en employant de l'hyperchlorate potassique, ni au moyen de bisulfate éthylique et d'hyperchlorate barytique.

Le danger réside surtout dans le maniement de l'éther, car il explosionne d'une manière tout aussi capricieuse que le chlorure de nitrogène et l'argent fulminant, sans que dans beaucoup de cas on puisse découvrir la cause qui a motivé l'explosion. L'éther entraîne en général un peu d'eau, et lorsqu'on essaye de séparer cette dernière par des moyens mécaniques, tels que par l'attouchement de petites bandes de papier joseph dont on a humecté l'extrémité, il explosionne le plus souvent. Ils recommandent, pour éviter une explosion, de mettre dans le récipient un peu d'alcool anhydre qui dissout l'éther et le rend inexplosible sous cette forme. Lorsqu'on veut faire des expériences avec lui, on le précipite de sa dissolution par de l'eau en ne prenant que très-peu de la dissolution, on décante le liquide et l'on fait égoutter la goutte d'éther sur un petit filtre où elle reste, et d'où on peut la prendre en courant moins de danger.

L'hyperchlorate éthylique, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_2$, est un liquide transparent et incolore, il a une odeur particulière et agréable; sa saveur est douceâtre et ensuite mordicante. Il est beaucoup plus pesant que l'eau. Il explosionne à l'approche d'un corps enflammé ou en ignition, par le frottement, par le choc et souvent sans cause appréciable. Il paraît qu'il produit une explosion plus violente que quelque autre corps détonant que ce soit. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool, et donne une dissolution qu'on peut allumer et qui brûle sans explosion quand elle n'est pas trop concentrée. Il n'entre pas en ébullition dans l'eau bouillante et n'y explosionne pas non plus (1). Il subit une décomposition partielle quand on le précipite par l'eau de sa dissolution dans l'alcool. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose immédiatement en produisant un précipité d'hyperchlorate potassique. En détonant il

(1) Le mémoire dit : « We have tryed it in boiling water *with* explosion or ebullition; » c'est probablement une faute d'impression : il faudrait qu'il y eût *without*.

donne naissance à 1 double atome d'acide chlorhydrique, à 4 atomes d'oxyde carbonique et à 4 atomes d'eau.

OXAMATE ÉTHYLIQUE. — J'ai dit plus haut, en donnant la description de l'acide oxamique (pag. 46), que M. *Balard* a trouvé que l'oxaméthane est de l'oxamate éthylique. Il a réussi à obtenir l'oxamate ammonique en versant goutte à goutte de l'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'oxaméthane dans l'eau, dont les vapeurs entraînent l'alcool. Il ajoute que MM. *Dumas* et *Boullay*, qui ont découvert l'oxaméthane, ont obtenu en le décomposant par l'hydrate barytique un sel barytique très-peu soluble dans l'eau dont la description s'accorde parfaitement avec l'oxamate barytique.

TARTRATE ÉTHYLICO-POTASSIQUE ET AUTRES COMBINAISONS ANALOGUES. — M. *De la Provostaye* (1) a décrit la forme cristalline du tartrate éthylico-potassique, de l'uvate éthylico-potassique et du tartrate éthylico-barytique. Pour les détails je dois renvoyer au mémoire.

FUMARATE ÉTHYLIQUE. — M. *Hagen* (2) a trouvé que lorsqu'on dissout de l'acide malique ou de l'acide fumarique, peu importe lequel des deux, dans une petite quantité d'alcool anhydre, et qu'on sature la dissolution de gaz acide chlorhydrique, on obtient ensuite par la distillation un peu de chlorure éthylique, et plus tard, à une température beaucoup plus élevée, du fumarate éthylique. L'opération ne réussit pas quand on emploie de l'alcool et de l'acide chlorhydrique liquide très-concentré. Cet éther est un liquide oléagineux qui répand une odeur de fruit, qui est plus pesant que l'eau, mais qui est assez soluble dans cette dernière, de sorte qu'il vaut mieux le séparer de la liqueur acide par la distillation, qu'en y ajoutant de l'eau. L'hydrate potassique le convertit à l'aide d'une légère chaleur en acide fumarique et alcool. L'analyse a conduit à la formule $C^4 H^{10} O + C^4 H^2 O^5$.

Quand on arrose cette combinaison éthylique avec un grand excès d'ammoniaque caustique et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il dépose au bout de quelque temps des paillettes blanches et brillantes. Ces paillettes sont une combinaison qu'on peut appeler *fumaramide* et qui se compose de $C^4 H^2 O^2 + N H^2$. Elle est insoluble dans l'eau froide, mais elle se dissout dans l'eau bouillante et cristallise dans cette dissolution par le refroidissement. Quand on la laisse long-temps en contact avec l'eau elle se convertit en fumarate ammonique. La potasse en dégage de l'ammoniaque et forme du fumarate potassique. Soumise à la distillation sèche elle donne d'abord de l'ammoniaque, puis un sublimé cristallin qui paraît être de l'acide maléique, et elle laisse un résidu charbonneux.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., III, 139.

(2) Ann. der Chem. et Pharm., xxxviii, 274.

VÉRATRATE ÉTHYLIQUE. — M. *Will* (1) a préparé et analysé le *vératrate éthylique*. L'acide vératrique (Rapp. 1840, p. 171) se compose de

$C^{18} H^{18} O^7 + \dot{H}$. On se procure la combinaison éthylique en dissolvant l'acide dans de l'alcool fort et en saturant la dissolution, qui ne doit pas être trop concentrée, à chaud par du gaz acide chlorhydrique. Si l'on a pris trop peu d'alcool, il arrive que l'acide cristallise pendant que l'acide chlorhydrique se dissout. On chasse le chlorure éthylique et l'acide chlorhydrique par la distillation et l'on étend le résidu d'eau qui sépare l'éther en forme d'un liquide huileux épais ; on le lave avec une dissolution étendue de carbonate sodique, qui le solidifie, puis on continue à le laver avec de l'eau et on le sèche. Il présente une masse solide cristalline et rayonnée qui se laisse facilement réduire en poudre ; sa pesanteur spécifique est 1,121 ; il fond à 42° et se solidifie de nouveau par le refroidissement. Il est presque inodore, sa saveur est faiblement aromatique, amère et brûlante. Il est presque insoluble dans l'eau, mais il est très-soluble dans l'alcool et cristallise par l'évaporation de cette dissolution en aiguilles rayonnantes. Il éprouve une décomposition partielle par la distillation sèche. Il s'enflamme à l'approche d'un corps allumé et brûle avec une flamme claire et jaunâtre. L'analyse a conduit à la formule $C^4 H^{10} O + C^{18} H^{18} O^7$.

CUMINATE ÉTHYLIQUE. — MM. *Gerhardt* et *Cahours* (2) ont préparé et analysé le *cuminat éthylique*, dont il a déjà été question à la p. 173. Pour l'obtenir, on dissout l'acide cuminique dans l'alcool anhydre, on sature la dissolution par du gaz acide chlorhydrique, on chasse le chlorure éthylique et l'acide chlorhydrique, et l'on distille le résidu à feu nu jusqu'à siccité. On lave ensuite le produit de la distillation avec du carbonate sodique, on le sèche et on le distille de nouveau sur de l'oxyde plombique. Cet éther est un liquide incolore plus léger que l'eau, et doué d'une odeur de pomme agréable. Il entre en ébullition à 240°. La densité de sa vapeur est de 6,43 d'après l'expérience, et 6,383 d'après le calcul. Il est insoluble dans l'eau ; mais il se mêle, en toutes proportions, avec l'alcool et l'éther. La potasse le décompose en acide cuminique et alcool. L'analyse a conduit à la formule $C^4 H^{10} O + C^{20} H^{22} O^5$.

ANISATE ÉTHYLIQUE. — M. *Cahours* (3) a préparé et a analysé l'*anisat éthylique*. On le prépare de la même manière que les précédents. M. *Cahours* n'a pas dit un seul mot sur ses propriétés. D'après l'analyse, sa composition s'exprime par la formule $C^4 H^{10} O + C^{16} H^{12} O^3$ (comp. p. 182).

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxiv, 198.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., 1, 47.

(3) Ibid., II, 292.

MYRISTATE ÉTHYLIQUE. — M. *Playfair* (1) a préparé et analysé le *myristate éthylique*. Pour l'obtenir, on sature la dissolution de l'acide dans l'alcool anhydre, par du gaz chlorhydrique; la nouvelle combinaison se sépare et surnage à la surface. On la lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on la sèche sur du chlorure calcique. Le carbonate sodique la décompose en grande partie par le lavage.

Cet éther est un liquide huileux incolore, légèrement jaunâtre; sa pesanteur spécifique est 0,864. Il est peu soluble dans l'alcool froid et fort soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther. Il diffère, par sa composition, des éthers proprement dits, en ce qu'il est une combinaison de 1 atome

d'acide hydraté avec 1 atome de la combinaison éthylique = $\dot{E} \bar{M}y + \ddot{H} \bar{M}y$, combinaison analogue à l'acide éthéro-sulfurique, à l'acide éthéro-vinique, à l'éther stéarique (Rapp. 1841, p. 194) et autres. M. *Playfair* a fait la remarque singulière qu'il diminue, par le traitement avec le carbonate sodique; mais il n'a pas essayé de produire des sels.

ÉNANTHATE ÉTHYLIQUE. — M. *Tilley* (2) a préparé l'*énanthate éthylique* (comp. p. 166). La préparation et la purification de ce composé sont les mêmes que pour les précédents. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, d'une saveur brûlante, plus léger que l'eau, insoluble dans cette dernière et soluble dans l'alcool et l'éther: Quand on l'expose à un grand froid, il cristallise. L'analyse a conduit à la formule $C^4 H^{10} O + C^{14} H^{26} O^3$.

ÉTHER ET PHOSPHORE. — M. *Zeise* (3) a examiné la réaction qu'exerce le phosphore sur l'éther, sur une dissolution alcoolique d'hydrate potassique et sur l'acétone, et a trouvé qu'elle donne naissance à des combinaisons de phosphore, et de son acide avec des oxydes organiques, genre de combinaisons dont nous ne possédons, jusqu'à présent, qu'un petit nombre d'exemples. Quand on fait macérer du phosphore en vase clos dans de l'éther ou dans de l'acétone, il s'en dissout considérablement et on obtient une dissolution acide; cette acidification ne s'opère pas aux dépens de l'air. M. *Zeise* a concentré ces acides et commencé à les examiner; ses résultats n'ont pas encore été publiés. Je rendrai compte de tout ce travail dès qu'il aura été publié, ce qui j'espère ne tardera pas.

FERMENTATION ACIDE. FORMATION DE L'ACIDE LACTIQUE. — On sait que M. *Fremy* a découvert, il n'y a pas très-long-temps, qu'une dissolution de sucre, en contact avec de la présure à une température de 30°, se convertit en acide lactique. Il s'est associé avec M. *Boutron Charlard* (4)

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 157.

(2) Ibid., xxxix, 162.

(3) Forhandlingar vid de Skandinaviske Naturforskernes åndet Møde, p. 203.

(4) Ann. der Chem. und Pharm., xxxix, 181.

pour publier un mémoire intéressant sur ce sujet, et d'où il résulte que la présure ne possède pas uniquement cette propriété, mais qu'elle la partage avec des membranes animales, des matières nitrogénées en général, et avec la diastase. Quant à cette dernière, il ne paraît pas qu'il soit bien certain qu'elle possède cette propriété, car l'expérience qui a donné ce résultat n'a pas été faite avec de la diastase pure, mais avec de la drèche égrugée, délayée dans l'eau, et dont les matières nitrogénées ont pu produire l'effet qu'on a attribué à la diastase. Les membranes, la présure et la drèche ne produisent pas la fermentation de l'acide lactique, quand elles sont fraîches; il faut préalablement qu'elles éprouvent une modification aux dépens de l'air, pendant qu'elles sont à l'état de ramollissement; c'est ce qui arrive à la matière qui produit le ferment du vin. Quand on peut saisir le moment convenable où la modification de ces matières est suffisamment avancée, elles convertissent le sucre en acide sans donner lieu à un dégagement de gaz ni à d'autres produits accessoires. Si, au contraire, on ne saisit pas le moment convenable, ce qui est un effet du hasard, le sucre se détruit; mais il donne naissance à d'autres produits, tels qu'à du mucilage et du sucre de manne, quelquefois même il arrive que la membrane détermine la fermentation alcoolique. Si la membrane qu'on emploie présente dans ces différentes parties des modifications différentes, elle peut engendrer, par sa réaction sur le sucre, tous les produits que nous venons d'énumérer, et l'on obtient un résultat complexe. Le sucre de lait possède au même degré, pour ne pas dire plus, la propriété du sucre de raisin, de se convertir par la fermentation acide en acide lactique; pour cet effet, on n'a qu'à jeter dans sa dissolution un peu de drèche.

Voici, d'après leurs expériences, la méthode la plus avantageuse de préparer l'acide lactique au moyen de cette espèce de fermentation: on mélange 6 à 8 livres de lait avec une dissolution de 200 à 300 grammes de sucre de lait, et l'on abandonne le mélange pendant quelques jours à la chaleur de l'été à l'acidification. Le lait se caille en vertu de la caséine qui se combine avec l'acide lactique, qui devient par cela même insoluble, et dont l'influence catalytique est diminuée; on ajoute alors du bicarbonate sodique, de manière à saturer exactement l'acide libre. Au bout de 24 à 36 heures, la liqueur est derechef caillée; on ajoute de nouveau du bicarbonate sodique, on laisse cailler et l'on continue cette opération tant qu'il reste du sucre de lait. Quand la fermentation acide est achevée, on porte la dissolution à l'ébullition, on la filtre pour la séparer de la caséine coagulée, et on l'évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend le sirop par de l'alcool concentré, qui dissout le lactate sodique qu'on sépare en filtrant. On précipite la soude par l'acide sulfurique, sans ajouter un excès de ce dernier, et l'on sépare l'alcool par la distillation. On sature ensuite la

liqueur acide par du carbonate calcique, et on fait cristalliser le lactate dont on retire l'acide par le moyen ordinaire.

PRODUITS DE LA PUTRÉFACTION. HUMUS — M. Hermann (1) a fait quelques expériences sur les éléments de l'humus ou de la terre végétale proprement dite. Il distingue ces éléments en quatre classes : 1° ceux qu'on peut extraire par l'eau, savoir : l'extrait d'humus et quatre acides créniques qu'il désigne, suivant leur origine, par *acide crénique du bois*, *acide crénique de la tourbe*, *acide crénique des terres arables* et *acide crénique de Porla*; 2° ceux qu'on peut extraire par une dissolution d'acétate sodique, savoir : *l'acide de la tourbe*, *l'acide des terres arables de Tula*, *l'acide des terres arables de Sibérie* et *l'acide apocrénique de Porla*; 3° ceux qu'on peut extraire au moyen de la potasse caustique, savoir : *l'acide anitrohumique*, *l'acide sacchhumique*, *l'acide lignhumique* et *l'acide métallignhumique*; et 4° des matières solubles dans l'eau, les acides et les alcalis : *l'anitrohumine*, *la nitrohumine* et *la nitroline*. Tous ces corps ont été analysés; ils renferment, à l'exception de deux, des nombres impairs d'atomes de nitrogène, tels que 3, 5, 7, 9. Aucun d'entre eux n'a donné un résultat analogue à ceux de M. Mulder, qui ont été mentionnés dans le Rapport précédent. Ils renferment tous du nitrogène, à l'exception de l'acide anitrohumique et de l'anitrohumine; l'acide sacchhumique même, qui a été examiné par plusieurs chimistes, absorbe du nitrogène de l'air pendant sa formation (de sorte que son atome en renferme 3 atomes simples). Il prétend également que le nitrogène de l'air est absorbé pendant la putréfaction, et qu'il constitue ainsi un des éléments du plus grand nombre des produits de la putréfaction. Il me semble qu'il est inutile d'entrer dans plus de détails sur ce travail.

TOURBE. — M. Reinsch (2), en employant successivement de l'eau, de l'alcool, de l'éther et de l'alcali, a analysé de la tourbe à brûler qui lui a donné les résultats suivants, sur 1,000 parties :

Acide crénique libre.	0,001
Crénate cuivrique.	0,003
Résine rouge soluble dans l'alcool froid.	0,020
Résine visqueuse soluble <i>id.</i>	0,011
Résine (cire) soluble dans l'alcool bouillant.	0,026
Résine soluble dans l'éther.	0,009
Acide humique de la tourbe soluble dans la potasse. . .	0,707
<i>Id.</i> <i>id.</i> insoluble dans la potasse. . .	0,113
Matières inorganiques solubles et insolubles, et eau. .	0,110

Le chalumeau décèle la présence de l'oxyde cuivrique, même dans la

(1) Journ. für pr. Chemie, xxii, 65; xxiii, 375.

(2) Ibid., xxiv, 274.

endre de la tourbe. Soumise à la distillation sèche, cette tourbe a produit une liqueur ammoniacale, ce qui prouve qu'elle renferme du nitrogène, ou même de l'ammoniaque sous forme d'une combinaison insoluble.

Le prince *Salm-Horstmar* (1) a soumis la tourbe de Coesfeld, près de Munster, à la distillation sèche avec le double de son poids d'hydrate potassique, et a obtenu de l'ammoniaque qu'il a recueilli dans de l'acide chlorhydrique; cette ammoniaque a formé 0,08 p. 100 de sel ammoniac, relativement au poids de tourbe employé, ce qui correspond à 0,024 de nitrogène.

ACIDE CRÉNIQUE. — Le prince *Salm-Horstmar* (2) a trouvé en outre de l'acide créniqne dans de l'eau distillée, qui fait peu d'honneur à celui qui l'a distillée. Il a trouvé dans de l'eau de pluie de la potasse et de la soude en combinaison avec de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide créniqne. Il a encore trouvé ce même acide dans du café grillé en l'épuisant par l'eau, et traitant la dissolution par de l'hydrate aluminique qui enlevait les matières colorantes et donnait une dissolution jaune-pâle qui contenait l'acide créniqne. Il en a découvert de la même manière dans de l'orge grillée.

LIGNITE. — M. *Kraemer* (3) a analysé du lignite de Westerwald. Il distingue trois espèces de lignites : le lignite ordinaire, le lignite bitumineux et compacte, et le lignite friable.

Le lignite ordinaire lui a donné, par la distillation sèche, 53,5 p. 100 de carbone, y compris les cendres (28,5 p. 100); le lignite friable lui a donné 45,1 de carbone, dont 15,5 p. 100 étaient des cendres formées principalement de silice.

Pour l'analyser, il le traitait successivement par de l'eau, de l'éther, du sulfide carbonique ou de l'alcool, de la soude caustique et des acides.

Lignite ordinaire. — L'eau ne dissout presque que des sels inorganiques, et elle prend une couleur jaunâtre occasionnée par une trace d'une matière organique. Ces sels sont du gypse, du chlorure calcique et du sel marin, qui en somme ne font pas un $\frac{1}{2}$ millième.

L'éther extrait une résine qui ressemble en tout à celle que le sulfide carbonique extrait de la houille.

L'alcool de 0,855 D extrait deux matières qui ressemblent tout à fait à la bolorétine et à la combinaison de bolorétine et d'acide humique de M. *Forchhammer* (Journ. für. pr. Chem. XX, 459), et qu'il a réussi à séparer comme ce dernier; M. *Forchhammer* avait trouvé ces substances dans un tronc de pin enseveli dans une tourbière. La portion extraite par l'eau, l'éther et l'alcool montait à 7 p. 100.

(1) Pogg. Ann., LIII, 624.

(2) Ibid., LIV, 254.

(3) Archiv. der Pharm., XXVII, 70.

L'*hydrate sodique* extrait 15,1 p. 100 d'un corps qui possède toutes les propriétés de l'acide humique. Il en est parfaitement saturé, et quand on ajoute une nouvelle quantité de soude qu'on fait macérer avec lui, il se dégage de l'ammoniaque due à la décomposition de l'humate ammoniacal.

La soude laisse un résidu insoluble d'humate calcique, et si l'on sépare la chaux préalablement par de l'acide chlorhydrique, la soude dissout alors l'acide humique.

