

COMPTES RENDUS

DES

TRAVAUX DE CHIMIE.

PARIS. — IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET C^e,
Successeurs de FAIN ET THUNOT,
28, RUE RACINE, PRÈS DE L'ODÉON.

COMPTES RENDUS
DES
TRAVAUX DE CHIMIE,

PAR
M. CHARLES GERHARDT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER, ETC.

ANNÉE 1848.

PARIS.
VICTOR MASSON,
Libraire des Sociétés savantes près le Ministère de l'Instruction publique
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

—
1849

COMPTES RENDUS

DES

TRAVAUX DE CHIMIE

ANNÉE 1848.

J. LIEBIG. — Eau minérale de Liebenstein.

La température (1) de l'eau minérale de Liebenstein (duché de Saxe-Meiningen) a été trouvée égale à 9°,9 au mois d'août, celle de l'air ambiant étant 26,4°. Densité de l'eau 1,0025. Elle dégage une quantité considérable d'acide carbonique: elle présente une saveur ferrugineuse qui n'est pas désagréable. Elle dépose un abondant précipité jaune, même dans des bouteilles bien cachetées.

1000 p. d'eau contiennent :

Sulfate de soude	0,22056
— de potasse.	0,02757
Chlorure de sodium.	0,27680
— de magnésie.	0,12814
Sulfate de chaux.	0,02650
Carbonate de magnésie.	0,14161
— de chaux.	0,55196
— de fer.	0,07761
Silice.	0,00909
	1,45984

Gaz carbonique libre 2,34292=1611 centimètres cubes à 9°,9 et 0,76.

On y trouve en outre des traces impondérables de phosphate d'alumine, d'arséniate ferrique, d'acide crénique ou apocrénique, de matière organique.

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 221.

F. HRUSCHAUER. — Eau minérale de Kostreiniz.

L'eau minérale de Kostreiniz (1), dans la Styrie inférieure, a une saveur fraîche, avec un arrière-goût alcalin. Sa température est de 17° C., celle de l'air ambiant étant 13°. Densité 1,00858.

10,000 p. d'eau renferment :

Sulfate de potasse	0,234
— de soude	0,075
Chlorure de sodium	3,126
Carbonate de soude	61,013
— de chaux	1,369
— de magnésie	3,092
— de fer	0,225
Sous-phosphate d'alumine	0,163
Silice	0,335
Acide carbonique en combinaison dans les bicarbonates	27,523
Acide carbonique libre	8,278
	<hr/>
	105,433

W. HENNEBERG. — Substances minérales du sang de poule.

Le sang de poule (2) a une forte réaction alcaline. Il renferme, terme moyen,

Eau	81,33
Parties solides	18,67
	<hr/>
	100,00

Les parties solides contiennent 6,045 de substances minérales ce qui fait 1,129 pour tout le sang.

Voici la composition des parties minérales :

Potasse	18,20
Soude	29,24
Chlorure de sodium	0,47
Acide sulfurique	1,48

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 229.

(2) *Ibid*, t. LXI, p. 255.

Acide phosphorique.	41,27
Silice	0,96
Magnésie	0,95
Chaux.	2,08
Peroxyde de fer.	5,35
	100,00

La présence de la silice est surtout remarquable. M. Henneberg en a déterminé la quantité contenue dans les plumes ; elle s'élève à 0,14 p. c., ce qui fait, pour toute une poule, environ 0gr.,200.

J. NAMUR.—Analyse des cendres des feuilles de navets.

Déduction faite des parties accidentelles, les feuilles de navets (*Brassica Rufa*, L.) ont donné 9,39 p. c. de cendres, contenant (1) :

Silice.	6,144
Acide sulfurique.	4,003
Phosphate de fer.	1,332
Magnésie.	7,447
Potasse.	29,529
Soude.	2,107
Acide phosphorique.	1,176
Chlorure de sodium	3,251
Chaux	25,510
Acide carbonique	19,501
	100,000

M. BAUMERT. — Composition du gentianin.

Pour extraire (2) le gentianin, on traite par l'eau froide la poudre de la racine desséchée, pendant plusieurs jours, afin d'enlever une partie des principes amers. On soumet le résidu à l'action de la presse, et après l'avoir desséché de nouveau, on l'épuise par l'alcool fort. Ce dernier ayant été en grande partie éloigné par la distillation, il reste une masse brune et résinoïde, très-amère et d'une réaction acide. Si l'on y verse de l'eau, il s'en sépare des flocons brun clair, tandis que la matière amère,

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LIX, p. 264.