La matière noire qui reste dans la lessive de soude chaude sans se dissoudre, renferme, outre les éléments des cendres, un corps qui possède toutes les propriétés de l'humine, et qui se transforme lentement, par une ébullition prolongée avec la soude caustique, en acide humique qu'on peut ensuite séparer de la soude par l'acide chlorhydrique.

On a cherché l'acide crénique dans l'extrait de lignite dans la soude, mais on n'en a pas trouvé trace.

Le *lignite friable*, traité de la même manière, a donné à peu près les mêmes corps. La dissolution dans la soude renfermait un acide humique d'une couleur plus claire, analogue à l'acide ulmique de M. *Mulder*; et après l'avoir précipité par l'acide chlorhydrique, on pouvait séparer de l'acide crénique de la dissolution par l'acétate cuivrique, qui est le moyen ordinaire.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. ACIDE SULFONAPHTALIQUE. — M. *Wöhler* (1) a indiqué une méthode facile pour obtenir l'acide sulfonaphtalique à l'état cristallisé. On dissout autant de naphthaline que possible dans de l'acide sulfurique très-concentré à $+ 90^{\circ}$, et on laisse le liquide épais, qui reste liquide en vase clos, en contact avec l'air; l'acide sulfurique absorbe peu à peu de l'humidité, et tout le liquide se solidifie au bout de quelques jours et forme une masse solide d'un violet sale; on étend cette masse sur une brique qu'on place sous une cloche où la brique absorbe l'acide sulfurique liquide; on la retire ensuite et on la presse entre deux briques. On l'obtient ainsi presque blanche et en écailles qui ressemblent à du suif. Elle devient humide à l'air par suite de l'acide sulfurique qu'elle contient, elle se dissout entièrement dans l'eau et l'alcool. Elle se compose d'un mélange d'acides sulfonaphtalique et sulfonaphtique *anhydres* et cristallisés qui donne des sels de ces deux acides quand on le sature par des bases. On obtient le même résultat en mélangeant directement avec de l'eau la dissolution de naphthaline dans l'acide sulfurique.

Quant à l'expression *anhydre*, il me semble plutôt que ce sont des acides *hydratés*, qui cristallisent précisément parce que l'acide sulfurique est combiné avec une plus grande quantité d'eau qu'il retient avec

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxvii, 197.

moins de force, que l'acide copulé ne retient l'atome d'eau qui représente la base.

NAPHTALINE ET ACIDE NITRIQUE. — M. *Marignac* (1) a étudié la réaction de l'acide nitrique sur la naphthaline, ou plutôt la réaction prolongée de l'acide nitrique sur les produits que M. *Laurent* avait obtenus par la naphthaline et l'acide nitrique (Rapp. 1856, p. 519. Éd. S.). Le dernier de ces produits était le nitrite décahexylique (nitronaphtalèse L). = $C^{10} H^6 O + \ddot{N}$.

Ce corps étant formé dans une cornue par la réaction de l'acide nitrique sur la naphthaline, on sépara l'acide nitrique par la distillation, et l'on versa sur le résidu dans la cornue un peu d'acide nitrique concentré, au moyen d'un entonnoir effilé; on continua à chauffer au bain de sable, et quand toute réaction eut cessé on rajouta de nouveau de l'acide nitrique. On continua cette opération pendant plusieurs jours, en enlevant tous les soirs avec de l'eau les produits solubles qui s'étaient formés pendant le jour.

De cette manière on obtint finalement 1° une petite quantité d'un acide soluble dans l'eau, de l'*acide nitronaphtalique*; 2° une matière sublimée en aiguilles dans la partie supérieure de la cornue, du nitrite décahexylique inaltéré; et 3° une substance nouvelle insoluble dans l'eau, de la *nitronaphtalèse M*.

Cette dernière est colorée en jaune par une petite quantité d'une résine qu'on peut extraire au moyen de l'éther. Le résidu est une poudre légèrement jaune qui fond à une température peu supérieure à 100° et qui sublime sans s'altérer à une température plus élevée; mais si l'on élève trop la température, elle déflagre et laisse un résidu de charbon. Elle est insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante, et peu soluble dans l'alcool bouillant qui la dépose de nouveau par le refroidissement à l'état pulvérulent. Elle est aussi presque insoluble dans l'éther bouillant. L'acide nitrique en dissout une petite quantité, que l'eau précipite de nouveau. Elle se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés, en leur donnant une couleur rouge qui ne tarde pas à devenir noire.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	43,85	20	46,01
Hydrogène. . . .	1,91	10	1,88
Nitrogène. . . .	16,59	6	15,99
Oxygène. . . .	35,67	12	36,12

= $C^{20} H^{10} O^3 + 5 \ddot{N}$. M. *Marignac* envisage la formule $C^{20} H^{10}$

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 13.

+ 3 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, comme plus probable. La métamorphose que subit ce corps sous l'influence des alcalis tendrait à faire croire que son radical contient du nitrogène, et que sa composition pourrait s'exprimer par la formule $\text{C}^{20} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{O}^2 + 2 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$.

Les alcalis caustiques dissolvent ce corps avec facilité, surtout à l'aide de la chaleur ; la dissolution est rouge au premier instant, elle dégage de l'ammoniaque et devient bientôt noire ; si l'on ajoute à cette époque de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique, et il se précipite une matière noir-brunâtre qui ressemble parfaitement à l'acide humique. Quand on chauffe cette matière rapidement, elle se décompose en étincelant et en produisant une flamme rouge. Elle est presque insoluble dans l'eau et l'alcool, cependant elle les colore ; elle est insoluble dans l'éther. Les acides étendus sont sans action. L'acide sulfurique et l'acide nitrique la dissolvent en la décomposant. Elle se dissout facilement dans les alcalis caustiques et carbonatés, en convertissant ces derniers en bicarbonates, dont elle ne peut pas chasser l'acide carbonique. Les sels terreux et métalliques produisent dans sa dissolution dans un alcali des précipités qui ne paraissent pas être des combinaisons invariables.

Soumise à l'analyse, elle a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	56,58	12	56,21
Hydrogène. . . .	2,66	6	2,50
Nitrogène. . . .	10,91	2	10,83
Oxygène	30,03	5	30,64

= $\text{C}^{12} \text{H}^6 \text{O}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. La liqueur acide, dans laquelle ce corps a été précipité, contient un peu d'acide formique qu'on peut séparer par la distillation et reconnaître à ses propriétés.

On obtient une petite quantité d'acide naphthalique. L'acide nitrique qui se trouve dans la dissolution dans l'eau, dissout une légère quantité de cette résine jaune qui reste dans la liqueur après la concentration par l'évaporation, tandis que l'acide se dépose sous forme d'une poudre jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide. Cet acide se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement en prismes transparents jaune-pâle et qui paraissent être des prismes rhomboédriques, mais les faces étaient trop striées pour permettre de l'affirmer. On peut extraire au moyen de l'éther la résine qui accompagne l'acide ; mais comme l'acide se dissout en partie dans l'éther, il faut agiter la dissolution avec de l'eau qui s'empare de l'acide et qui sépare la dissolution de la résine dans l'éther. Quand on le chauffe il fond, et se décompose à une température supérieure. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther ; il

crystallise dans sa dissolution dans l'éther en petits prismes rhomboédriques plats très-bien déterminés, mais ils sont si aplatis qu'ils forment des lames hexagones. Il ne perd pas de son poids à 100°.

L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	45,73	16	45,94	22,36	16	22,90
Hydrogène . .	2,55	10	2,55	0,86	6	0,70
Nitrogène . . .	6,59	2	6,65	2,43	2	5,51
Oxygène. . . .	45,15	12	45,06	20,42	10	18,75
				Ag. 55,51	2	54,56

= C¹⁶ H⁶ O⁵ + $\ddot{\text{N}}$ + 2 $\dot{\text{H}}$, formule dans laquelle les 2 atomes

d'eau peuvent être remplacés par 2 atomes de R. Cet acide sature 2 atomes de bases, ce qui paraît indiquer que c'est un acide double dont les deux acides produisent des sels, et qui restent combinés sous forme d'un sel double.

Le *sel ammonique* est très-soluble et cristallise en paillettes. Le *sel barytique* est une poudre blanc-jaunâtre insoluble. Le *sel plombique* de même, mais il renferme 4 atomes d'oxyde plombique. Le *sel argentique* est blanc-pulvérulent et insoluble, il explose comme les autres sels quand on le chauffe.

Lorsqu'on décompose le sel plombique en suspension dans l'eau par de l'hydrogène sulfuré, on obtient un acide dans le liquide, qui produit un précipité blanc légèrement jaunâtre dans une dissolution d'acétate

plombique. Ce sel est composé de 3 Pb + $\ddot{\text{N}}$ + C¹⁶ H⁶ O⁴.

M. *Marignac* a traité le chlorure naphthalique par l'acide nitrique, et a obtenu un acide analogue à celui que M. *Laurent* avait obtenu par la réaction de l'acide nitrique sur le chlorure naphthalique, l'acide décatétrylique (acide naphthalique L), plus un produit huileux et volatil.

L'acide que M. *Marignac* appelle aussi acide naphthalique est presque insoluble dans l'eau froide, et un peu plus soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose par le refroidissement en petites houppes cristallines jaunâtres. Il produit avec l'ammoniaque un sel acide qui cristallise en lames hexagones. Il sublime sans altération et produit de l'ammoniaque quand on le fond avec de l'hydrate potassique; il renferme par conséquent du nitrogène. La moyenne de quatre expériences sur la détermination de son poids atomique par le sel argentique a conduit à 2461, M. *Laurent* a trouvé 2641. Il renferme 16 atomes de carbone et 10 atomes d'hydrogène sur 2 atomes d'argent. Sa composition n'a pas été déterminée avec plus de détails. En tous cas il paraît que cet acide est un acide nitrique copulé.

M. *Marignac* paraît supposer, d'après les indications qu'il donne à cet égard, qu'il pourrait bien en être de même de l'acide décatétrylique; cependant les phénomènes que présentent ses sels sous l'influence d'une température élevée semblent être en opposition avec cette supposition.

Le *produit huileux et volatil* qui accompagne l'acide nitrique dans le récipient, pendant la préparation de l'acide précédent, se sépare de l'acide nitrique, quoiqu'il s'y dissolve en petite quantité; mais on peut le recueillir par la distillation, parce qu'il passe avec les premières portions. On le purifie en le lavant dans de l'eau et en le soumettant à une nouvelle distillation avec de l'eau. C'est un liquide incolore transparent; sa pesanteur spécifique est 1,685 à + 15°, son odeur est irritante et rappelle celle du chlorure cyanique, sa vapeur attaque les yeux. Il est neutre. Il est peu soluble dans l'eau, cependant il lui communique son odeur; il est fort soluble dans l'alcool et l'éther, et un peu dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique. Il ne se dissout pas dans une lessive de potasse; mais si l'on verse de l'hydrate potassique dans sa dissolution alcoolique, il s'y dépose peu à peu un sel potassique cristallisé qui détone quand on le chauffe.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	7,08	2	6,97
Chlore.	40,87	4	40,59
Nitrogène. . . .	16,59	4	16,15
Oxygène.	55,66	8	56,49

Il ne paraît pas qu'il entre de l'hydrogène dans la composition de ce corps, car l'analyse n'a donné que des traces insignifiantes d'eau, telles que 3 à 4 millièmes. Il n'est pas facile de déterminer le groupement des éléments de ce composé. M. *Marignac* suppose le poids atomique moitié plus petit, ce qui ne conduit à rien. On pourrait peut-être lui attribuer la composition $C\ Cl_2 + C\ O_2 + 2\ \ddot{N}$, ou bien $Cy\ Cl_2 + \ddot{N}$.

M. *Marignac* a essayé de déterminer le volume de gaz qu'il occupe quand on le chauffe sur du mercure, mais il se formait au commencement du chlorure mercurieux et un gaz permanent. A une température supérieure il détonait en produisant du chlore, de l'acide carbonique et de l'oxyde nitrique. Cette décomposition s'accorde avec le groupement indiqué plus haut; le surchlorure carbonique produit exactement de l'acide carbonique et de l'oxyde nitrique avec l'acide nitreux.

ACIDE SULFORÉTINIQUE. — Dans ce qui précède il a été question d'une huile volatile, la cumine, p. 176, qui est isomère avec le rétinyle de MM. *Pelletier* et *Walter*, que nous avons appelé rétinol.

MM. *Gerhardt* et *Cahours* (1), qui ont découvert la cumine et signalé

(1) Ann. de Chim. et de Phys., 1, 93.

son isomérisation avec le rétinol, ont essayé de produire un acide sulfurique copulé particulier en traitant ce dernier par de l'acide sulfurique anhydre, comme ils l'avaient fait pour la cumine. Leurs prévisions se sont réalisées. On obtient un acide copulé qui a exactement la même

composition que l'acide sulfocumidique, savoir $= C^{18} H^{22} SO^2 + \overset{\cdot}{H} \overset{\cdot}{S}$, mais qui n'est pas identique avec lui. Ils ont préparé le sel barytique de cet acide, qui présente certaines différences avec le sulfocumidate barytique. Ils ont appelé l'acide, *acide sulforétinique*. Le sel barytique n'est pas à beaucoup près aussi soluble dans l'eau que le sulfocumidate; sa dissolution dépose des croûtes cristallines et ne se solidifie pas par le refroidissement comme celle de ce dernier. Le sulforétinate barytique est insoluble dans l'alcool anhydre, tandis que le sulfocumidate s'y dissout. Du reste, le sulforétinate barytique, ainsi que le sulfocumidate barytique, ne produit pas de précipités dans la plupart des sels terreux et des sels métalliques.

PHÉNYLE; SES ACIDES ET SES PRODUITS DE MÉTAMORPHOSE. — M. Laurent (1) a publié des recherches très-intéressantes sur les produits de métamorphose de l'huile de goudron.

Il a distillé 50 livres de goudron dans un appareil distillatoire en cuivre en fractionnant les produits. Au commencement de la distillation il passe des huiles pyrogénées dont le point d'ébullition est situé entre 100° et 130°; plus tard on obtient des huiles semblables dont le point d'ébullition est situé entre 150° et 200°, puis vient de la naphthaline; à cette époque on arrêta la distillation. On a chauffé ensuite à 150° les huiles obtenues entre 150° et 200° après les avoir mélangées avec une dissolution d'hydrate potassique dans l'eau très-concentrée et qui tenait en suspension de l'hydrate potassique pulvérisé. Dans cette opération il se dégage une odeur très-désagréable et pénétrante, l'huile se combine avec la potasse et forme une masse pâteuse et cristalline. Après le refroidissement on a repris cette masse par l'eau, qui dissout un sel potassique en séparant une huile très-fluide qu'on a recueillie séparément. On a ensuite filtré la dissolution alcaline et traitée par l'acide chlorhydrique, qui a séparé un corps oléagineux surnageant à la surface. On a lavé cette huile avec de l'eau, puis on l'a séchée sur du chlorure calcique fondu et on l'a soumise à plusieurs distillations successives jusqu'à ce qu'elle ait atteint un point d'ébullition constant entre 187° et 188°. Il appelle ce corps *hydrate de phényle* ou *acide phénique* et préfère le premier nom.

OXYDE PHÉNIQUE. — Nous l'appellerons *oxyde phénique* parce qu'il n'a pas de réaction acide et qu'il se combine avec les bases. L'oxyde phénique ressemble beaucoup à la créosote et à l'acide carbolique;

(1) Ann. de Chim. et de Phys., III, 195.

M. *Laurent* suppose même que ce dernier n'est autre chose que de l'oxyde phénique à un moins grand degré de pureté. Son odeur est parfaitement semblable à celle de la créosote, mais sa composition est différente de celle de cette dernière ; elle diffère en outre par quelques autres propriétés.

Par un refroidissement très-lent il cristallise entre 8° et 10° en longues aiguilles incolores et prismatiques, qui fondent entre + 54° et 55°. Les cristaux sont d'autant mieux déterminés que le refroidissement est plus lent. Sa pesanteur spécifique est 1,063 à + 18°. Les cristaux fondent dès qu'ils viennent en contact avec l'air par l'influence de l'humidité, cependant l'analyse montre que la masse fondue ne renferme pas d'eau, combinée chimiquement. On peut le distiller sur de l'acide phosphorique anhydre sans l'altérer. Quand on l'arrose avec de l'eau il s'en dissout une petite quantité, et l'oxyde phénique se combine avec une faible proportion d'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Le soufre et l'iode s'y dissolvent. Le chlore et le brome le décomposent. Nous parlerons plus tard de la réaction de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Le potassium avec le concours de la chaleur en dégage de l'hydrogène, et produit une combinaison qui cristallise en aiguilles. Il se combine facilement avec l'hydrate potassique, mais il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. Il détermine la coagulation de l'albumine, il guérit les maux de dents et attaque les gencives comme la créosote.

Soumis à l'analyse il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone (1) .	76,94	12	76,93
Hydrogène. .	6,61	12	6,40
Oxygène. . .	16,45	2	16,67

= C¹² H¹⁰ O² + \dot{H} . C'est par cette formule que M. *Laurent* représente sa composition, dans la supposition que quand il se combine avec les bases

il y a échange de \dot{H} contre \dot{R} . Cette circonstance, qui a occasionné le nom d'hydrate de phényle, aurait cependant dû être prouvée par l'expérience avant de servir de base à la dénomination.

La combinaison d'oxyde phénique et de potasse cristallise en aiguilles blanches solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'oxyde phénique se combine aussi avec la baryte et avec la chaux. La combinaison barytique forme des croûtes cristallines. Quand on le fait bouillir dans de l'eau avec de l'oxyde plombique, il se convertit en une masse visqueuse analogue à un onguent, et qui devient blanche et solide par le contact d'une seule goutte d'alcool. Elle est un peu soluble dans l'alcool bouillant. Les vapeurs d'éther la solidifient aussi, mais elle redevient visqueuse par l'é-

(1) D'après C = 75,00.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

vaporation de l'éther. Elle conserve sa liquidité sous l'eau. L'oxyde phénique réduit les oxydes mercurique et argentique et leurs sels.

ACIDE SULFOPHÉNIQUE. — L'oxyde phénique se dissout dans l'acide sulfurique concentré; si l'on attend quelque temps avant d'étendre la dissolution d'eau, il ne se forme pas de précipité; mais si l'on sature la liqueur par du carbonate barytique, on obtient un sel barytique soluble, qui cristallise en mamelons composés d'aiguilles microscopiques. En précipitant exactement la baryte par de l'acide sulfurique, on obtient l'acide sulfophénique qu'on évapore dans le vide où il se réduit à l'état de sirop. L'analyse du sel barytique a été faite un peu en abrégé. Il perd 9, 1 p. 100 d'eau à 100° dans le vide et produit 42, 43 p. 100 de sulfate barytique, résultats qu'il calcule comme suit :

	Trouvé.	Calculé.
$C^{12} H^{10} O \ddot{S} \dot{H}$	48,47	48,56
$Ba \ddot{S}$	42,43	41,81
5 \dot{H}	9,10	9,63

Il paraît que M. *Laurent* n'a pas pensé que nous n'avons pas d'exemple d'un acide dont la copule renferme un atome d'eau. En supposant qu'il en est de même ici, la formule de l'acide reviendrait à $C^{12} H^{12} O^2 \ddot{S} + \ddot{S} \dot{H}$; mais alors celle de l'oxyde phénique hydraté, $C^{12} H^{10} O + \dot{H}$, est fausse et doit être $C^{12} H^{12} O^2$ (oxyde benzinique?). De nouvelles expériences plus exactes sont nécessaires pour arriver à connaître la véritable composition de cet acide.

Le *sel ammonique* cristallise en petites paillettes. Par sa décomposition au moyen de l'acide nitrique il produit 40,20 p. 100 d'acide sulfurique et n'aurait dû en donner que 39,74 d'après le calcul.

ACIDE CHLOROPHÉNISIQUE. — Quand on traite l'oxyde phénique par le chlore, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un acide chloré, identique à l'acide chlorindopténique de M. *Erdmann* (Rapp. 1841, p. 173).

Il n'est pas nécessaire de se procurer d'avance de l'oxyde phénique, on peut l'obtenir directement en traitant par le chlore, l'huile de goudron qui bout entre 170° et 190°. On fait passer un courant de chlore continu dans une assez grande quantité de cette huile, et avant qu'il se dépose quelque chose à l'état solide on soumet toute la masse à la distillation pour enlever une foule de produits simultanés différents. On recueille séparément les premières et dernières portions et on n'emploie que ce qui passe vers le milieu de la distillation. M. *Laurent* recommande de ne pas entreprendre cette opération dans une chambre qu'on habite, ni trop près des voisins à cause de l'odeur fétide et persistante qu'elle répand.

On sature la partie du produit qui provient du milieu de l'opération, par du chlore, jusqu'à ce qu'elle se prenne en bouillie cristalline, et l'on étend celle-ci sur du papier Joseph pour enlever l'excès d'huile. On la dissout ensuite dans de l'ammoniaque et de l'eau à l'aide de l'ébullition et l'on filtre; l'huile et de plus un corps solide qu'il appelle *chloralbine* restent sur le filtre; la liqueur qui a été filtrée pendant qu'elle était en ébullition dépose par le refroidissement du chlorindopténate ammonique à l'état cristallisé. L'acide chlorhydrique précipite, de la dissolution de ce sel, l'acide chlorindopténique en flocons volumineux qu'on lave avec de l'eau et qu'on sublime.

On l'obtient ainsi en longues aiguilles déliées, douées de l'éclat de la soie et d'une odeur caractéristique, pénétrante et persistante. Il fond à $+ 44^{\circ}$ et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Si l'on conserve l'acide fondu dans un flacon bouché, il se dépose des aiguilles sublimées à la surface de la masse fondue. Il entre en ébullition à 250° et distille sans altération. Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique fumant le dissout à l'aide de la chaleur et le dépose de nouveau par le refroidissement à l'état cristallin. L'acide nitrique le convertit en un corps jaune cristallisé en écailles. L'analyse a conduit exactement à la composition qu'avait trouvée M. *Erdmann*, savoir $C^{12} H^4 Cl^6 + \dot{H}$, dans

laquelle \dot{H} peut être remplacé par \dot{R} , et a constaté ce fait inconnu jusqu'à la découverte de M. *Erdmann*, que des chlorures peuvent, tout comme des acides, se combiner avec de l'eau et des oxybases.

Le *sel ammonique* cristallise en aiguilles et a une faible réaction alcaline. Le *sel barytique* est un précipité gélatineux qui se dissout dans l'eau bouillante et qui cristallise par le refroidissement en longues aiguilles. Le *sel calcique* forme un précipité analogue qui est peu soluble. Le *sel cuivrique* est un précipité rouge-brun qui se dissout dans l'alcool bouillant, et qui cristallise par le refroidissement de cette dissolution en aiguilles brunes et brillantes. Le *sel niccolique* est d'un gris sale; il est soluble dans l'alcool. Le *sel mercurique* est un précipité jaunâtre. Le *sel argentique* est un précipité jaune-citron.

M. *Laurent* mentionne un autre acide qu'on obtient avant d'avoir dégagé une quantité de chlore suffisante pour former l'acide précédent, et qui se compose de $C^{12} H^8 Cl^4 O^2$. Les résultats de l'analyse présentent de grandes différences avec ceux du calcul, et il est probable qu'on a analysé un mélange. M. *Laurent*, conséquent avec sa nomenclature par trop embarrassante par l'analogie des noms, l'appelle *acide chlorophénésique*.

Quand on soumet l'oxyde phénique à l'action du brome il y a production de chaleur et d'acide bromhydrique, et lorsque le brome à l'aide de

la chaleur artificielle ne produit plus de dégagement d'acide bromhydrique, on a une masse brune qu'on fait bouillir avec de l'eau et de l'ammoniaque, on filtre la liqueur bouillante et on la sature par de l'acide chlorhydrique, qui précipite de l'acide bromophénésique; on n'a plus qu'à le laver et à le distiller.

Il cristallise en aiguilles déliées qui possèdent la même odeur que l'acide précédent. Il fond facilement et distille sous forme liquide; mais dans un vase ouvert il sublime. Il est insoluble dans l'eau, et un peu moins soluble dans l'alcool et l'éther que le précédent; il cristallise dans ces dissolutions.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	22,55	12	22,40
Hydrogène. . .	0,94	6	0,91
Brome.	71,40	6	71,76
Oxygène. . . .	5,11	2	4,95

= $C^{12} H^4 Br^6 O + \dot{H}$. Cet acide a, par conséquent, la même composition que le bromindoptène décrit par M. *Erdmann*. On peut le représenter par $(C Br^5 + C^{10} H^4 O) + \dot{H}$.

Le *sel ammonique* cristallise en aiguilles. Les *sels barytique et calcique* sont peu solubles et cristallisent aussi en aiguilles. Le *sel cuivrique* est insoluble dans l'eau; il est rouge-brun et se dissout dans l'alcool. Le *sel argentique* est un précipité orange.

HUILE DE HOUILLE ET ACIDE NITRIQUE; ACIDE NITROPHÉNÉSIQUE. — M. *Laurent* a soumis de l'huile de houille à la distillation; il a recueilli séparément ce qui a passé entre 160° et 190°, et a traité cette partie par l'acide nitrique. Dans ce but, il mêle par petites portions 12 p. d'acide nitrique de force ordinaire avec 10 p. de cette huile, contenue dans une grande capsule de porcelaine, en attendant chaque fois que l'effervescence soit terminée. Le mélange se boursoufle assez, il se dégage de l'acide carbonique et un peu de gaz nitreux; on doit toujours avoir une capsule vide sous la main pour y verser une portion de l'huile, si celle-ci menaçait de s'extravaser. Il y a production de chaleur par la réaction, de sorte qu'on n'a besoin d'avoir recours à la chaleur artificielle que vers la fin de l'opération. Quand l'acide qu'on ajoute ne produit plus de changement, on jette un peu d'eau sur la masse pour en laver l'acide nitrique. On la fait ensuite bouillir avec de l'eau, à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque; on filtre la dissolution bouillante aussi vite que possible pour la séparer du résidu insoluble, mou et résineux. La liqueur filtrée est jaune et laisse une tache jaune sur la peau. Au bout de 24 heures, elle dépose un sel ammonique brun, à peine cristallin, qu'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on fait cristalliser par le refroidis-

sement, et cela plusieurs fois de suite, jusqu'à ce qu'il ait atteint un plus grand degré de pureté. 100 p. d'huile fournissent 40 p. de sel. On rassemble les eaux-mères qu'on concentre par l'ébullition, et qui donnent encore un peu de ce sel.

Pour obtenir l'acide, on dissout ce sel dans beaucoup d'eau bouillante, on mélange la dissolution bouillante avec de l'acide chlorhydrique et l'on filtre à travers du papier gris, parce que le papier ordinaire ne laisse pas passer la liqueur assez promptement, et que l'acide se précipite à une température peu inférieure à celle de l'eau bouillante.

Il reste toujours sur le filtre un peu de la résine brune qui accompagne l'acide. — Quand la liqueur est refroidie, on y dissout une nouvelle portion de sel, qu'on décompose de la même manière, et l'on continue ainsi tant qu'on a du sel à décomposer. En employant toujours la même eau-mère, on évite la perte de la petite quantité d'acide qui reste toujours dans les nouvelles eaux-mères. L'acide qui se dépose dans cette opération est encore souillé par de l'huile, qu'on sépare en le dissolvant dans l'alcool bouillant; l'acide se cristallise par le refroidissement, et l'huile reste en dissolution dans l'alcool.

On peut aussi dissoudre le sel dans une moins grande quantité d'eau bouillante, précipiter l'acide par l'acide nitrique, et le purifier ensuite par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Cet acide cristallise en prismes rectangulaires droits, qui ont une légère teinte de jaune. Il est inodore; sa saveur est presque nulle au premier moment; mais il laisse un goût amer. Il fond à 140° et se prend en masse cristalline par le refroidissement. A une douce température il sublime, et à une température trop élevée il détone, quoique faiblement. Il est presque insoluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent en plus grande quantité. L'alcool bouillant en dissout $\frac{1}{4}$ de son poids. L'acide chlorhydrique bouillant en dissout une petite quantité qui cristallise par le refroidissement. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique; l'eau le reprécipite de cette dissolution. L'acide sulfurique fumant le décompose à l'aide de la chaleur, en produisant un fort dégagement de gaz. Le chlore ne l'attaque pas. Le brome produit une métamorphose qui n'a pas encore été étudiée. L'acide nitrique le convertit en acide nitropicrique. Il produit avec le sulfate ferreux et la baryte un sel barytique rouge qui paraît ressembler à un sel de l'acide nitrohématique. L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	59,47	12	59,55
Hydrogène. .	2,25	8	2,15
Nitrogène. .	15,76	4	15,20
Oxygène. . .	42,55	10	45,12

$= C^{12} H^6 N^2 O^4 + \ddot{N} \ddot{H}$, formule dans laquelle \ddot{H} peut-être échangé par \ddot{R} .

Cet acide est un acide copulé, dont la copule est probablement $C^{12} H^6 O \ddot{N}$. M. Laurent l'appelle *acide nitrophénésique*.

Il donne de très-beaux sels cristallisés jaunes ou oranges, dont les dissolutions laissent une tache jaune sur la peau. Ils déflagrent avec production de lumière et une faible explosion aux environs de la température du point de fusion du plomb. On obtient ces combinaisons en combinant l'acide directement avec les bases ou avec leurs carbonates.

Le *sel potassique* cristallise en aiguilles hexagones jaunes, qui deviennent rouges à 100°, et qui reprennent leur couleur primitive par le refroidissement. Quand on le chauffe, il fond avant de détoner. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation qu'il perd à 100° en décrépitant. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *sel sodique* est assez soluble, et cristallise en aiguilles jaunes douées d'un éclat soyeux.

Le *sel ammonique* est peu soluble dans l'eau froide et encore moins soluble dans l'alcool froid. Il se sépare par le refroidissement de sa dissolution dans l'eau bouillante en filaments soyeux qui s'étendent du fond du vase jusqu'à la surface du liquide. M. Laurent a obtenu de ces fils qui avaient $1 \frac{1}{2}$ pied de long.

Le *sel barytique* cristallise tantôt en grands prismes obliques à base hexagone dont les angles sont de 82° et de 135° 30', qui sont d'une couleur rouge analogue au bichromate potassique, tantôt en aiguilles jaunes qui ont la même composition. Il renferme dans l'un et l'autre cas, 3 atomes d'eau; il en perd 2 atomes dans le vide sur de l'acide sulfurique, et tous les 3 à 100°.

Le *sel strontique*, préparé à chaud par double décomposition avec le sel ammonique, se dépose en aiguilles soyeuses.

Le *sel calcique*, préparé de la même manière, se dépose en grains formés d'aiguilles déliées. Le *sel aluminique* se dépose aussi en aiguilles fines quand la dissolution est concentrée.

Le *sel cobaltique* est brun-jaunâtre, ainsi que sa dissolution, qui le dépose en prismes rectangulaires droits.

Sel plombique. Quand on mélange une dissolution bouillante de l'acide dans l'alcool, avec une dissolution étendue et bouillante d'acétate plombique dans l'alcool, il se dépose par le refroidissement de petites boules formées d'aiguilles microscopiques, qui sont composées de 2 atomes d'acide et 3 atomes d'oxyde plombique. Si, au lieu de cela, on mélange une dissolution de sel ammonique dans l'eau bouillante, avec une dissolution étendue et bouillante d'acétate plombique, il se précipite un sel dans lequel l'acide est combiné avec 2 atomes d'oxyde plombique et

4 atomes d'eau. Ce sel explosionne avec une grande violence quand on le chauffe.

Le *sel cuivrique* est soluble et se cristallise en aiguilles jaunes. L'ammoniaque précipite de sa dissolution des aiguilles jaunes, insolubles dans un excès d'ammoniaque.

Le *sel argentique* est peu soluble et s'obtient à l'état de précipité; mais il se dissout dans l'eau chaude et cristallise en aiguilles jaunes. Il est soluble dans l'alcool.

ACIDE NITROPICRIQUE. — M. *Laurent* a remarqué en outre que, lorsqu'on mêle le précipité que produit l'acide nitrique dans les eaux-mères impures qui restent après la préparation du sel ammonique de l'acide précédent, avec la masse résineuse insoluble dans l'ammoniaque, qu'on obtient en traitant l'huile de la houille par l'acide nitrique, et qu'on traite ce mélange par de l'acide nitrique bouillant, toute la masse se convertit en acide nitropicrique; on obtient de cette manière une si grande abondance de cet acide, que cette méthode de le préparer est sans contredit la plus avantageuse. On décante le liquide acide quand il est refroidi, on dissout l'acide à l'aide de la chaleur dans de l'ammoniaque caustique étendue, et on soumet le sel ammonique à plusieurs cristallisations successives, jusqu'à ce qu'il soit pur. On sépare ensuite l'acide au moyen de l'acide nitrique.

L'acide qu'on obtient de cette manière a la même composition que l'acide nitropicrique de l'indigo, et ses sels sont aussi semblables à ceux de ce dernier; mais il cristallise dans l'eau, l'alcool et l'éther en lames beaucoup plus grandes, et qui sont rectangulaires au lieu d'être triangulaires. Une dissolution alcoolique, abandonnée à l'évaporation spontanée, a fourni à M. *Laurent* des prismes hexagones très-aplatis, terminés par une pyramide à quatre faces, qui sont des rhombes de l'octaèdre.

Il a trouvé que quelques-uns de ses sels renferment des quantités d'eau différentes de celles qu'on leur attribuait en vertu d'expériences plus anciennes. Le sel barytique contient 13,54 p. 100 d'eau, c'est-à-dire 6 atomes au lieu de 5. Il a obtenu deux sels plombiques en mélangeant des dissolutions bouillantes étendues d'acétate plombique et du sel ammonique; l'un d'eux est peu soluble, jaune-foncé, et se précipite le premier en petits cristaux jaune-foncé, qui renferment 1 atome d'acide sur 2 atomes d'oxyde plombique et 1 atome d'eau; et l'autre se cristallise ensuite en larges lames jaune-pâle, composées de 2 atomes d'acide, 3 atomes d'oxyde plombique et 3 atomes d'eau; ce dernier pourrait bien être un sel double d'acétate plombique et de nitropicrate plombique basique (comp. le chrysoléate plombique, p. 272) dans lequel l'acide acétique lui aurait échappé. On obtient un sel avec 5 atomes d'oxyde plombique en mélangeant une dissolution bouillante d'acétate plombi-

que avec le sel ammoniac auquel on a ajouté préalablement un excès d'ammoniac. Il est probable que celui-ci renferme aussi de l'acide acétique.

GAZ DE HOUILLE. — M. *Penot* (1) a montré l'avantage considérable qu'il y a à employer de la houille sèche dans la préparation du gaz d'éclairage. La houille contient en général 10 p. 100 d'eau, qui se décomposent par la distillation en produisant de l'acide carbonique et de l'hydrogène ou de l'hydrogène carboné au minimum, aux dépens d'une partie du gaz d'éclairage proprement dit. Cet inconvénient ne se présente pas quand on sèche la houille préalablement. La quantité de gaz oléfiant que produit de la houille humide est à celle que produit de la houille sèche :: 160 : 240. M. L. *Schwartz* a constaté l'exactitude de cette proportion par des expériences exécutées sur une grande échelle à Mulhouse.

M. *Mallet* (2) a indiqué une meilleure méthode de purification du gaz d'éclairage, que par le lait de chaux, pour enlever l'hydrogène sulfuré. Il a trouvé que l'élément hépatique du gaz est du sulfure ammoniac, que le lait de chaux n'absorbe qu'imparfaitement; il fait passer le gaz préalablement dans deux vases qui contiennent du sulfate de fer ou de manganèse, puis dans du lait de chaux. Il se forme ainsi dans le premier appareil de lavage du sulfate ammoniac qui non-seulement couvre les frais d'achat du sel métallique, mais qui donne un gain net; et la presque totalité du soufre reste avec le sulfure de fer ou de manganèse, il ne reste ensuite que très-peu d'hydrogène sulfuré que le lait de chaux absorbe. Le gaz est si bien lavé par cette méthode, qu'il ne produit pas trace d'acide sulfureux en brûlant.

ACIDE KAKODYLIQUE. — M. *Bunsen* (3) a trouvé une méthode très-simple de convertir l'oxyde kakodylique en acide kakodylique, sans danger et en peu de temps. On fait macérer sous l'eau l'oxyde (c'est-à-dire l'alkarsine) avec une quantité suffisante d'oxyde mercurique, qui fournit l'oxygène nécessaire pour transformer l'oxyde en acide kakodylique, et l'on obtient une dissolution de kakodylate mercurique qu'on agite avec de l'oxyde kakodylique qu'on ajoute goutte après goutte et qui réduit le mercure à l'état métallique. Quand l'odeur qui accompagne chaque goutte ne disparaît plus, on a une liqueur qui produit jusqu'à la dernière goutte de l'acide kakodylique cristallisé. Il a fait de nouvelles expériences pour déterminer la composition de cet acide qui appartient au nombre des corps les plus difficiles à brûler complètement; il a néanmoins réussi au moyen du chromate plombique. Sa composition s'exprime par la formule :

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiv, 106.

(2) L'Institut, n° 399, p. 280.

(3) Correspondance privée.



Les éléments combustibles de cet acide ne s'oxydent pas quand on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, ou avec de l'acide nitrique le plus concentré, de 1,32. On peut, en distillant un mélange d'acide kakodylique et d'acide nitrique, séparer ce dernier entièrement sans apercevoir trace de décomposition; il reste ensuite dans la cornue une liqueur sirupeuse qui est une combinaison chimique d'acide nitrique et d'acide kakodylique, qui n'abandonne l'acide nitrique que lorsqu'à une température élevée l'acide double se détruit en produisant une faible explosion. L'acide kakodylique en contact avec le zinc dissout ce dernier en éprouvant une décomposition partielle; 1 atome d'acide kakodylique repasse à l'état d'oxyde kakodylique, et 2 atomes d'acide se combinent avec 2 atomes d'oxyde zincique nouvellement formé. 1 atome d'acide phosphoreux produit avec 1 atome d'acide kakodylique 1 atome de phosphate kakodylique. Le chlorure stanneux donne naissance à du chlorure kakodylique et de l'oxyde stannique. M. *Bunsen* a trouvé que cet acide n'est pas vénéneux, ce qui ne laisse pas que d'être remarquable, car il contient 54 p. 100 d'arsenic.

On a injecté une dissolution de 8 grains d'acide kakodylique dans la veine jugulaire d'un lapin sans que sa santé en fût altérée.

Les *kakodylates* sont tous solubles dans l'eau, et plusieurs d'entre eux cristallisent dans leur dissolution alcoolique.

Le sel *potassique* cristallise en mamelons analogues à la wawellite. Le sel *mercurique* cristallise en aiguilles fines et satinées.

Le sel *argentique* qui a été préparé en dissolvant l'oxyde argentique dans l'acide est neutre, $\overset{\cdot}{Ag} \overset{\cdot}{K}k$, et cristallise en longues aiguilles soyeuses; celui au contraire qu'on obtient en dissolvant du carbonate argentique dans l'acide présente une composition peu ordinaire, savoir, $\overset{\cdot}{Ag} \overset{\cdot}{K}k^3$; il ne se combine pas avec une plus grande proportion de base, quel que soit le temps pendant lequel on le laisse en contact avec du carbonate argentique; il est aussi cristallisable. Quand on mélange des dissolutions alcooliques de nitrate argentique et d'acide kakodylique, il se dépose au premier moment des aiguilles de $\overset{\cdot}{Ag} \overset{\cdot}{K}k$, qui ne tardent pas à se convertir en écailles nacrées d'un sel argentique double, composé de $\overset{\cdot}{Ag} \overset{\cdot}{N} + \overset{\cdot}{Ag} \overset{\cdot}{K}k$.

L'acide kakodylique se combine avec le chlorure cuivreux; cette combinaison est analogue à celles que forme l'acide chromique avec les chlorures.