(2) *Ibid.*, t. LXII, p. 106.

l'acide, le sucre, etc., restent dissous dans l'eau de lavage colorée. Cette séparation s'effectue d'ailleurs avec beaucoup de lenteur, si l'extrait alcoolique n'a pas été réduit à consistance de sirop.

Le précipité renferme, outre du gentianin, une résine semblable au caoutchouc, de la matière grasse et amère. On le traite par l'éther pour enlever la matière grasse, et on le fait ensuite dissoudre dans l'alcool fort. Après l'évaporation de l'alcool, il reste alors une masse cristalline, toujours amère et mélangée de résine. Ce n'est que par des cristallisations répétées que le gentianin cristallise en aiguilles jaune-clair qui n'ont pas de saveur.

Le produit est peu copieux. 20 livres de racines sèches ont à peine donné 1 drachme de gentianin pur.

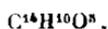
Le gentianin cristallise en fines aiguilles, très-peu solubles dans l'eau. 1 p. de gentianin exige 3630 p. d'eau à 16°. Plus soluble dans l'éther, il se dissout surtout dans l'alcool bouillant. Il est aussi fort soluble dans les alcalis; une petite quantité de gentianin suffit à communiquer une teinte dorée à un liquide alcalin.

Il est inaltérable à l'air, et ne renferme pas d'eau de cristallisation. On peut le chauffer à 200° sans qu'il se décompose; toutefois, il commence alors à brunir. Il se sublime en partie entre 300 et 340°, en aiguilles jaunes, tandis que la plus grande partie se charbonne en émettant une odeur particulière.

M. Baumert a obtenu à l'analyse du gentianin :

Carbone. . . .	65,65	65,09	65,04
Hydrogène. . .	4,15	4,24	4,10
Oxygène. . . .	30,80	30,67	30,86
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ces résultats conduisent à la formule



qui exige : carbone 65,11, hydrogène 3,87.

Le gentianin est sans action sur les couleurs végétales. Il se combine avec les acides et les alcalis. Les combinaisons décrites par l'auteur me paraissent être des mélanges; du moins il affirme que la composition en varie suivant les proportions employées, suivant les circonstances de cristallisation, etc.

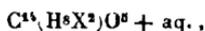
Je vais néanmoins citer les formules de M. Baumert :

$\text{Na}^2\text{O} + 3\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8$ $\text{Na}^2\text{O} + 2\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8 + 8 \text{ aq.}$ $\text{Na}^2\text{O} + 6\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8 + \text{aq.}$	} Aiguilles d'un jaune doré, efflorescentes et plus solubles dans l'eau que le gentianin.
$\text{K}^2\text{O} + 4\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8 + 3 \text{ aq.}$ $2\text{K}^2\text{O} + 5\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8 + 16 \text{ aq.}$ $\text{K}^2\text{O} + 2\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8 + 5 \text{ aq.}$	
$\text{Ba}^2\text{O} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8$	} Comme les précédentes. Précipité floconneux, par l'eau de baryte et une dissolution alcoolique de gentianin. Précipité orangé par une solution alcoolique de gentianin, additionnée d'ammoniaque, et une solution d'acétate de plomb neutre.
$2\text{Pb}^2\text{O} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8$	

Le gentianin donne avec les sels de cuivre des précipités verts, avec les sels ferriques, des précipités bruns. Les sels d'argent en sont réduits.

On peut faire bouillir le gentianin avec de l'acide sulfurique étendu sans l'altérer ; l'acide concentré le dissout avec une couleur jaune.

L'action de l'acide nitrique est intéressante. L'acide de 1,43, entièrement exempt de vapeurs nitreuses, le dissout avec une belle couleur vert foncé. Si l'on y ajoute de l'eau, il se précipite une poudre verte, et le liquide surnageant devient jaune. M. Baumert a trouvé dans le produit séché dans le vide : carbone, 45,60 — 45,72 ; hydrogène, 2,54 — 2,53 ; azote, 7,76. Ces nombres iraient bien avec la formule



$\text{X}=\text{NO}^2$; toutefois, le calcul exige : carbone, 45,90 ; hydrogène, 2,73.

Au contact des alcalis, le *gentianin nitré* prend une couleur cerise ; il éprouve déjà ce changement de nuance au contact de l'ammoniaque de l'air.

Sous l'influence de l'acide nitrique fumant, il se produit des substances jaunes et cristallisables, à l'analyse desquelles l'auteur n'a pas obtenu des résultats constants. Les autres réactifs ne lui ont pas non plus donné rien de net.