ACIDE SUBÉRIQUE DISTILLÉ SUR DE LA CHAUX. — On sait que M. *Boussingault* a obtenu par la distillation de l'acide subérique sur de la chaux,

une huile volatile, qu'il a désignée par hydrure de subéryle, et qui passe à l'état d'acide subérique hydraté en s'oxydant à l'air, opération dans laquelle 1 atome de $C^8 H^{14} O$ absorbe 3 atomes d'oxygène, et forme $C^8 H^{12} O^3 + H$. M. *Tilley* (1) a préparé cette huile récemment, et a confirmé la composition qu'exprime la formule de M. *Boussingault*. Mais cette huile n'est pas le seul produit de cette distillation; on obtient un mélange de deux huiles différentes. Quand on distille ce mélange jusqu'à ce que son point d'ébullition ait atteint 178° , il reste dans la cornue l'huile découverte par M. *Boussingault*.

M. *Tilley* a trouvé qu'elle produit par son oxydation au moyen de l'acide nitrique, outre de l'acide subérique, une quantité assez notable d'un acide qui cristallise en aiguilles. Lorsqu'on la sature de chlore gazeux tandis qu'on la refroidit extérieurement, et qu'on chasse ensuite l'excès de chlore par un courant d'air sec, on obtient un corps huileux épais, qui noircit et se détruit quand on le chauffe; si l'on traite sa dissolution alcoolique par de l'hydrate potassique et qu'on ajoute ensuite de l'eau, il se précipite un corps éthéré, qui ressemble au benzoate éthylique.

DISTILLATION SÈCHE DES XANTHATES. — M. *Couërbe* (2) a publié les détails de ses expériences sur les produits de la distillation des sels doubles que forme le sulfide carbonique, en se combinant avec l'oxyde éthylique et avec d'autres oxybases; j'ai déjà mentionné les résultats généraux de ce travail dans le Rapport précédent, p. 247. J'ajouterai maintenant quelques détails sur la composition et les propriétés des deux corps nouveaux la *xanthile* et la *xantharine*. Avant de commencer la description de ces composés, je dois faire observer que le corps désigné par xanthile, dans la notice précédente, a été appelé *xantharine* dans le dernier mémoire, et que le corps appelé auparavant xantharine s'appelle maintenant *xanthile*.

Le *xanthile* s'obtient au moyen de l'huile décrite par M. *Zeise*, sous le nom de *xanthogenol*, qui se forme par la distillation du xanthate potassique, et qui d'après M. *Couërbe* se compose de sulfide carbonique, de sulfhydrate éthylique (mercaptan Z), et de xanthile. Quand on chauffe cette huile à 100° dans un appareil distillatoire, les deux premiers corps passent à la distillation et le résidu consiste en xanthile et un peu de xantharine qu'on enlève en le dissolvant dans l'alcool auquel on a ajouté un peu d'hydrate potassique; la xantharine se décompose et l'on sépare le xanthile en ajoutant de l'eau à la dissolution alcoolique; le xanthile vient surnager à la surface, où on le recueille pour le sécher sur du chlorure calcique.

(1) Ann. der Chem. et Pharm., xxxix, 166.

(2) Journal für pr. Chemie, xxur, 96.

Ce corps est un liquide incolore doué d'une odeur pénétrante et nauséabonde ; sa pesanteur spécifique est 0,894 (la température n'a pas été indiquée) ; la densité de sa vapeur est 5,564. Il entre en ébullition à 150°. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	45,401	4	45,650
Hydrogène. . .	9,625	10	9,595
Oxygène. . . .	45,599	5	44,755

= C⁴ H¹⁰ + 5 O. Cette formule semble indiquer que ce corps est un degré d'oxydation supérieure de l'éthyle, dans lequel ce dernier est peut-être dans la même modification isomère que dans l'éther ordinaire. Si l'on calcule la densité de sa vapeur d'après la formule dans la supposition que tous les volumes sont condensés en 2 volumes et non en 4, on obtient 5,6855. La vapeur d'éther présente la même condensation.

On obtient la *xantharine* par la distillation du sel plombique, qui doit être entièrement privé d'eau pour cette opération. Il passe au plus 54 p. 100 de liquide à la distillation.

On soumet ce liquide, dont le point d'ébullition est très-peu élevé, à une nouvelle distillation. Ce qui passe jusqu'à + 60° est du sulfhydrate éthylique et du sulfide carbonique; entre 60° et 140°, on obtient ces mêmes produits mélangés avec de l'alcool et une petite quantité du produit suivant. On recueille séparément ce qui passe dès que le point d'ébullition a atteint 145°; et l'on distille le produit une seconde fois sur de l'hydrate potassique et de l'eau, pour enlever le soufre qui y est dissous. C'est la *xantharine*.

La *xantharine* est un liquide incolore doué d'une odeur particulière et agréable, sa saveur est douce; sa pesanteur spécifique est 1,012, la densité de sa vapeur est 4,541.

Soumise à l'analyse élémentaire, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	46,562	8	46,59
Hydrogène	7,726	16	7,66
Soufre.	15,307	1	15,54
Oxygène	50,405	4	50,47

= C⁴ H¹⁰ S O + C⁴ H⁶ O³, formule qui représente de l'acide sulféthylrique (Rapp. 1841, p. 205), dans lequel l'atome d'acide sulfurique est remplacé par 1 atome d'acide acétique; ce dernier serait cependant dépourvu de sa propriété de saturer des bases. La densité de sa vapeur ne confirme nullement l'exactitude de cette formule, car, en divisant le poids de la somme de ses éléments par 5, on n'obtient que 4,26; or une

condensation en 3 volumes n'est pas un cas ordinaire, quoiqu'on ne puisse pas l'envisager comme impossible.

La xantharine produit avec une dissolution alcoolique de potasse, un sel blanc cristallin; mais la moitié de la xantharine, à peu près, reste en dissolution. On peut obtenir ce sel à l'état de pureté, en le lavant avec de l'éther. L'analyse élémentaire de ce sel s'accorde assez bien avec l'idée que 1 atome de xantharine s'est combiné avec 1 atome de potasse, pour former de l'acéto-sulféthylate potassique; mais M. *Couërbe* déduit

de l'analyse la formule $\overset{\text{K}}{\text{K}} + 3 \overset{\text{K}}{\text{K}} \text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^3$, qui représente une combinaison de 3 atomes d'acétate potassique avec 1 atome de trisulfure potassique. Cette dernière formule supposerait que la xantharine renferme 3 atomes d'oxygène au lieu de 4. Le résultat analytique de M. *Couërbe* tient le milieu entre les deux interprétations, et donne 2,1 p. 100 d'oxygène de plus que n'en suppose la seconde formule qui s'approche cependant plus de l'analyse que la première. En attendant, une combinaison formée de sulfure potassique et d'acétate potassique n'est pas précisément un genre de combinaison ordinaire. Il ne dit point avoir fait d'expériences avec la dissolution de ce sel dans de l'eau, cependant il aurait été facile de s'assurer s'il se forme, par exemple, un précipité de sulfure métallique et un acétate soluble dans la liqueur, ou bien si toute la partie électro-négative se combine avec la base métallique; un sel zincique aurait donné des réactions décisives à cet égard.

M. *Couërbe* a cherché en outre à déterminer la quantité des produits de distillation que fournissent les xanthates potassique et plombique; je passerai les détails sous silence, parce que ces déterminations résultent de calculs théoriques basés sur des expériences approximatives.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR DIFFÉRENTES PARTIES DES VÉGÉTAUX. —M. *Winckler* (1) et M. *Elsner* (2) ont examiné les réactions que produisent les différentes espèces d'écorces de quinas. MM. *Henry* et *Gayen* (3) ont analysé le cortex monesiaæ; M. *Leroy* (4) a analysé l'écorce du prunus spinosa; M. *Riegel* (5) a analysé le radix lapathi acuti; M. *Walz* (6) a analysé la feuille de parisquadrifolia, et y a trouvé outre la matière analogue à la smilacine, une quantité notable d'asparagine, surtout dans les jeunes racines. M. *Schartling* (7) a analysé le byssus myrtilli, et a trouvé qu'il est principalement composé d'une matière ni-

(1) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 240.

(2) Ibid., p. 580.

(3) Journal de Pharm., xxvii, 20.

(4) Journal de Chimie médic., vii, 3.

(5) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 697.

(6) Ibid., 690.

(7) Forh. ved de Skand. Naturf. andet Møde, p. 229.

trogénée analogue à l'épiderme de la peau des animaux ou à la corne, d'un peu de graisse et de chlorophylle. Le même (1) a analysé le son de riz, et a trouvé qu'il contient les éléments ordinaires des céréales; la balle contient une forte proportion de silice. On l'utilise comme combustible dans les moulins à riz; elle laisse 13,62 p. 100 de cendre composée de 95,46 p. 100 de silice, 1,70 d'oxyde ferrique et de manganèse, 2,41 de phosphate calcique, et 1,97 de sels solubles dans l'eau. *M. Scharling* croit que c'est de là que vient le nom des pierres de riz des Chinois, parce qu'ils employaient la cendre de la balle de riz pour leur préparation. Il a produit une masse qui ressemblait assez aux pierres de riz des Chinois, en fondant ensemble 15 parties de cette cendre, 35 parties de litharge, 6 parties de terre à porcelaine, et 4 parties de borax.

1) Forh. ved de Skand. Naturf. andet Møde, 232.



CHIMIE ANIMALE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — Le moment approche pour la chimie animale, où l'expérience qu'on a acquise par l'étude des métamorphoses qui s'opèrent dans les produits organiques de nos laboratoires, nous conduira à des spéculations chimiques sur celles qui s'opèrent dans les corps vivants, et où les chimistes qui ne pressentent pas la nécessité de connaissances profondes, spéciales et détaillées sur chaque partie de la physiologie en particulier, nous indiqueront hardiment quels sont les phénomènes chimiques qui ont lieu dans les opérations de la force vitale. Cette espèce facile de chimie physiologique est créée sur la table à écrire, elle est d'autant plus dangereuse qu'elle est développée avec plus de génie, car la foule des lecteurs ne saura pas distinguer ce qui peut être exact, de ce qui n'est que possible ou probable, et de cette manière elle sera égarée par les probabilités, elle les considérera comme des réalités, et une fois admises dans la chimie physiologique elles nécessiteront des efforts considérables pour les bannir. La facilité qu'il y a à faire de la chimie physiologique de cette manière, pour ceux qui ont une grande expérience en chimie et une faculté de combiner très-développée, et probablement le désir d'être le premier qui met au jour cette *physiologie de probabilité*, fera naître une émulation pour la priorité, qui hâtera la fausse direction de la science. Dans cet état de choses, c'est avec une grande satisfaction que j'annonce l'ouvrage suivant sur la chimie physiologique : C. G. *Lehmann's Lehrbuch der physiologischen Chemie*, dans lequel l'auteur semble avoir choisi une autre voie. La première partie a paru dans la seconde moitié de l'année 1841 (1), et il n'en est pas parvenu d'autre à ma connaissance. Cet ouvrage est remarquable parce qu'il est basé sur une philosophie chimique profonde et réfléchie, au moyen de laquelle l'auteur cherche à passer du connu à l'inconnu,

(1) Le titre porte : 1842 ; mais je l'ai reçue ici à Stockholm long-temps avant la fin de l'année 1841.

des effets aux causes, et de ces dernières aux lois ; en un mot il tâche de marcher dans la seule route qui peut le conduire au but avec l'espérance du succès. Je considère cet ouvrage comme une aurore pleine d'espérance pour la véritable physiologie de la chimie animale. L'auteur paraît être très-familier avec les travaux d'autres chimistes sur la chimie animale ; il annonce qu'il s'occupe lui-même de recherches sur cette partie de la chimie, dont il insère les résultats dans son ouvrage, et dont il publiera les détails plus tard dans les journaux périodiques. Si la suite est aussi bonne que le commencement, l'auteur aura bien mérité de la science.

COURANTS ÉLECTRIQUES NATURELS DANS DES ANIMAUX VIVANTS. — MM. *Zantedeschi et Favio* (1) et M. *Roberts* (2) ont fait quelques expériences, dans le but de constater l'idée que des courants électriques parcourent les nerfs et constituent le principe le plus actif de la force nerveuse ; idée qu'on avait admise comme vraisemblable depuis bien long-temps. Je me bornerai à renvoyer le lecteur aux mémoires sans en rendre compte, parce qu'ils ne conduisent à aucun résultat décisif.

ÉLÉMENTS DU SANG DE NATURE ALBUMINEUSE. — M. Jos. *Scherer* (3) a fait, dans le laboratoire de M. *Liebig*, quelques analyses très-importantes sur différentes matières animales, et en particulier sur les éléments du sang de nature albumineuse.

Il s'est servi dans ces analyses par la combustion, soit d'oxyde cuivrique, soit de chromate plombique, ce qui a fait voir que l'oxyde cuivrique ne brûle ces matières qu'imparfaitement, et qu'on obtient quelquefois, en s'en servant, 1 p. 100 de carbone de moins qu'on ne devrait en obtenir réellement.

Il a fait cinq analyses de la fibrine, cinq de l'albumine tirée de différents liquides, tels que du sérum, du pus et d'une liqueur d'hydropique, cinq de caséine et trois de protéine ; je ne reproduirai que les résultats obtenus avec le chromate plombique. Le nitrogène a été déterminé par la comparaison des volumes relatifs de l'acide carbonique et du nitrogène, dont le rapport est : 4 : 8, et surtout par la combustion avec la chaux potassée qui donnait une quantité d'ammoniaque correspondant à ce rapport. L'oxygène des trois premiers comprend aussi le soufre et le phosphore, qui s'y trouvent en très-petite quantité, et qu'on n'a pas déterminés séparément ; la cendre a été déduite dans toutes ces analyses :

(1) L. and E. Ghil. Mag., xviii, 271.

(2) Ibid., xix, 31.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., xl, 1.

	FIBRINE.				ALBUMINE.				
Carbone...	54.454	54.976	54.686	54.844	55.461	55.097	54.921	54.663	54.302
Hydrogène...	7.069	6.867	6.835	7.219	7.201	6.880	7.077	7.022	7.176
Nitrogène...	15.762	15.913	15.720	16.065	15.673	15.681	15.465	15.839	15.717
Oxygène...	22.715	22.244	22.759	21.872	21.665	22.342	22.537	22.476	22.805

	CASÉINE.				PROTÉINE.			
Carbone.....	54.825	54.721	54.665	54.580	54.507	55.300	55.160	54.848
Hydrogène.	7.153	7.239	7.465	7.352	6.913	6.940	7.055	6.959
Nitrogène.	15.628	15.724	15.724	15.696	15.670	16.216	15.966	15.847
Oxygène.....	22.394	22.316	22.146	22.372	22.910	21.544	21.819	22.346

J'ai réuni les résultats de ces expériences en forme de tableau pour qu'on puisse voir d'un seul coup d'œil les quantités relatives de chaque élément, qui montrent bien que tous ces corps possèdent la même composition et qu'ils sont composés ainsi que M. *Mulder* l'a prouvé antérieurement, de protéine combinée avec de petites quantités variables de soufre, de phosphore et de phosphate calcique qui occasionnent la différence de leurs propriétés, et les petites variations dans les résultats numériques de l'analyse.

M. *Scherer* attribue à la protéine une formule différente de celle de M. *Mulder*; voici les résultats calculés de ces deux formules :

	M. <i>Mulder</i> .		M. <i>Scherer</i> .	
	Atomes.	Sur 100 p.	Atomes.	Sur 100 p.
Carbone	40	53,29	48	53,742
Hydrogène . . .	62	7,00	72	6,827
Nitrogène. . . .	10	16,01	12	16,145
Oxygène	12	21,70	14	21,288
Poids atomiques.		5329,528		6318,1

Il est clair qu'il est d'une haute importance de connaître exactement le nombre d'atomes et le poids atomique de la protéine. Ces deux calculs s'accordent à peu près aussi bien l'un que l'autre avec les résultats de l'analyse, qui ne pourront jamais présenter entre eux assez peu de différence pour qu'on puisse décider laquelle de ces deux formules est la plus exacte; d'un autre côté on peut commettre de graves erreurs en basant des vues spéculatives sur une formule inexacte. Il est donc bien urgent d'acquiescer plus de certitude à cet égard, car il pourrait même arriver que ni l'une ni l'autre de ces formules ne renfermât le nombre d'atomes véritable.

Si l'on compare le résultat calculé de la formule de M. *Scherer* avec les

résultats numériques qui se trouvent sur le tableau ci-dessus, on remarque qu'aucune analyse n'a donné pour le carbone un chiffre aussi élevé que 55,742 p. 100 et que le résultat analytique oscille aux environs de 55,29. La formule de M. Scherer suppose 16,143 p. 100 de nitrogène, tandis qu'une seule analyse a donné un résultat aussi élevé, elles oscillent toutes autour du nombre de M. Mulder, 16,01. Si en outre on jette un coup d'œil sur l'analyse de l'acide sulfoprotéique de M. Mulder, dont il est plus facile de déterminer avec exactitude le poids de l'acide sulfurique, on trouve que l'atome d'acide sulfurique se combine avec 5529,5 de protéine, ce qui porte à croire que le nombre d'atomes proposé par M. Mulder s'approche le plus de la vérité. En faisant cette remarque, j'ai eu en vue l'emploi que M. Scherer a fait de sa formule pour des analyses d'autres matières animales dont il sera question plus bas.

M. Scherer a fait quelques expériences dans le but de s'assurer si la fibrine du sang qui a été dissoute dans une dissolution concentrée de salpêtre, se comporte ensuite comme de l'albumine, propriété qui avait été signalée par M. Denis.

Il a trouvé que la fibrine du sang d'un bœuf tué ne se dissout point, ou bien en quantité insignifiante, dans une dissolution de salpêtre, si elle n'a pas été préalablement séchée et pulvérisée, et que même dans ce cas la plus grande partie ne se dissout pas. M. Denis a répondu à l'occasion de ce résultat que cette expérience n'avait jamais réussi avec de la fibrine de sang artériel ni avec la crusta inflammatoria; tandis qu'elle réussit toujours avec de la fibrine de sang veineux humain. M. Scherer a constaté par ses propres expériences l'exactitude de cette assertion de M. Denis, et il affirme avec ce dernier que la fibrine se convertit en albumine en se dissolvant dans du salpêtre. Quant aux objections que j'avais faites relativement à la différence qui existe entre la fibrine dissoute et l'albumine, et qui consiste en ce que la fibrine ne se coagule dans cette dissolution qu'à $+74^{\circ}$ tandis que l'albumine se coagule entre 60° et 61° et que la dissolution de fibrine produit un précipité quand on l'étend d'eau, M. Scherer n'a répondu qu'à la seconde, en disant que, lorsqu'on sature exactement l'alcali du sérum ou du blanc d'œuf par de l'acide acétique et qu'on étend la liqueur avec de l'eau, elle se trouble et il se dépose après quelques instants des flocons d'albumine. Quand les expériences ont pour but de prouver que deux corps sont identiques, on peut admettre des preuves de ce genre; mais quand il s'agit de ces recherches délicates dans lesquelles on se propose de découvrir s'il existe des différences dans les propriétés, elles sont tout à fait insuffisantes. La fibrine se précipite immédiatement en flocons volumineux quand on étend la liqueur suffisamment; tandis que lorsqu'on traite l'albumine, comme il a été dit, elle se trouble et dépose ensuite l'albumine à l'état coagulé, ce qui tient à ce que l'acide se combine avec l'albumine là où on le verse

avant que l'alcali soit en entier saturé par l'acide, et qu'en agitant il en est séparé par l'alcali.

En réfléchissant un peu sur ce sujet on trouvera effectivement que, si la différence signalée par M. *Mulder* entre la quantité de soufre et de phosphore contenus dans la fibrine et l'albumine existe, ce changement ne peut pas avoir lieu par cela seul que la fibrine se dissout dans la solution de salpêtre.

M. *Scherer*, pour se rendre compte de la cause pour laquelle la fibrine de sang artériel ne se dissout pas dans la dissolution de salpêtre, exposa de la fibrine humide de sang veineux sur du mercure, dans une atmosphère d'oxygène, et trouva qu'elle transformait assez rapidement l'oxygène en gaz acide carbonique et s'emparait elle-même d'une portion d'oxygène qui n'était pas remplacée par du gaz acide carbonique, mais qu'une ébullition de quelques minutes lui enlevait cette propriété. Il a observé d'un autre côté que de la viande de bœuf, après avoir bouilli pendant plusieurs heures, possédait cette propriété d'une manière durable. Il conclut de là que c'est l'influence que l'air exerce par la respiration sur la fibrine obtenue en fouettant du sang de bœuf, qui est généralement du sang artériel, quand l'animal a été tué, qui est la cause qu'elle ne se dissout pas dans l'eau salpêtrée. On ne comprend pas très-bien comment la même influence ne s'exerce pas pendant la préparation et les lavages de la fibrine veineuse.

M. *Scherer* a trouvé du reste que la fibrine veineuse ne se dissout pas dans l'eau salpêtrée après avoir été portée à l'ébullition; d'où il conclut que la fibrine éprouve par l'ébullition une modification analogue à la coagulation de l'albumine, qu'elle n'éprouve pas quand elle se sépare simplement du sang, mais qu'elle ne change pas d'état. M. *Scherer* a-t-il pu ignorer que la fibrine se métamorphose par l'ébullition et qu'il s'en dissout une partie? Il a trouvé aussi que la fibrine qui a bouilli ne dégage point d'oxygène de l'hyperoxyde hydrique.

Une dissolution de fibrine dans l'eau salpêtrée devient trouble à la surface au bout de quelque temps, et elle dépose peu à peu de haut en bas des flocons blancs qui ne se redissolvent plus dans de nouvelle eau salpêtrée. Ceci le conduit à envisager le précipité comme de la fibrine, qui se trouve être dans le même état que celle du sang artériel; quoique ce précipité, d'après ce que nous avons vu plus haut, dût être de l'albumine; et il n'ajoute pas s'il dégage ou non de l'oxygène de l'hyperoxyde hydrique.

M. *Scherer* rapporte que de concert avec M. *Liebig* il a recueilli du sang d'une veine, par une saignée, dans une dissolution concentrée de sulfate sodique; que le mélange s'est conservé liquide pendant plusieurs heures, et qu'au bout de huit heures il s'est séparé à la surface une couche épaisse de deux pouces d'une sorte de croûte solide, incolore et

transparente, qui après avoir été enlevée a été remplacée par une nouvelle au bout de quelques heures.

M. *Scherer* croit que c'est sur la propriété de la fibrine de se dissoudre dans l'eau salpêtrée que repose l'usage du salpêtre comme médicament dans les maladies inflammatoires, dans lesquelles la quantité de la fibrine du sang augmente d'une manière surnaturelle; et il ne doute pas que l'usage continuel d'aliments salés contribue à produire le scorbut, à cause de la propriété des sels de dissoudre les éléments albumineux et de leur enlever ainsi leur nature plastique.

L'albumine, d'après les expériences de M. *Scherer*, n'exerce pas la même influence sur l'air que la fibrine. L'eau froide fréquemment renouvelée extrait du sel marin et du carbonate potassique d'un sérum qui a été séché à une température inférieure à celle où l'albumine se coagule, et qui a été réduit en poudre grossière. Le résidu qui reste après cette opération ne se dissout pas dans l'eau à $+ 30^{\circ}$ ou 32° , et sa cendre ne contient point d'alcali; mais il convertit l'oxygène en acide carbonique.

Ce qui se dissolvait dans l'eau outre l'alcali, ne se coagulait pas par l'ébullition, comme on pouvait le prévoir, mais pendant l'évaporation il se déposait à la surface de la dissolution une pellicule analogue à de la caséine déposée par l'évaporation. On obtenait absolument le même résultat en ajoutant au sérum une petite quantité d'alcali; les pellicules déposées par le lait ainsi que par le sérum ont été rassemblées et analysées par la combustion, qui a donné :

	De lait.	De sérum.
Carbone . . .	56,257	53,774
Hydrogène . .	7,352	7,223
Nitrogène . .	13,871	13,627
Oxygène . . .	20,560	20,874

Il conclut de ces expériences, ainsi que de quelques autres, que la caséine n'est probablement pas autre chose qu'une combinaison d'albumine avec une base, qui est la cause de sa solubilité dans l'eau et l'alcool bouillant. C'est une chose frappante que la rapidité avec laquelle on tire des conséquences d'expériences dont il n'y a pas une seule dont le but est de prouver qu'on aurait pu commettre une erreur. Il aurait été bien facile de produire du caséum en soumettant à l'action de la présure l'albumine qui avait été traitée comme il a été dit; cet essai à la fois aisé et décisif n'a pas été fait.

M. *Scherer* a fait aussi quelques expériences qui ont confirmé le fait signalé par M. *Magnus*, que le sang renferme une forte proportion de gaz acide carbonique dissous.

LA COULEUR DE L'HÉMATINE N'EST PAS DUE AU FER. — Une autre expérience a conduit M. *Scherer* à un résultat tout à fait inattendu: il a

trouvé qu'on peut enlever à la matière colorante rouge du sang, l'hématine, tout le fer qu'elle contient, sans altérer ses propriétés ni sa couleur rouge. Il sécha un caillot de sang, le réduisit en poudre fine, et le tritura dans un mortier avec de l'acide sulfurique concentré. Il délaya ensuite le mélange avec de l'eau et laissa reposer; le dépôt était incolore et la liqueur claire renfermait une quantité notable de sulfate ferrique qui était facile à reconnaître par les réactifs ordinaires. Après avoir bien lavé le dépôt avec de l'eau pour enlever l'acide sulfurique et le fer qui l'accompagnait, on le fit bouillir dans de l'alcool, qui prit une couleur rouge de sang intense, due à du sulfate d'hématine qui s'était dissous. On distilla l'alcool et l'on brûla la matière colorante, qui laissa une cendre blanche qui ne renfermait pas trace d'oxyde ferrique. Cette circonstance est très-remarquable si l'observation que nous venons de citer est exacte, quoique le fait ne soit pas nouveau. *Brande* a signalé (*Annales de Chimie*, XCIV, p. 52), il y a fort long-temps, que la matière colorante du sang ne contient pas de fer, et cette découverte a été confirmée plus tard par les expériences de *Vauquelin* (*Annales de Chimie et de Physique*, I, 9). Ceci m'a engagé alors à faire digérer du cruor, d'après l'indication de *Brande*, pendant six heures, dans quatre parties d'acide sulfurique étendu de huit parties d'eau, à une température inférieure mais voisine de 70°. J'ai trouvé à cette occasion que la partie insoluble dans l'acide donnait une cendre qui renfermait de l'oxyde ferrique plus pur que la dissolution, et que la quantité qu'on en obtenait correspondait exactement à celle qu'on devait obtenir par l'analyse de l'hématine (*Ann. de Ch. et de Phys.*, V, 42). Il reste maintenant à savoir si l'acide sulfurique concentré peut produire une réaction plus complète sur du cruor séché que l'acide sulfurique étendu sur le cruor encore humide.

FIBRINE DE CHEVAL. — M. *Fellenberg* a communiqué dans un mémoire détaché (1), quelques vingtaines d'analyses par combustion de fibrine de cheval dans toutes les modifications que pouvaient produire l'état de santé et l'âge, en la retirant du sang, de la chair, etc., etc. Il faut avouer qu'il n'a pas craint la peine; mais il paraît avoir oublié qu'une seule analyse parfaitement bonne vaut mieux que cent analyses qui ne le sont pas. Ceux qui font les analyses par douzaines ne se doutent pas combien de soins, de temps et d'expériences de contrôle exige *une* analyse parfaitement bonne; et le nombre d'analyses qu'ils font décèle le peu de peine qu'ils se donnent. Les analyses oscillent, il est vrai, autour de la composition de la protéine, mais souvent elles s'en écartent de plusieurs pour cent, relativement au carbone qui probablement n'a pas été entièrement brûlé; elles le conduisent, en outre, à des formules différentes pour cha-

(1) Fragments de recherches comparées sur la nature constitutive de différentes sortes de fibrine du cheval, dans l'état normal et pathologique, par L.-R. de *Fellenberg*. Berne, 1841.

que variété de fibrine de cheval , et ces formules renferment des nombres d'atomes de nitrogène impairs, en général 11 atomes. Il n'y a aucun intérêt à citer des conséquences physiologiques qui sont basées sur des analyses de ce genre.

RECHERCHES SUR LE CERVEAU. — M. *Frémy* (1) a publié ses recherches sur la graisse du cerveau, dont il a été dit quelques mots dans le Rapport précédent, p. 265.

Le cerveau se compose, selon lui, de 7 p. d'albumine, 5 p. de graisse et 80 p. d'eau. Cette graisse est composée d'oléine, d'acides oléique et margarique, qu'on peut enlever par l'alcool bouillant, et de trois autres espèces de graisses, savoir : la cholestérine, l'acide cérébrique et l'acide phospho-oléique, qu'on peut extraire par l'éther, après avoir enlevé les premières. Une partie de ces acides gras est combinée avec la soude, et constitue de véritables savons.

On hache le cerveau en très-petits morceaux, qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool ; et ensuite on laisse le résidu pendant plusieurs jours dans l'alcool, dans le but d'en extraire les dernières traces d'eau. Les dissolutions dans l'alcool, qu'on a décantées pendant qu'elles étaient bouillantes, déposent un peu de graisse qui est de l'acide cérébrique, de l'acide phospho-oléique et de la cholestérine impure, et l'alcool retient en dissolution les graisses ordinaires. On exprime l'albumine coagulée qui compose le résidu ; pour en éloigner l'alcool, on broie rapidement la masse exprimée avant que l'alcool qu'elle retient puisse attirer de l'humidité, puis on la traite à plusieurs reprises, d'abord par de l'éther froid, puis par de l'éther bouillant.

On distille les dissolutions dans l'éther, qui laissent une masse glutineuse ; on délaye cette dernière dans de l'éther froid, et on obtient ainsi une masse blanche dont on sépare l'éther par la décantation. Cette masse est l'acide cérébrique souillé par du cérébrate calcique et sodique, et par de l'acide phospho-oléique combiné avec les mêmes bases.

On la reprend par de l'alcool anhydre bouillant, légèrement acidulé par de l'acide sulfurique ; il se précipite du sulfate sodique, du gypse et un peu d'albumine qu'on sépare en filtrant la dissolution bouillante. Il se dépose par le refroidissement de l'acide cérébrique, souillé par de l'acide phospho-oléique, qu'on enlève avec un peu d'éther froid, qui ne dissout pas l'acide cérébrique.

ACIDE CÉRÉBRIQUE. — On redissout, et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises l'acide cérébrique dans l'éther bouillant.

Il est incolore et présente de petits grains cristallins qui fondent à une température fort élevée, et qui se décomposent à une température peu supérieure. A l'approche d'un corps allumé il s'enflamme, répand une

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, II, 463.

odeur particulière, et laisse un charbon volumineux qui rougit le tournesol. Il est soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther froid, et assez soluble dans l'éther bouillant. Il a la propriété caractéristique de se gonfler dans l'eau et de produire une masse analogue à de la gelée d'amidon, tout en étant insoluble dans l'eau. C'est un des acides les plus faibles; son affinité pour les bases est plus faible que celle des acides gras, et tient le milieu entre celle-ci et celle des combinaisons de protéine. On ne cite pas s'il donne une réaction acide sur les couleurs végétales. Soumis à l'analyse, il a donné :

Carbone.	66,7
Hydrogène	10,6
Nitrogène.	2,5
Phosphore.	0,9
Oxygène.	19,5

100 parties de cet acide saturent 8,46 p. de baryte qui renferment 0,884 d'oxygène, de sorte que si cette détermination est exacte il renfermerait 22 fois plus d'oxygène que la base. Il paraîtrait, d'après cela, que cet acide renferme un corps acide copulé avec plusieurs atomes d'un oxyde organique, et que son poids atomique est très élevé.

Ses sels sont insolubles dans l'eau, même les sels à base d'alcali. Quand on fait bouillir l'acide avec un alcali, il se forme bien un sel; mais il ne se dissout pas. Il vaut mieux dissoudre l'acide dans l'alcool bouillant, et verser la base dans la dissolution; la combinaison se sépare immédiatement.

ACIDE PHOSPHO-ÉLAIQUE. — L'acide phospho-élaïque (acide oléophosphorique, Fr.) est contenu dans la dissolution étherée d'où l'on a séparé l'acide cérébrique; après avoir distillé l'éther, il reste sous forme d'une masse glutineuse qui renferme un peu de sel sodique de cet acide. Pour enlever ce sel, on traite le résidu par un acide étendu, qui s'empare de la base, et ensuite on le lave avec de l'eau. L'acide phospho-élaïque se dissout dans l'alcool bouillant et se dépose de nouveau par le refroidissement. Il est difficile de lui enlever les dernières traces de cholestérine et d'acide cérébrique.

Il présente une masse glutineuse jaunâtre qui brûle avec flamme, et qui laisse, après la combustion, un charbon acide par la présence d'acide phosphorique. Il gonfle un peu dans l'eau, mais ne s'y dissout pas. Il est très-soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool froid, et assez soluble dans l'éther. Il produit avec les alcalis des savons solubles dans l'eau; ses combinaisons avec les autres bases sont insolubles.

On n'a pas pu déterminer sa composition, vu la difficulté qu'il y a à l'obtenir à l'état de pureté. M. *Frémy* a trouvé qu'il contient 1,9 à 2 p. 100 d'acide phosphorique; et toutes les expériences qu'on a faites avec

lui prouvent qu'il est un acide phosphorique copulé, dont la copule est l'élaïne qu'on peut séparer très-facilement. Il se décompose par la simple ébullition dans l'eau ou dans l'alcool. L'eau retient un peu d'acide phosphorique en dissolution, et on peut extraire de l'élaïne du résidu de l'acide en le traitant par de l'alcool froid. Quand on le fait bouillir dans de l'alcool, ils se dissolvent tous deux, et il se dépose de nouveau de l'acide phospho-élaïque par le refroidissement; si pendant l'ébullition on ajoute un acide, l'élaïne se sépare de l'acide phosphorique; et si l'on fait bouillir l'acide avec de l'hydrate potassique, l'élaïne se saponifie entièrement, et la dissolution renferme de l'acétate et du phosphate potassique ainsi que de la glycérine. On n'a cependant pas pu réussir à combiner directement l'élaïne avec l'acide phosphorique, de manière à former l'acide en question. M. Frémy a analysé l'élaïne qu'il avait séparée de cet acide, et il a trouvé qu'elle possède la même composition que l'élaïne ordinaire de la graisse humaine.

M. Chevreul a exprimé, il y a long-temps, l'idée que cet acide est une combinaison d'élaïne et d'acide phosphorique, et que l'huile jaune phosphorée que Vauquelin a extraite du cerveau possède une composition semblable.

M. Frémy a trouvé les mêmes acides gras dans les nerfs, dans la moelle épinière et dans le foie.

Quand on veut séparer la cholestérine, on fait bouillir le premier extrait du cerveau dans l'éther, avec de l'alcool qui renferme un peu de potasse, pour convertir les acides gras en sels. L'alcool dépose par le refroidissement tout ce qu'il a dissous de ces sels et la cholestérine, qu'on extrait ensuite avec de l'éther, et qu'on fait cristalliser plusieurs fois de suite.

Nous avons déjà mentionné, dans le Rapport précédent, l'opinion de M. Frémy sur les acides gras que M. Couërbe a découverts dans le cerveau.

ALBUMINE DU CERVEAU. — M. Jones (1) a analysé l'albumine du cerveau après l'avoir fait bouillir avec de l'alcool, pour en extraire tout les sels à base alcaline, puis avec de l'éther pour enlever toute la graisse.

Il a trouvé 53,50 de carbone, 7,10 d'hydrogène, 16,13 de nitrogène et 21,00 de soufre, de phosphore et d'oxygène; elle possède par conséquent la composition ordinaire de l'albumine.

ACTE DE LA DIGESTION. — M. J. Scherer (2) a fait quelques essais sur la digestion. Il a préparé un suc gastrique artificiel avec de la présure (la membrane intérieure d'un estomac de veau) et de l'acide chlorhydrique très-étendu, et y a fait digérer à $+ 37^{\circ},5$, dans des vases diffé-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xL., 68.

(2) Ibid., p. 9.

fents, du gluten de froment bouilli et de la viande de bœuf bouillie. Ces matières commencèrent, au bout de quelques heures, à être transparentes sur les bords, et au bout de 14 heures elles étaient presque entièrement dissoutes. Il filtra les deux liqueurs et porta de petites épreuves à l'ébullition sans qu'elles présentassent trace de coagulation. Le carbonate potassique y produisait des flocons qui se dissolvaient dans un excès du réactif. L'alcool les troublait aussi ; les deux liqueurs se comportaient exactement de la même manière.

Il mélangea ensuite chacune de ces liqueurs séparément avec de la bile de veau fraîche, renferma chacune d'elles dans un nouet bien serré fait avec un morceau bien lavé du duodénum du même veau, et suspendit ces deux nouets dans de l'eau distillée ; au bout de 10 heures il renouvela l'eau. La première eau se troubla par l'ébullition et déposa des flocons qui possédaient toutes les propriétés du blanc d'œuf coagulé ; elle produisait des précipités avec l'alcool et le chlorure mercurique. La nouvelle eau se chargea aussi d'albumine. Cette expérience semble prouver que la présence de la bile dans la dissolution acide, dans le suc gastrique, convertit la matière analogue à la protéine, qui y est dissoute, en albumine à l'état non coagulé, et que celle-ci se transmet, par endosse, au travers de l'intestin dans l'eau environnante.

FORMATION DE SUCRE PAR LA DIGESTION. — M. *Mitscherlich* (1) a trouvé du sucre de raisin, après une nourriture végétale (en suivant la méthode indiquée par M. *Trommer* pour le découvrir, p. 158), dans le canal intestinal, depuis et y compris l'estomac jusqu'au cœcum.

M. *Mitscherlich* attribue la formation du sucre à l'influence catalytique de petits corps sphériques, qui ont un et quelquefois deux noyaux, et qui se trouvent dans la contenta des petits intestins, tandis qu'on n'en aperçoit pas dans les gros intestins ; aussi croit-il qu'ils y détruisent probablement le sucre par la fermentation alcoolique dont le dégagement d'acide carbonique explique la production des vents dans les intestins. Cette hypothèse ne renferme rien d'impossible ; mais elle empiète peut être un peu dans la physiologie de probabilité, dans laquelle les choses possibles jouent un trop grand rôle.

BILE. — Je viens de terminer mes expériences (2) sur les éléments de la bile de bœuf. Dans le Rapport 1839, p. 602 (Éd. S.), j'ai cité les résultats du commencement de cette recherche, et maintenant je vais rapidement rendre compte des observations subséquentes.

L'élément principal de la bile est une matière particulière que j'ai appelée *biline* ; elle est amère et laisse un goût douceâtre (3) ; elle est so-

(1) Monats Bericht. der K. Preuss. Acad. der Wissensch. Dec. 1841, p. 394.

(2) K. Vet. Akad. Handl., 1841, p. 1, 64.

(3) Ce goût douceâtre, qui est très-faible, rappelle le jus de réglisse. Il est très-

luble dans l'eau et dans l'alcool anhydre, et presque tout à fait insoluble dans l'éther et dans des dissolutions concentrées d'alcalis caustiques ou carbonatées; la bile renferme en outre du mucilage que l'alcool et les acides étendus précipitent; une matière colorante, peut-être même deux, si l'une d'elle n'est pas un produit de métamorphose de l'autre; de la cholestérine, de la graisse non saponifiée, de l'acide oléique, de l'acide margarique et des sels de ces acides, plus des matières extractives et des sels qui paraissent être de la même nature que ceux qui se trouvent dans le sang. La bile renferme, en outre, de la soude combinée avec la biline et avec les acides gras.

100 parties de la bile de bœuf que j'ai examinée, après avoir été filtrées, évaporées au bain marie et séchées à 501° au bain d'huile, jusqu'à ce qu'elles ne perdissent plus de leur poids, ont laissé 7,162 de matières solides. Sur ces 7,162 parties, il y avait 0,251 p. 100 de mucilage, qui a laissé après la calcination 0,025 p. 100 de phosphate calcique. La bile fraîche ne contient que $\frac{1}{10000}$ de cholestérine. Quand on traite la bile desséchée, par l'alcool anhydre, on obtient un résidu insoluble composé de matières extractives dont 0,421 p. 100 est soluble dans l'alcool de 0,853 D, et dont l'eau dissout 0,4554 p. 100 en laissant un résidu insoluble de mucilage. Je n'ai pas fait d'autres déterminations quantitatives, parce qu'elles sont trop incertaines pour mériter la confiance.

On devrait croire que la bile renferme, au moment où elle est élaborée, les éléments que j'ai cités plus haut; mais la biline a une telle disposition à se métamorphoser, qu'elle ne tarde pas, même lorsqu'elle est encore dans la vésicule du fiel, à éprouver la métamorphose que M. *Demarçay* a découverte et que j'ai décrite dans le Rapport 1859, p. 638 (Éd. S.). La biline produit par sa décomposition deux acides que j'ai appelés acide fellinique et acide cholinique, de l'ammoniaque et de la taurine. Ces acides se combinent immédiatement avec la biline, qui se conserve mieux dans cette combinaison. J'ai désigné ces combinaisons par *acide bilifellinique* et *acide bilicholinique* (acide choléique de M. *Demarçay*). Ces acides possèdent la propriété d'être précipités de leurs dissolutions dans l'eau par des acides minéraux; tandis que la biline reste dans la dissolution et peut en être retirée, en saturant l'acide par du carbonate calcique si c'est l'acide sulfurique, ou par du carbonate plombique si c'est l'acide chlorhydrique qu'on a employé, et traitant le résidu de l'évaporation par l'alcool.

Il peut arriver que de la bile parfaitement fraîche, qu'on a prise au moment même où l'animal a été tué, dont on a séparé le mucilage par de

probable qu'il est dû à une matière étrangère que je n'ai pas réussi à séparer, savoir: la glycérine, qui aurait été séparée des acides gras qui sont combinés dans la bile avec des alcalis.

l'acide sulfurique étendu, et qu'on a filtrée, ne produise pas trace de précipité d'acide bilifellinique et d'acide bilicholinique quand on la mélange en proportions quelconques avec de l'acide sulfurique de 1,6 D. Ceci prouve que la métamorphose de la biline fraîche n'est pas très-avancée. On peut en attendant s'assurer facilement qu'elle a commencé, au moyen de l'eau de Goulard, qui, outre les sels plombiques des acides minéraux et des acides gras, précipite aussi du bilifellinate et du bilicholinate plombique basiques. La bile aussi fraîche que celle dont il est question ne donne pas à l'analyse des traces bien sensibles de taurine.

Cette métamorphose est très-rapide quand la bile est hors du corps de l'animal, si l'on n'a pas soin de séparer le mucilage, qui y est dissous, par l'alcool ou un acide, car il exerce une influence catalytique analogue à celle d'un ferment, et au bout de peu de jours on obtient par l'addition d'acides inorganiques des précipités abondants de ces deux acides copulés avec la biline.

Si l'on abandonne à elle-même pendant une semaine ou deux, à la température de l'été, de la bile non filtrée, elle prend une couleur plus foncée : de jaune ou jaune-rougeâtre qu'elle était, elle devient verdâtre, et répand une odeur ammoniacale et putride. Elle renferme maintenant des éléments tout différents. Elle contient bien encore de la biline inaltérée, mais elle est combinée avec d'autres acides ; et ces combinaisons se précipitent par l'addition d'un acide, sans laisser une quantité notable de biline dans la liqueur. Ce précipité se forme également bien par une très-petite quantité d'acide et même par de l'acide acétique ; et il ne se dissout pas dans l'eau pure, comme celui de l'acide bilifellinique et de l'acide bilicholinique. Les acides avec lesquels la biline est combinée sont maintenant l'acide cholique, découvert par M. L. Gmelin ; un autre acide que j'ai désigné par *acide fellanique*, et des quantités plus ou moins considérables d'acides fellinique et cholinique. La bile renferme actuellement une abondance de taurine.

La bilis bubula spissata des pharmaciens, telle qu'on l'obtient par l'évaporation de la bile à consistance sirupeuse, sans avoir préalablement précipité le mucilage par de l'alcool, subit peu à peu la même modification ; mais elle produit en outre un autre acide que j'ai appelé *acide cholanique*, et qu'on sépare facilement en dissolvant l'extrait alcoolique de la bile évaporée à consistance sirupeuse dans de l'eau, précipitant la dissolution par l'acide chlorhydrique, reprenant le précipité résineux par le carbonate ammonique qui le dissout, étendant cette dissolution d'eau et faisant bouillir pendant long-temps : il se précipite pendant l'ébullition du bicholinate ammonique sous forme d'une poudre blanc-grisâtre, qui ne se ramollit point ni ne fond à la température de l'ébullition.

Les acides qui naissent successivement de la métamorphose de la biline

sont, par conséquent, l'acide fellinique et l'acide cholinique, puis l'acide cholique et l'acide fellanique, et enfin l'acide cholanique. Les quatre premiers forment des acides copulés avec la biline.

Quoique les expériences de M. *Demarçay* semblent prouver que la métamorphose de la biline en ammoniaque taurine, acide fellinique et acide cholinique soit accélérée par l'ébullition avec les acides, il n'en est point ainsi; la présence d'un acide libre n'est point une condition nécessaire, la métamorphose s'opère sans acide et même, en présence d'un alcali libre, dans l'eau aussi bien que dans l'alcool, quoique plus lentement dans ce dernier, et, pendant le temps que durent les expériences de l'analyse de la bile, elle fait des progrès si rapides qu'on obtient toujours une abondance de produits de métamorphose mélangés avec de la bile inaltérée. C'est cette circonstance qui est la cause de la foule de données différentes qui existent à cet égard, et du grand nombre de corps qui ne se retrouvent pas dans la bile fraîche. M. *Demarçay* prétend en outre que l'extrait alcoolique de la bile se convertit en acide cholique par l'ébullition avec l'hydrate potassique; cette transformation n'a pas lieu avec de la biline pure, car dans mes expériences je n'ai pu obtenir des traces appréciables d'acide cholique quel qu'ait été le temps pendant lequel j'ai prolongé l'ébullition avec la potasse.

Du reste, je renvoie le lecteur au Mémoire original pour la description de ces acides et pour celle de leurs combinaisons avec la biline.

On trouvera, en outre, les faits principaux dans la troisième édition allemande de mes *Éléments de chimie*, t. IX, à l'article Bile. Je me bornerai à remarquer que l'acide fellanique décrit audit endroit était mélangé avec de l'acide cholique.

La matière colorante de la bile se métamorphose avec la même facilité que la biline. Cette matière n'est pas celle qui est décrite dans les *Éléments de Chimie* sous le nom de biliverdine. Celle-ci ne constitue pas un des éléments de la bile fraîche et saine; quand elle se trouve dans la bile fraîche, elle est un produit morbide. La couleur de la bile fraîche n'est pas verte ou verdâtre, mais jaune ou jaune-rougeâtre. Nous ne connaissons pas la matière qui la colore, à cause de la rapidité avec laquelle elle se métamorphose pendant qu'on l'analyse, s'il n'arrivait pas quelquefois qu'elle se produit en plus grande quantité que la bile n'en peut dissoudre, et constitue une espèce particulière de calcul biliaire qui a été étudié attentivement par M. *Thénard*, et surtout par M. L. *Gmelin*, dont j'ai eu occasion de répéter les expériences sur un calcul semblable provenant d'un homme. Un des produits de métamorphose qu'elle engendre est le *chlorophylle*, qui s'y trouve sous ses trois modifications. La quantité de ce calcul biliaire que j'avais à ma disposition était trop petite pour me permettre d'examiner ce qu'il pouvait contenir de plus

que le chlorophylle. Pour la matière colorante de la bile proprement dite, j'ai proposé le nom de *cholepyrrine* de : $\chiολη$, bile, et $\piοβρος$, orange. — Il faut entièrement rejeter le nom de biliverdine, puisqu'il est prouvé que la matière colorante verte de la bile est identique avec le chlorophylle. J'ai trouvé en outre une autre matière jaune dans la bile, que j'ai mentionnée dans mes *Éléments de Chimie*, et que j'ai appelée *bilifulvine*; je ne peux cependant point affirmer si elle se trouve dans la bile à l'état primitif, ou bien si elle est un produit de métamorphose. Elle constitue un sel double acide de soude et de chaux avec un acide insoluble dans l'eau et l'alcool, pulvérulent, et jaune-pâle, que j'ai appelé acide *bilifulvique*.

CHOLESTÉRINE. — M. *Payen* (1) a analysé la cholestérine. Les résultats de son analyse ont été calculés en faisant usage du nouveau poids atomique du carbone, et ont conduit à admettre 1 p. 100 de carbone de plus, dans la composition de cette graisse, que d'après les anciens calculs; la formule $C^{37} H^{64} O$ reste cependant la même qu'auparavant.

CHYLE ET LYPHNE. — M. *Rees* (2) a analysé le chyle et la lymphe d'un âne. Il a recueilli le chyle dans les veines lactées avant qu'il passe dans le canal thoracique. La lymphe a été recueillie dans les extrémités. Les résultats numériques sont :

	Chyle.	Lympe.
Eau.	90,237	96,536
Albumine.	5,516	1,200
Fibrine.	0,370	0,120
Extrait alcoolique . . .	0,532	0,240
Extrait aqueux.	1,233	1,519
Graisse.	5,601	trace
Sels inorganiques. . . .	0,711	0,585

M. *Rees* observe que la graisse n'est pas la seule cause de l'opalisation que présente le chyle, car, lorsqu'on agite le chyle avec de l'éther, il se rassemble de petits corps blancs entre la liqueur et la dissolution éthérée, qui ne paraissent point être de la graisse, mais qui ressemblent à une matière qui se trouve dans la salive, et avec laquelle il les croit identiques.

URINE ET SES ÉLÉMENTS. URÉE. — M. *Liebig* (3) a indiqué une méthode très-intéressante pour préparer l'urée au moyen du cyanate ammonique, et qui est à la fois très-productive et peu dispendieuse. On mêle très-intimement 28 p. de cyanure ferrosopotassique sec et 14 p. de bon oxyde manganique bien pulvérisés, et l'on chauffe le mélange jusqu'au rouge-

(1) Ann. de Ch. et de Phys., I, 54.

(2) Journ. für pr. Chemie, XXI, 399.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., XXXVIII, 108.

naissant sur une plaque de tôle (pas dans un creuset) ; il prend feu et brûle dans toute sa masse, tandis qu'on remue continuellement pour que l'air parvienne partout. Il se forme ainsi du cyanate potassique qu'on lessive avec de l'eau froide, et l'on recueille la première solution séparément ; on dissout ensuite 20 $\frac{1}{2}$ p. de sulfate ammonique sec dans l'eau de lavage qu'on rajoute après à la dissolution concentrée, ce qui occasionne un précipité abondant de sulfate potassique. Après avoir jeté ce dernier sur un filtre, on ajoute à la liqueur la dissolution plus faible, et l'on évapore à siccité au bain-marie. Le cyanate ammonique nouvellement formé se convertit par cette opération en urée, qu'on sépare du sulfate potassique par de l'alcool de 80 à 90 p. 100. Par l'évaporation de l'alcool on obtient une quantité d'urée pure et incolore égale au quart du poids du sel potassique employé.

Quand la masse n'a pas été entièrement brûlée, il arrive que l'urée est colorée en jaune par du cyanate ferrico-ammonique ; il faut alors précipiter ce dernier par un peu de sulfate ferreux, ajouter à la liqueur filtrée un peu de carbonate ammonique pour séparer le fer, évaporer à siccité et extraire l'urée du sulfate ammonique par l'alcool anhydre.

LACTATE D'URÉE. — Dans le Rapport précédent, p. 271, j'ai mentionné quelques observations de M. *Lecanu* qui tendaient à récuser les données de MM. *Cap* et *Henry* sur la présence du lactate d'urée dans l'urine, et j'ai terminé en remarquant que les preuves qu'il donnait en faveur du contraire n'étaient pas satisfaisantes. MM. *Cap* et *Henry* (1) ont répété leurs expériences ; ils ont traité de l'urine évaporée à consistance d'extrait par un mélange de 15 p. d'éther et de 1 p. d'alcool, et ont laissé macérer le tout pendant plusieurs jours en agitant souvent. Ils ont obtenu ainsi une dissolution jaune, acide, qu'ils ont traitée par du carbonate zincique ou barytique, pour convertir l'excès d'acide libre dans la liqueur en un sel insoluble ; la dissolution déposa ensuite par l'évaporation sur de l'acide sulfurique, et à une douce chaleur, de longs prismes à six pans de lactate d'urée dont on a pu précipiter l'urée par l'acide oxalique ; en traitant ensuite la liqueur par du carbonate calcique, on obtenait du lactate calcique facile à reconnaître.

ACIDE URIQUE ; SA SOLUBILITÉ DANS LES DISSOLUTIONS SALINES. — M. *Lipowitz* (2) a examiné la solubilité de l'acide urique dans différents sels. Une dissolution de 1 p. de bicarbonate potassique dans 90 p. d'eau dissout 2 p. d'acide urique à l'aide de l'ébullition et dépose par le refroidissement de l'urate potassique. 1 p. de borax dans 90 p. d'eau ne dissout guère plus de 1 p. d'acide urique, mais l'ébullition n'est pas nécessaire ; la dissolution dépose de l'urate sodique acide. Un excès d'acide

(1) Journ. für pr. Chemie, xxiv, 227.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 348.

borique dans la dissolution ne diminue pas la solubilité de l'acide urique. L'acétate potassique dissout avec le concours de l'ébullition une assez forte proportion d'acide urique qui se dépose par le refroidissement en ne contenant que très-peu d'alcali. Le phosphate sodique le dissout à l'aide de l'ébullition ; par le refroidissement il cristallise de l'urate sodique et la dissolution renferme du biphosphate.

URATE LITHIQUE. — Une dissolution de 1 p. de carbonate lithique dans 90 p. d'eau qu'on fait bouillir avec un excès d'acide urique, en dissout 4 parties, qui restent dans la dissolution après le refroidissement. Le sel lithique paraît être la combinaison la plus soluble que forme cet acide.

L'urate lithique cristallise par l'évaporation en forme de petits grains, qui exigent 60 p. d'eau à 50° pour se dissoudre, et qui ne se déposent pas par le refroidissement de la liqueur. Ce sel renferme 14,4 p. 100 de

lithine ; sa composition s'exprime par la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{A}}$ (où A représente $\text{C}^5 \text{H}^4 \text{N}^4$, lithène, c'est-à-dire le radical de l'acide urique).

La meilleure manière d'extraire l'acide urique des calculs urinaires est de les faire bouillir dans de l'eau avec du carbonate lithique. M. *Lipowitz* a même réussi à extraire la lithine du triphane et du lépidolithe réduits en poudre fine par la lévigation, en les faisant bouillir avec de l'eau et de l'acide urique.

ALLOXANE ; SA MÉTAMORPHOSE PAR L'ÉBULLITION. — MM. *Liebig* et *Wœhler* (1) ont observé que lorsqu'on fait bouillir une dissolution concentrée d'alloxane, tant qu'elle dégage de l'acide carbonique, l'alloxane éprouve une métamorphose en vertu de laquelle 3 at. d'alloxane donnent naissance à 2 at. d'acide carbonique, 1 at. d'acide parabanique et 2 at. d'alloxantine, qui se précipite en partie pendant l'ébullition et dont une autre partie cristallise par le refroidissement. Si après l'ébullition ou ajoute de l'ammoniaque à la liqueur, l'acide parabanique se transforme en oxalurate ammonique qui reste en dissolution, et l'alloxantine en purpur e ammonique qui se précipite.

ACIDE HIPPIRIQUE. — MM. *Bouis* et *Ure* (2) ont remarqué que l'urine d'un homme qui a pris intérieurement de l'acide benzoïque renferme de l'acide urino-benzoïque (acide hippurique). M. *Ure* recommande pour cette raison d'employer l'acide benzoïque comme remède dans le cas où il se forme du gravier dans les reins ou dans l'urine, parce que l'acide urique disparaît par la formation de l'acide hippurique. On donne l'acide benzoïque en dissolution dans l'eau, en le mélangeant avec 4 p. de phosphate sodique ou 1 $\frac{1}{2}$ p. de borax, qui le rendent plus soluble dans de moindres quantités d'eau en formant du benzoate sodique et du biphosphate ou du quadriborate sodique. Deux heures après avoir pris

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxviii, 348.

(2) L'Institut, n° 399, p. 279 ; n° 401, p. 294. Journ. de Pharm., xvii, 646.

l'acide benzoïque, l'urine produit, quand on la mélange avec $\frac{1}{12}$ d'acide chlorhydrique, des cristaux d'acide hippurique par le refroidissement; ces cristaux sont colorés en rouge par la matière colorante rouge qui accompagne souvent l'acide urique.

M. *Scharling* (1) a trouvé que la liqueur acide qu'on obtient après avoir précipité l'urée par l'acide nitrique, dans de l'urine concentrée par l'évaporation, donne par la distillation une masse résineuse dans la cornue, et dans le récipient de l'eau, de l'acide nitrique, de l'acide cyanique (?), une petite quantité d'une huile jaune-verdâtre, et un autre acide qui, d'après les expériences qu'on a faites avec lui, possédaient toutes les propriétés de l'acide hippurique, mais dont on n'a pas encore eu l'occasion de déterminer la composition par l'analyse.

ANALYSE DE QUELQUES TISSUS ANIMAUX. TISSUS QUI PRODUISENT DE LA COLLE. — M. *J. Scherer* (2) a déterminé la composition de plusieurs tissus animaux en les soumettant à l'analyse par la combustion.

Ceux qui produisent de la colle par l'ébullition, tels que les tendons et différentes membranes, ont une composition qui approche tellement de celle que M. *Mulder* a trouvée pour la colle, que la différence peut bien être attribuée à une erreur d'observation qui provient des vaisseaux et des nerfs qui font toujours partie des tissus, et dont la quantité, quelque petite qu'elle soit, doit exercer une influence sur les résultats numériques de l'analyse. Je mettrai pour cette raison l'analyse de M. *Mulder* en regard :

	Tendon du pied d'un veau.	Colle de poisson non bouillie.	Scléro- tique.	Colle de M. Mulder.	Calcul de M. Scherer.	
					At.	en 100 parties.
Carbone...	50.774	50.557	50.995	50.048	48	50.207
Hydrogène..	7.152	6.903	7.075	6.477	82	7.001
Nitrogène..	18.320	18.790	18.723	18.350	15	18.170
Oxygène...	23.754	23.750	23.207	25.125	18	24.622

Le rapport qui existe entre le nombre des atomes n'est pas très-probable. La différence entre les nombres du carbone est trop considérable et l'on ne peut guère admettre le nombre impair des atomes de nitrogène, quoiqu'on puisse y remédier en doublant le nombre des atomes, mais le nombre élevé qui en résulterait n'aurait pas une plus grande probabilité.

(1) Forh. ved de Skand. Naturforsk. andet Mæde, p. 230.

(2) Ann. der Chem. et Pharm., XL, 46.

M. *Scherer* ajoute néanmoins que si
 de 2 at. de cette matière. = 96 C + 164 H + 50 N + 56 O
 ou retranche 2 at. de protéine (for-
 mule de M. *Scherer*) = 96 C + 144 H + 24 N + 28 O
 il reste 3 NH³ + H + 7 O = 20 H + 6 N + 8 O

et que ces matières peuvent se convertir l'une dans l'autre par l'addition ou la soustraction de cette différence. Il faut cependant faire observer qu'une transformation de ce genre d'une de ces matières dans l'autre peut difficilement avoir lieu par les opérations qui s'opèrent dans le corps vivant. L'addition de 7 at. d'oxygène peut être très-probable dans une métamorphose qui s'opère au contact de l'air, mais elle est impossible quand la métamorphose s'opère dans l'intérieur des vaisseaux et des tissus d'un corps vivant, où l'air est intercepté, à moins qu'on n'admette la formation simultanée d'un corps organique qui renferme 7 at. d'oxygène de moins, et dans cette supposition la métamorphose suivrait une marche bien différente de celle que nous venons de citer. M. *Scherer* admet cette conclusion à la fin de son mémoire, et ajoute que ces comparaisons n'ont aucune portée sur les métamorphoses à l'état vivant. Ses expériences semblent prouver du reste que la transformation en colle du tissu qui produit de la colle quand on le fait bouillir avec de l'eau, n'est point une métamorphose proprement dite, mais seulement un changement d'un état isomère à un autre état isomère.

TISSUS QUI PRODUISENT DE LA CHONDRINE. — M. *Scherer* a analysé de la même manière quelques tissus qui produisent de la chondrine par l'ébullition avec l'eau.

	Cartilage des côtes.	Cartilage des côtes.	Membrane intermédiaire de la cornée.	At.	Calculé.	Chondrine de M. Mulder.
Carbone...	49.496	50.895	49.522	48	50.745	49.96
Hydrogène.	7.133	6.962	7.097	80	6.904	6.63
Nitrogène..	14.908	14.908	14.399	12	14.692	14.44
Oxygène...	28.463	27.235	28.982	20	27.659	28.59
Soufre.....	"	"	"	"	"	0.38

D'après la formule de M. *Scherer* 4 at. de protéine produirait 4 at. de chondrine, par l'addition de 2 at. d'oxygène et 4 at. d'eau.

MEMBRANE FIBREUSE DES ARTÈRES. — La membrane fibreuse et clas-
 tique des artères a donné à l'analyse :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone	53,750	53,593	48	53,91
Hydrogène	7,079	6,973	76	6,96
Nitrogène	15,360	15,360	12	15,60
Oxygène	25,811	24,274	16	25,53

ainsi 1 at. de protéine, en incorporant dans sa composition les éléments de 2 at. d'eau, se convertit en membrane fibreuse des artères.

TISSUS CORNÉS. — L'analyse élémentaire des tissus cornés a conduit aux résultats suivants :

	Epiderme de la plante du pied.	Ongles.	Cheveux.	Laine.	Corne de buffle.	Membrane qui tapisse intérieurement l'écale des œufs.	At.	Cal- culé.
Carbone . . .	50.752	51.089	50.622	50.653	51.540	50.674	48	51.718
Hydrogène . .	6.761	6.824	6.613	7.029	6.779	6.608	78	6.860
Nitrogène . . .	17.225	16.901	17.936	17.710	17.284	16.761	14	17.469
Oxygène . . .	25.262	25.186	24.829	24.608	24.397	25.957	17	23.953

D'après cette composition 1 at. de protéine donne naissance à 1 at. de tissu corné, par l'addition de 1 at. de NH^3 et 3 at. d'oxygène.

Toutes ces matières renferment du soufre ; mais on n'en a pas tenu compte dans l'analyse, et leur quantité contribue à augmenter le résultat obtenu pour l'oxygène. Quant à la formule, on peut objecter avec raison que le calcul qui en résulte donne pour le carbone un nombre qui diffère considérablement du résultat de la plupart des analyses.

M. Scherer a fait la découverte intéressante que lorsqu'on dissout le tissu corné dans la potasse caustique, il se convertit en protéine en dégageant de l'ammoniaque. Si l'on précipite la dissolution par l'acide sulfurique et qu'on filtre, on obtient du sulfate de protéine sur le filtre. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré dans cette opération. Si l'on soumet la liqueur acide et filtrée à la distillation, on obtient de l'acide acétique dans le produit. Quand on précipite la dissolution alcaline par de l'acide acétique, on obtient un précipité d'acétate de protéine qui se dissout dans un excès d'acide acétique, et la liqueur redevient claire.

Il observe à cette occasion que si l'on ne précipite pas toute la protéine à la fois, mais qu'on filtre avant qu'elle soit toute séparée et qu'on sature exactement l'alcali, dans la liqueur filtrée, avec de l'acide acétique, le premier précipité est grisâtre et a exactement la composition de la protéine ; mais le second précipité est jaunâtre et renferme 55,5 de carbone, 7,0 d'hydrogène, 14,8 de nitrogène et 24,7 d'oxygène. Cette différence pourrait provenir de ce que le second précipité est peut-être une combinaison de protéine avec un autre corps, tel que l'acide acétique, ou un

autre acide formé simultanément, l'acide phosphorique, par exemple, dont la quantité augmente celle de l'oxygène. M. *Scherer* n'a point fait d'essais à cet égard.

Il est à regretter que dans cette analyse on n'ait pas tenu compte du soufre et du phosphore. M. *Scherer* se propose de déterminer plus tard ces deux éléments quantitativement. La production de protéine et d'acide acétique prouve d'une manière décisive que le tissu corné n'est pas composé de protéine + NH_3 + 3 O. Cette métamorphose s'expliquera probablement très-facilement quand on aura réussi à déterminer le nombre exact des atomes.

PLUMES. — L'analyse des plumes a conduit M. *Scherer* à une composition différente de celle des matières qui précèdent :

	Trouvé		Atomes.	Calculé.
	Barbe de p.	Tuyau de p.		
Carbone. . . .	52,470	52,427	48	52,457
Hydrogène. . .	7,410	7,213	78	6,958
Nitrogène . . .	17,682	17,893	14	17,719
Oxygène. . . .	22,438	22,467	16	22,866

Cette formule est la même que la précédente, moins 1 atome d'oxygène. Le tissu des plumes est du reste très-difficile à dépouiller de toute la graisse, quoique la barbe se laisse réduire en parties très-ténues. M. *Scherer* n'a rien dit de particulier à cet égard. Si l'on avait examiné la métamorphose qu'il éprouve par l'hydrate potassique, on aurait pu peut-être lever les doutes à cet égard; car l'atome d'oxygène qu'il renferme de moins que les précédentes aurait dû occasionner d'autres produits.

MATIÈRE COLORANTE NOIRE DANS L'ŒIL. — M. *Scherer* a enfin aussi analysé le pigment noir qui se trouve dans l'œil. Il a fait macérer la choroïde avec son pigment dans l'eau, pour extraire les liqueurs animales qui y sont adhérentes, et a détaché ensuite la couleur noire dans de l'eau pure avec un pinceau; en faisant passer l'eau au travers d'une toile, la couleur noire a traversé avec l'eau, et les parties membraneuses qui avaient été enlevées sont restées sur la toile. Il a évaporé l'eau à siccité et a fait bouillir le résidu avec de l'alcool et de l'éther. Soumis à l'analyse après cette opération, il a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	58,273	58,672	57,908
Hydrogène . . .	5,973	5,962	5,817
Nitrogène. . . .	13,768	13,768	13,768
Oxygène	21,976	21,598	22,507

La science doit une grande obligation à ce jeune chimiste pour ses recherches nombreuses, pénibles et instructives, et attend avec intérêt la continuation qu'il a promise.

PRÉSURE. — M. *Mitscherlich* (1) prétend, d'après sa propre expérience, que ce que l'on connaît sous le nom de présure n'est pas la membrane muqueuse intérieure de l'estomac, mais la membrane extérieure formée par le péritoine. M. *Mitscherlich* a employé pour le même usage la membrane extérieure du cœcum, formée par le péritoine; elle caillait le lait au bout de quelques heures, à une température convenable, aussi bien qu'une infusion de la membrane dans l'eau tiède. Ni la membrane, ni son infusion, ni le coagulum qu'elle produisait, n'avaient de réaction acide.

PRODUITS MORBIDES. LIQUIDE DANS LA GLANDULA THYMUS. — MM. *Massey* et *Wright* (2) ont publié l'analyse d'un liquide qui avait été engendré dans la glandula thymus d'un homme de 30 ans, et celle du sang qu'on avait tiré dans le but de le guérir. Les résultats ont été calculés sur 1000 parties :

	Premier percement. Pesanteur spécifique 1.0242.	Second percement une semaine plus tard. Pesanteur spécifique 1.0356.	SANG. Pesanteur spécifique 1.0435.
Mucilage.....	49.830	34.270	Fibrine..... 2.890
Albumine.....	5.210	Fibrine..... 1.840	Albumine..... 43.740
Gélatine.....	41.400	40.830	Globules du sang.. 404.950
Como. d'album. et de soude	8.350	7.920	Graisse cristallisée 42.620
Cholestérine.....	10.640	9.560	Huile..... 6.350
Huile.....	5.200	Résine..... 5.820	Matière biliaire... 5.820
Mat. color. sol. dans l'eau..	8.250	46.340	Sels..... 8.310
Matière biliaire.....	9.730	—	Eau..... 810.520
Chlorures sod. et potassiq.	6.210	7.400	
Carbonates calciq. et sodiq.	4.380	Sous-phosphate calciq. 3.210	
Fer.....	0.250	Trace.	
Eau.....	905.140	896.310	

On ne comprend pas ce qu'ils entendent par mucilage, gélatine et matière biliaire (gallenstoff). On a traité la maladie par l'emploi de préparations d'iode.

CONCRÉTIONS DANS LES VOIES DE LA RESPIRATION. — M. *Lassaigne* (3) a examiné une fausse membrane formée dans l'œsophage d'un cochon, et des concrétions de la trachée artère d'un cheval. La première était principalement composée de fibrine, et ces dernières d'albumine coagulée.

CONCRÉTIONS DANS LES INTESTINS. — M. *Maclagan* (4) a examiné quelques concrétions intestinales, et a trouvé, outre les éléments ordinaires, tels que le phosphate magnésico-ammoniaque et le sous-phos-

(1) Monats Bericht. der K. Preuss. Acad. der Wissensch. Dec. 1841, p. 395.

(2) Pharm. centr. Blatt., 1841, p. 519.

(3) Journ. de Chim. méd., VII, 289 et 341.

(4) London and Edinb. Monthly Journal of medical sciences. Sept. 1841.

phate calcique, qu'elles renferment souvent aussi une quantité très-notable de matière fibreuse végétale (des fibres de bois ou de liber) qui provient d'une nourriture végétale.

CALCULS BILIAIRES. — M. *Goebel* (1) a découvert un nouvel élément dans les calculs biliaires c'est un acide qu'il a appelé *acide lithofellinique* ; il l'a trouvé en examinant un calcul de ce genre d'une origine inconnue, et qu'on conserve dans le cabinet zoologique de Dorpat.

Ce calcul avait la forme d'un rein ; il pesait 240 grains. Il est formé de couches concentriques. Sa pesanteur spécifique est 1,043 à + 20°. Il est composé pour la plus grande partie de cet acide et d'un peu de mucilage de bile d'une couleur brun-verdâtre, dont on peut séparer l'acide lithofellinique par l'alcool bouillant qui le dépose par le refroidissement en cristaux brun-verdâtre colorés par les matières colorantes de la bile ; on enlève ces dernières par des lavages avec de l'alcool froid, et l'on fait cristalliser l'acide plusieurs fois dans de l'alcool bouillant.

M. *Wähler* a (2) retrouvé ce même acide dans un calcul biliaire dont l'origine est aussi inconnue. Ce calcul était aussi brun-verdâtre et composé de couches concentriques dont la forme extérieure était ovoïde ; il pesait 643 grains, et sa grandeur tendait à faire croire qu'il ne provient pas d'un homme. Il était principalement composé d'acide lithofellinique, et était fusible comme de la cire. M. *Wähler* purifia l'acide en faisant bouillir sa dissolution dans l'alcool avec du charbon animal qui enleva la matière colorante.

Cet acide cristallise, par le refroidissement lent de sa dissolution dans l'alcool, en croûtes formées de petits prismes à 6 pans très-courts terminés par une seule face, incolores et transparents W, ou en prismes rhomboédriques terminés par une face oblique G. Les cristaux sont durs et se laissent facilement réduire en poudre ; ils fondent à + 205°. W, ou à 204°. G.

M. *Wähler* a trouvé qu'en se solidifiant il prend une texture cristalline quand la température à laquelle on l'a chauffé n'a pas dépassé 215°, et que lorsque la température s'est élevée de quelques degrés de plus il se solidifie en présentant une masse vitreuse, transparente, qui devient électrique par le frottement ; quand il est à cet état il fond à + 103° ou à 110°, et si l'on maintient l'acide fondu pendant quelque temps à une température un peu supérieure, que M. *Wähler* n'a pas indiquée exactement, il reprend la texture cristalline (3) en se solidifiant par le refroidissement.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., **xxix**, 237.

(2) Pogg. Ann., **LIV**, 255.

(3) M. *Wähler* a fait observer à cette occasion qu'il existe plusieurs autres corps cristallisés qui, après avoir été fondus de la même manière, deviennent

dissement. Quand on le chauffe à l'air libre, il se volatilise en répandant des vapeurs blanches et aromatiques. Quand on l'allume il brûle avec une flamme clair, et fuligineuse. W. Soumis à la distillation sèche, il se décompose ; il produit des vapeurs blanches qui se condensent en formant un liquide jaune acide sur lequel surnage un peu d'huile pyrogénée ; le produit de la distillation a une odeur pénétrante analogue à celle de l'huile de succin. Il reste un faible résidu de charbon dans la cornue ; le produit de la distillation paraît renfermer un nouvel acide. G.

Il est insoluble dans l'eau. 100 p. d'alcool de 99 p. 100 en dissolvent 3,4 p. à + 20°, et l'alcool bouillant en dissout 13,38 p. 1000 p. d'éther anhydre n'en dissolvent que 2,25 à + 20°, et l'éther anhydre bouillant en dissout 10,6 p. G. L'acide lithofellinique qui a perdu la propriété de prendre une texture cristalline en se solidifiant, et qui est devenu plus fusible par suite d'une trop grande élévation de température au-dessus de son point de fusion, la recouvre quand on le dissout dans l'alcool, et reprend son point de fusion primitif ; la même chose a lieu quand on l'humecte simplement avec de l'alcool, il se transforme peu à peu en une masse de cristaux réguliers. W. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et donne une dissolution qui devient laiteuse quand on l'étend d'eau. W. Quand on le chauffe avec de l'acide nitrique concentré il donne un corps acide jaune et résineux qui se combine avec les bases. G. Il se dissout en grande quantité dans l'acide acétique concentré, et se dépose à l'état cristallin par l'évaporation de l'acide acétique. W.

Les alcalis caustiques et carbonatés, y compris l'ammoniacque, le dissolvent facilement. Ces sels se précipitent de leurs dissolutions par l'addition d'une certaine quantité d'alcali ou de sel marin, étant insolubles dans des dissolutions concentrées de ces derniers ; ils partagent cette propriété avec les sels des acides que j'ai découverts dans la bile. Les acides le précipitent des ses dissolutions salines sous forme d'un coagulum blanc, qui ne tarde pas à devenir pulvérulent, et qui a un aspect terreux quand il est sec. Quand on l'examine à l'aide du microscope, il ne présente pas trace de cristallisation, mais il paraît formé de petites

plus fusibles lorsque par le refroidissement ils se solidifient sans prendre de texture cristalline. Par exemple :

	Point de fusion à l'état cristallisé.	Point de fusion à l'état amorphe.
Sucre.	160°	90° — 100°
Amygdaline.	200°	125° — 130°
Acide sylvique.	140°	90° — 100°
Acide lithofellinique.	205°	105° — 110°

et il croit que les corps dimorphes ont probablement des points de fusion très-différents dans leurs différents états.

boules transparentes qui fondent à + 103°. C'est sous cette forme isomère qu'il se trouve dans le calcul biliaire. W.

Cet acide a été analysé par M. *Wähler* et par MM. *Ettling* et *Will*, qui ont déterminé sa capacité de saturation.

	M. <i>Wähler</i> .			MM. <i>Ettling</i> et <i>Will</i> .		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. .	70,83	40	70,83	70,80	42	71,43
Hydrogène .	10,60	72	10,48	10,78	76	10,63
Oxygène. .	18,57	8	18,69	18,42	8	17,94
	Poids atomique 4183,4.			Poids atomique 4460,08.		

MM. *Ettling* et *Will* ont trouvé dans deux expériences que 100 p. de sel argentique, séché à 100°, contiennent 23,63 p. 100 et 23,53 p. 100 d'oxyde argentique. Le premier essai conduit à 42,13 pour le poids atomique, et le second à 42,76. Ils concluent de ces résultats que l'acide cristallisé contient de l'eau, ce que M. *Wähler* admet aussi ; d'après l'analyse de M. *Wähler* la formule de l'acide deviendrait alors C⁴⁰ H⁷⁰ O⁷, et le poids atomique 4171; et d'après MM. *Ettling* et *Will* elle deviendrait C⁴² H⁷⁴ O⁷, dont le poids atomique est 4347,6. Ce dernier est évidemment trop pesant et suppose plus de carbone que l'analyse n'en a donné. La formule de M. *Wähler* donne un poids atomique trop léger comparativement à l'analyse du sel argentique. L'analyse du sel argentique s'accorde le mieux avec la formule C⁴⁰ H⁷² O⁷ (70,63 de carbone, 10,73 d'hydrogène, et 18,62 d'oxygène), dont le poids atomique est 4183,42.

Le sel potassique se réduit par l'évaporation en une masse gommée, faiblement alcaline, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le sel sodique, tel qu'on obtient en le précipitant de sa dissolution par le sel marin, ressemble au sel potassique, et se compose d'après M. *Goebel* de 90,745 p. 100 d'acide, et de 9,253 de soude ; le poids atomique qui résulte de cette composition est 38,33, il ne s'accorde pas avec ceux que nous avons donnés plus haut.

Le sel ammonique se décompose par l'évaporation. M *Goebel* a obtenu l'acide ou le sel ammonique acide cristallisé en lames par l'évaporation.

L'oxyde plombique paraît se combiner en plusieurs proportions avec cet acide. Quand on précipite le sel potassique neutre par l'acétate plombique neutre, on obtient une masse blanche qui fond quand on chauffe la liqueur, et présente l'aspect d'un onguent. M. *Wähler* a trouvé dans cette masse 52 p. 100 d'oxyde plombique, ce qui correspondrait à 2 atomes d'acide et 3 atomes d'oxyde plombique. Si au contraire on le précipite de la dissolution du sel ammonique, on obtient un précipité qui contient 44,43 p. 100 d'oxyde plombique; ce qui correspond d'une manière assez exacte à 1 atome d'acide et 2 atomes d'oxyde plombique. MM. *Ettling* et *Will* ont trouvé que lorsqu'on mélange une dis-

solution alcoolique de l'acide à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, avec une dissolution d'acétate plombique, on obtient une masse blanche qui renferme 49 p. 100 d'oxyde plombique, ce qui correspond à 3 atomes sur un atome d'acide. Ils observent en outre que ce sel peut être un sel neutre, d'après le poids atomique de M. *Goebel*; le poids atomique de l'acide serait 5865,5, et l'acide serait composé de :

	Acide anhydre.		Acide hydraté.	
	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	36	71,22	36	69,044
Hydrogène . . .	66	10,66	68	10,729
Oxygène	7	18,12	8	20,227

Ces nombres s'écartent cependant beaucoup trop des résultats trouvés directement par l'analyse.

Le *sel argentique* qu'on obtient en précipitant une dissolution alcoolique de l'acide, mélangée avec un peu d'ammoniaque, est un précipité volumineux, blanc, qui se dissout à l'aide de la chaleur quand on rajoute de l'alcool, et qui cristallise par l'évaporation en longues aiguilles légères qui noircissent à la lumière. Le précipité et les aiguilles ont la même composition. Ce sel se dissout dans l'eau pendant qu'on le lave : cette dissolution, d'après M. *Wöhler*, le dépose par l'évaporation, sans trace de cristallisation ; pendant l'évaporation il se forme une pellicule plissée à la surface.

Il est évident que cet acide possède deux états isomères qui se retrouvent aussi dans ses sels, dont les uns sont cristallins et les autres amorphes. Ce dernier état paraît être l'état naturel, tandis que le premier est produit par l'alcool. L'acide cholique, qui ressemble assez à l'acide lithofellinique, présente un phénomène analogue ; j'ai indiqué effectivement, dans mon Mémoire sur les éléments de la bile de bœuf, que l'acide que j'ai appelé acide fellanique pourrait bien n'être autre chose qu'une modification isomère et non cristalline de l'acide cholique ; l'analyse élémentaire éclaircira plus tard nos doutes à cet égard.

M. *Goebel* a eu la bonté de m'envoyer un échantillon de son nouvel acide pour le comparer avec ceux que j'ai trouvés dans la bile. Il ne se confond avec aucun d'eux. C'est à l'acide cholique qu'il ressemble le plus, mais il en diffère par la composition. L'acide cholique renferme 3 p. 100 d'oxygène de plus, d'après l'analyse de M. *Dumas* (Rapp. 1839, p. 651, Éd. S.). En outre les cholates ne sont pas précipités de leurs dissolutions par un excès d'alcali ou de sel marin, et les cholates plombique et argentique sont très-solubles dans l'eau.

EXSUDATION GLUTINEUSE SUR LES MAINS D'UN GOUTTEUX. — M. O. *Henry* (1) a examiné une exsudation glutineuse qui transpirait

(1) Journ. de Pharm., xxvii, 622.

sur les mains d'un goutteux âgé de 50 ans. Elle était composée d'acide lactique et probablement d'un peu d'acide phosphorique, combinés en partie avec de la soude, de l'albumine, qui en formait les $\frac{4}{5}$; d'un peu de sel marin, de phosphate calcique, d'un peu de graisse et probablement aussi d'une petite quantité d'urate sodique acide.

GRAISSE DE LA SALAMANDRE AQUATIQUE. — M. *Rossignon* (1) a examiné la graisse de la salamandre aquatique (genus triton), qu'on peut recueillir de l'omentum par la simple pression. Elle possède selon lui une composition particulière, et produit par la saponification 5 p. 100 d'acide stéarique, 70 p. 100 d'un acide particulier qu'il appelle *acide batracholéique*, 5 p. 100 de glycérine et 20 p. 100 d'une matière jaune qu'il appelle *glutéine*; il croit que dans l'huile l'acide batracholéique est combiné avec cette dernière et avec la glycérine, qui font fonctions de bases.

Il a analysé ces deux matières (sans communiquer de description de leurs propriétés) et les a trouvées composées de :

	Acide b.	Glutéine.
Carbone	78,40	76,053
Hydrogène.	13,22	12,232
Nitrogène	—	4,604
Oxygène	8,58	7,111

L'avenir fera connaître probablement de plus amples détails.

COULEUR VERTE DES HUITRES. — M. *Valenciennes* (2) a examiné la couleur verte qui se produit quelquefois dans les huitres. On la trouve sur les quatre branchies et dans l'intérieur de tout le canal intestinal, mais pas dans d'autres organes. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son caractère distinctif consiste à devenir bleue par son contact avec les acides; ce changement de couleur est lent à froid, et s'opère très-rapidement à chaud. L'ammoniaque restitue la couleur verte. Il paraît que les alcalis la dissolvent et que l'acide acétique la précipite de nouveau de cette dissolution avec sa couleur verte; cependant cette réaction est incertaine, car l'alcali dissout aussi l'organe qui porte cette couleur. M. *Valenciennes* croit que cette couleur peut être produite par une modification de la bile, car le foie de ces animaux est vert-noirâtre.

MATIÈRES ANIMALES DANS L'ACIDE CHROMIQUE. — M. *Jacobson* (3) a montré que l'acide chromique et le bichromate potassique, en dissolution très-étendue, possèdent à un haut degré la propriété de préserver les matières animales de la putréfaction, et qu'ils peuvent être très-avanta-

(1) L'Institut, 1841, n° 411, p. 383.

(2) Pharm. centr. Blatt. 1841, p. 385.

(3) Journ. für pr. Chem., xxiii, 468.

geux dans des recherches anatomiques, pour conserver pendant longtemps des parties qui font l'objet d'une recherche de longue durée.

L'acide se combine avec l'albumine et la fibrine et les rend dures. Quand on plonge un œil frais dans une dissolution étendue d'acide chromique, les liqueurs de l'œil se solidifient à mesure que l'acide pénètre par endosmose au travers des membranes, et elles prennent une consistance telle qu'on peut ensuite les disséquer sans que la position relative de leurs différentes parties soit altérée. Des os qu'on conserve long-temps dans une dissolution d'acide chromique ou de bichromate, prennent peu à peu une couleur bleuâtre et ressemblent à l'espèce de turquoise qu'on appelle odontolithe. M. *Jacobson* a cru devoir attirer l'attention des chimistes sur ce fait, parce que l'odontolithe se rencontre dans des terrains où se trouvent des minéraux chromifères.

On peut ajouter à cette remarque que la couleur de l'odontolithe est due à un sel cuivrique basique et non à du chrome, et que la couleur bleue que prennent les os dans une dissolution d'acide chromique ou de bichromate potassique résulte d'un échange d'une petite quantité de chaux contre de l'oxyde chromique récemment formé qui entre dans la combinaison à l'état de la modification bleue ou violette à laquelle passent peu à peu les sels verts d'oxyde chromique, comme nous avons vu page 89.

FIN.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

Volumes spécifiques.	1
Chaleur spécifique des corps composés.	5
Dégagement de chaleur par la combinaison chimique.	12
Conductibilité des gaz pour la chaleur.	15
Coefficient de dilatation des gaz.	16
Expérience de <i>Leidenfrost</i>	17
Effets chimiques de la lumière.	ib.
Dégagement de lumière par la cristallisation.	18
Considérations sur la force de combinaison chimique.	19
Décomposition par l'électricité dans des dissolutions aqueuses et alcooliques.	20
Différentes formes des précipités.	ib.
Arêtes tronquées des cristaux.	22

MÉTALLOIDES ET LEURS COMBINAISONS BINAIRES.

Oxygène, sa pesanteur spécifique.	ib.
Nitrogène, sa pesanteur spécifique.	23
Poids atomique du nitrogène.	ib.
Quantité relative d'oxygène et de nitrogène dans l'air atmosphérique.	ib.
Air renfermé dans les pores de la neige.	27
Absorption de nitrogène dans la formation du cyanogène.	28
Acide nitreux.	29
Décomposition mutuelle de l'ammoniaque et des oxydes du nitrogène.	30
Préparation du nitrogène basée sur cette décomposition.	31
Soufre; ses différents états allotropes.	ib.
Soufre précipité.	33
Préparation peu coûteuse de l'acide sulfureux.	34
Point de congélation de l'acide sulfureux.	ib.
Nouvel acide du soufre.	ib.
Séparer l'acide nitreux de l'acide sulfurique.	36
Phosphore, le réduire à l'état pulvérulent.	ib.

Réactif pour l'acide phosphoreux.	37
Chlore, Détonation d'un mélange de chlore et d'hydrogène ou de gaz oléifiant.	ib.
Combinaisons oxydées du chlore.	ib.
Combinaisons du chlore avec le soufre.	38
Acide chlorhydrique.	39
Brome.	40
Acide bromique.	ib.
Acide bromhydrique.	41
Acide iodique.	ib.
Carbone ; son poids atomique.	ib.
Acide carbonique condensé.	43
Production de chaleur différente par la combustion du charbon à l'état d'acide carbonique et à celui d'oxyde carbonique.	44
Acide oxalique.	45
Acide oxamique.	46
Cyanogène.	48
Cyanogène et hydrogène sulfuré.	ib.
Paracyanogène.	51
Silicium ; volatilisation de l'acide silicique avec la vapeur d'eau.	52
Ozone.	ib.

MÉTAUX EN GÉNÉRAL.

Nitrides métalliques.	ib.
Préparation d'oxydes métalliques, en faisant bouillir des carbonates métalliques avec de la potasse caustique, ou bien avec de l'hypochlorite potassique.	53
Combustion de fils métalliques dans le chlore gazeux.	ib.
Recouvrir un métal par un autre au moyen d'un courant électrique.	54

MÉTAUX ALCALINS ET TERREUX.

Ammonium.	55
Sulfure ammonique.	56
Sulfure barytique.	58
Glucine.	ib.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS.

Hydrate chromique.	59
Sulfure chromique.	ib.
Antimoniure hydrique.	ib.
Oxyde antimonique.	60

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS.

Platine très-divisé.	61
Base de <i>Gros</i> et base de <i>Reiset</i>	ib.

TABLE.

VII

Oxyde platinique.	62
Iridium.	ib.
Palladium.	63
Phosphure d'argent.	ib.
Carbure argentique.	ib.
Cuivre en poudre.	ib.
Urane.	64
Sous-oxyde plombique.	69
Pierres plombières.	70
Fer; son poids atomique.	ib.
Acide ferrique.	ib.
Huile volatile produite par la dissolution de la fonte dans les acides étendus.	71
Zinc; son poids atomique.	ib.

SELS EN GÉNÉRAL.

Surchlorides et ammoniaque.	ib.
Sels doubles de l'acide hyposulfureux.	73
Sels décolorants.	75
Bromates.	76
Stannates.	80

SELS POTASSIQUES.

Cyanure ferropotassique.	82
Chlorate potassique.	ib.
Distinguer dans une dissolution le chlorate potassique du salpêtre.	ib.
Antimoniate potassique.	83

SELS SODIQUES.

Sel marin hydraté.	ib.
Nitrate sodique.	ib.
Hyposulfite sodique et sel sodique de <i>Langlois</i>	ib.
Borax.	ib.
Acétate sodique.	84

SELS MÉTALLIQUES.

Sels doubles, formés de chlorure stannique et de chlorures alcalins.	ib.
Oxalate plombique basique.	85
Sulfite cuivreux.	ib.
Chromate cuivrique.	ib.
Tartrate cuivrico-ammonique.	86
Sels mercureux.	ib.
Bromure argentique; son influence dans la photographie	ib.
Sels palladiques et ammoniaque.	87

VIII**TABLE.**

Iodure aurique.	88
Chlorure antimonique.	89
Sulfates chromiques.	ib.
Sulfate d'acide molybdique.	91

SULFOSELS.

Sulfantimoniates.	92
Sulfantimoniate potassique.	ib.
Sulfantimoniate sodique.	93
Sulfantimoniate ammonique	ib.
Sel barytique.	94
Sel strontique.	ib.
Sel calcique.	ib.
Sel magnésique.	ib.
Sels métalliques.	ib.

ANALYSES CHIMIQUES.

Détermination du nitrogène.	95
Méthode facile pour découvrir la présence du gaz acide carbonique dans l'eau.	98
Hydrogène phosphoré comme réactif.	ib.
Détermination de l'iode.	ib.
Réactif pour l'acide nitrique.	ib.
Essai de l'arsenic.	99

APPAREILS.

Aspirateur <i>Brunner</i>	103
Réservoir pour l'oxygène.	104
Appareil pour la préparation de l'acide phosphorique anhydre.	ib.
Appareil pour la préparation du sulfide carbonique.	105

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Ouvrage de minéralogie chimique.	ib.
Loi de symétrie des cristaux.	ib.

MINÉRAUX NOUVEAUX.

Plakodine.	107
Bromure d'argent.	ib.
Irite.	ib.
Roméine.	108

TABLE.

IX

Kilbrickenite.	109
Lédérérite.	ib.
Anthosidérite.	110
Caporcianite.	ib.
Bamlite.	111
Zéolithe moderne.	ib.
Xénolithe.	112

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS.

Cendre de diamants.	ib.
Cristaux d'or.	113
Platine dans du sable aurifère du Rhin.	ib.
Arséniure de fer.	ib.

MINÉRAUX OXYDÉS.

Oxyde manganique alcalifère.	ib.
Psilomélane, Kupfermanganerz, cobalt terreux.	114
Pechblende.	116
Silicate manganique.	ib.
Silicate zincique.	ib.
Chabasia.	117
Davyne.	ib.
Humboldtite et monticellite.	ib.
Feldspath.	ib.
Babingtonite.	118
Phakolithe.	ib.
Gigantolithé.	ib.
Orthite.	119
Couleur bleue du lapis lazuli.	ib.
Chondrodite.	ib.
Fer titané.	120
Wolfram.	ib.
Humboldtite.	121
Bismuth carbonaté.	ib.
Alumine phosphatée.	ib.
Uranite.	122
Ytria phosphatée.	ib.
Salpêtre.	ib.
Sous-sulfate cuivrique.	ib.

MINÉRAUX D'ORIGINE ORGANIQUE.

Fichtelite.	123
Hartite.	ib.
Guano.	124

Pierres météoriques,	124
Eau de la mer du Nord.	126

CHIMIE ORGANIQUE.

Quelle est l'origine des matières inorganiques dans les végétaux et dans les animaux?	127
Engrais.	128
Assolement.	129
Dégagement d'oxygène dans l'eau stagnante recouverte de conferves.	130
Humine et acide humique dans les végétaux vivants.	131

ACIDES ORGANIQUES.

Forme cristalline de quelques acides organiques.	ib.
Acide pseudoacétique.	132
Acide tartrique; forme cristalline du tartrate potassique.	135
Comparaison de la forme cristalline des tartrates et des uvates.	136
Acide citrique; son état d'hydratation.	ib.
Acide malique et ses sels.	137
Acide succinique et acide sulfurique.	140
Acide tannique; sa métamorphose en acide gallique.	144
Acide catéchucique et acide pyrocatechucique.	145
Acide spirœique.	148
Acide cinnamique et hyperoxyde plombique.	149

BASES VÉGÉTALES.

Bases végétales et sulfocyanure potassique.	ib.
Sels à bases d'alcalis végétaux qui deviennent phosphorescents par la chaleur.	150
Brucine.	ib.
Narcotine.	151
Harmaline.	152

MATIÈRES INDIFFÉRENTES.

Éléments nitrogénés et nutritifs des végétaux.	153
Caractères distinctifs de la gomme, de la dextrine, du sucre de raisin et du sucre de canne.	158
Sucre de manne avec des bases et du sel marin.	159
Mucilage végétal des graines de l'herbe aux puces et des graines de lin.	160

HUILES GRASSES.

Beurre de muscade, acide myristique.	161
Acide stéarique et acide nitrique.	164

TABLE.

XI

Acide oléique et acide nitrique ; acide azoléique.	165
Huile de ricin et acide nitrique.	166
Cire ; son blanchiment.	168

HUILES ESSENTIELLES.

Essence d'orange.	ib.
Essence de cédrat.	ib.
Essence de cèdre.	ib.
Essence d'élémi.	169
Essence de pomme.	170
Essence de lactuca sativa.	ib.
Essence de semina cinæ.	ib.
Dilatation des huiles essentielles par la chaleur.	171
Métamorphoses des huiles essentielles.	ib.
Essence de térébenthine et acide nitrique.	ib.
Essence de cumin ; ses métamorphoses.	172
Cuminol et ses métamorphoses.	173
Cymine.	178
Métamorphoses des huiles concrètes de fenouil, d'anis et d'anis étoilé.	180
Essence de carvi.	184
Métamorphoses de l'essence d'amandes amères par le sulfure ammonique et par l'ammoniaque.	186
Cinnamine.	193
Camphre, ses métamorphoses.	ib.
Fermentolea ; huile des feuilles de chêne fermentées.	195
Huile d'amandes fermentées.	196

RÉSINES.

Analyses élémentaires des résines. Euphorbe.	197
Résine cristallisée du baume de copahu.	ib.
Acide sylvique.	ib.
Gaiac et acide gaiacique.	198
Résine particulière du baume de copahu.	199
Baume de Tolu.	ib.
Tolène.	ib.
Toluine.	201
Chlorure toluidique.	203
Acide sulfotoluidique.	205
Toluine et acide nitrique.	206
Benzine et acide nitrique fumant.	208

MATIÈRES COLORANTES.

Rocella tinctoria.	209
Erythryline.	211
Erythrine.	ib.
Amarérythrine.	212

Orseille.	214
Azoérythrine.	ib.
Orcéine.	215
Acide érythroléique.	217
Tournesol.	ib.
Erythroléine.	219
Erythrolitmine.	ib.
Azolitmine.	221
Spaniolitmine.	ib.
Décoloration des principes colorants de l'orseille et du tournesol.	223
Matières colorantes des lichens et chlore.	224
Indigo; ses métamorphoses par l'hydrate potassique.	225
Acide chrysanilique.	226
Acide anthranilique.	227
Expériences de M. <i>Liebig</i> sur l'acide chrysanilique et sur l'acide anthranilique.	229
L'indigo produit de l'acide valérique.	231
Composition de l'indigo et quelques produits de ses métamorphoses, par M. <i>Dumas</i>	ib.
Indigo réduit.	232
Acide sulfindigotique.	233
Acide nitroindigotique.	234
Acide nitropicrique.	235
Expériences de M. <i>Erdmann</i> et de M. <i>Laurent</i> sur les métamorphoses de l'in- digo.	ib.
Oxyde indénique.	237
Isatène et ses combinaisons avec l'oxygène.	239
Oxysulfures isaténiques.	240
Acide isaténique.	242
Rosindène, son oxyde.	244
Xanthindène, son oxyde.	245
Polindène et son oxyde.	246
Rubindène et son acide.	247
Polindénate ammoniacale.	248
Nitrate porrindéneux.	249
Produits des métamorphoses de l'indigo bleu par le chlore. Chlorisatine et bi- chlorisatine de M. <i>Erdmann</i>	250

MATIÈRES CRISTALLISÉES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX.

Salicine.	259
Phlorizine.	ib.
Pipérine.	260
Hespéridine.	ib.
Caryophylline.	261
Anémone et acide anémone.	262
Matière cristallisée dans <i>paris quadrifolia</i>	264
Théobromine.	265
Matière cristallisée dans <i>lactuca sativa</i>	ib.

Syringine.	266
Cratégine.	267
Rhamnine.	ib.
Rumicine.	268

MATIÈRES VÉGÉTALES NON CRISTALLISÉES.

Monésine.	269
Aloès ; ses produits de métamorphoses par l'acide nitrique.	ib.
Acide aloétique et acide aloérétinique.	270
Acide chrysolépique et acide chrysammique.	ib.

PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Influence de l'air sur la fermentation du vin.	ib.
Acide des vins.	279
Mélanges d'alcool et d'eau.	ib.
Alcool exposé à un grand froid.	280
Éthers ; leur constitution.	ib.
Rapports entre la pesanteur spécifique et le point d'ébullition des différentes espèces d'éthers.	282
Hyperchlorate éthylique.	ib.
Oxamate éthylique.	284
Tartrate éthylico-potassique et autres combinaisons analogues.	ib.
Fumarate éthylique.	ib.
Vératrate éthylique.	285
Cuminatate éthylique.	ib.
Anisate éthylique.	ib.
Myristate éthylique.	286
Enanthate éthylique.	ib.
Ether et phosphore.	ib.

FERMENTATION ACIDE.

Formation de l'acide lactique.	ib.
--	-----

PRODUITS DE LA PUTRÉFACTION.

Humus.	288
Tourbe.	ib.
Acide crénique.	289
Lignite.	ib.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

Acide sulfonaphtalique.	290
Naphtaline et acide nitrique.	291
Acide sulforétinique.	294

Phényle; ses acides et ses produits de métamorphose.	295
Oxyde phénique.. . . .	ib.
Acide sulfophénique.	297
Huile chlorophénisique.	ib.
Huile de houille et acide nitrique; acide nitrophénisique.	299
Acide nitropicrique.	302
Gaz de houille.. . . .	303
Acide kakodylique.. . . .	ib.
Acide subérique distillé sur de la chaux.	304
Distillation sèche des xanthates.. . . .	305
Recherches analytiques sur différentes parties des végétaux.. . . .	307

CHIMIE ANIMALE.

Considérations générales.	309
Courants électriques naturels dans des animaux vivants.	310
Éléments du sang de nature albumineuse.	ib.
La couleur de l'hématine n'est pas due au fer.	314
Fibrine de cheval.	315
Recherche sur le cerveau.	316
Acide cérébrique.	ib.
Acide phospho-élaïque.	317
Albumine du cerveau.	318
Acte de la digestion.	ib.
Formation de sucre par la digestion.	319
Bile.	ib.
Cholestérine.	323
Chyle et lymphé.. . . .	ib.
Urine et ses éléments, urée.	ib.
Lactate d'urée.. . . .	324
Acide urique, sa solubilité dans les dissolutions salines.	ib.
Urate lithique.. . . .	325
Alloxane, sa métamorphose par l'ébullition.	ib.
Acide hippurique.	ib.
Analyses de quelques tissus animaux. Tissus qui produisent de la colle.	326
Tissus qui produisent de la chondrine.	327
Membrane fibreuse des artères.	ib.
Tissus cornés.	328
Plumes.	329
Matière colorante noire dans l'œil.	ib.
Présure.	330
Produits morbides; liquide dans la glandula thymus.. . . .	ib.
Concrétions dans les voies de la respiration.	ib.
Concrétions dans les intestins.	ib.

TABLE.

XV

Calculs biliaires.	331
Exsudation glutineuse sur les mains d'un goutteux.	334
Graisse de la salamandre aquatique.	335
Couleur verte des huîtres.	ib.
Matières animales dans l'acide chromique.	ib.

FIN DE LA TABLE.