A. LAURENT. — Composition des tungstates.

En étudiant les propriétés des tungstates, M. Laurent (1) a

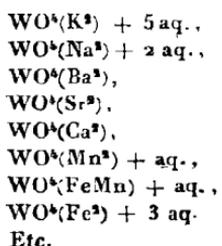
(1) *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXI, p. 56.

observé qu'ils ne renferment pas tous le même acide, et qu'il y a au moins cinq ou six acides tungstiques différents.

Ces acides forment avec l'ammoniaque des sels doués de propriétés différentes ; lorsqu'on calcine ces tungstates, ils laissent un résidu d'anhydride tungstique, mais le résidu de la calcination possède des propriétés particulières, suivant qu'on emploie tel ou tel sel d'hydrogène ou d'ammoniaque. Ainsi le paratungstate d'ammoniaque donne de l'anhydride paratungstique qui régénère, avec l'ammoniaque, le paratungstate. Calcine-t-on l'isotungstate d'ammoniaque, l'anhydride restant peut régénérer l'isotungstate qui lui a donné naissance.

Voici maintenant la composition des différents types adoptés par M. Laurent.

Premier type : *tungstique*. — M. Laurent donne ce nom aux sels dont la formule peut se représenter par $WO^3R^2 +$ ou sans nH^2O . Tels sont les tungstates de K, Na, Ba, et la plupart des tungstates insolubles :



On ne connaît pas de sels acides appartenant à ce type. Les sels qu'on a désignés sous le nom de bitungstates ont une autre composition, et ne donnent pas le même acide que les précédents. Lorsqu'on verse goutte à goutte un tungstate soluble dans un excès d'acide nitrique étendu d'eau, il se forme immédiatement un précipité gélatineux. Si, au contraire, on verse goutte à goutte la même quantité d'acide nitrique dans le tungstate, le précipité ne se forme pas immédiatement; il ne se manifeste quelquefois qu'au bout de cinq à dix minutes, ou bien même il ne s'en forme pas du tout.

Il existe un tungstate hydrique qui correspond à ce type : c'est l'acide jaune qu'on obtient en traitant le wolfram pur par

l'eau régale. Il renferme $WO^4(H^2)$; il résiste à une température de 200 degrés, est très-soluble dans l'ammoniacque et donne très-probablement un tungstate du même type $WO^4(Am^3)$; mais il se décompose par l'évaporation, en formant d'abord du paratungstate d'ammoniacque (bitungstate ordinaire), qui est peu soluble dans l'eau, et qui, par l'addition d'un grand excès d'ammoniacque, ne peut plus se redissoudre dans la quantité qui le tenait primitivement en dissolution. Le tungstate hydrique calciné laisse pour résidu WO^3 . Le précipité blanc gélatineux qu'on obtient en versant un tungstate neutre dans l'acide nitrique est probablement un tungstate d'hydrogène hydraté $WO^4H^2 + naq$.

Deuxième type : *paratungstique*. — A ce type appartiennent les sels qu'on a désignés sous les noms de bitungstates de potasse, de soude, d'ammoniacque, de baryte et de strontiane. M. Laurent a obtenu un grand nombre de sels alcalins appartenant à ce type. Excepté les sels de Na, les autres sont très-peu solubles dans l'eau. Si l'on met ceux-ci en présence d'une très-petite quantité d'eau tiède et qu'on y verse une fort petite quantité d'acide nitrique étendu, ils se redissolvent immédiatement; puis, après quelques secondes, une portion de l'acide se précipite, tandis qu'il reste en dissolution de nouveaux tungstates.

Il existe un anhydride paratungstique et deux hydrates de paratungstate d'hydrogène; ces acides anhydres ou hydratés, régénèrent avec l'ammoniacque, le paratungstate de cette base.

M. Laurent a obtenu les combinaisons suivantes qui sont toutes cristallisées, à l'exception des acides :

I.	Anhydride paratungstique.	W^4O^{12} .
II.	Paratungstate de H à 200°.	$W^4O^{12}(H^2)$.
III.	— — précipité	$W^4O^{12}(H^2) + 2 aq$.
IV.	— — précipité	$W^4O^{12}(H^2) + 8 aq$.
V.	— d'ammoniaq.	$W^4O^{12}(Am^3H^2) + 3 aq$.
VI.	— — variété dimorphe.	$W^4O^{12}(Am^3H^2) + 3 aq$.
VII.	— — crist. d'eau ch.	$W^4O^{12}(Am^3H^2) + aq$.
VIII.	— — — — —	$W^4O^{12}(Am^3H) + 2 aq$.
IX.	— — — — —	$W^4O^{12}(Am^3H) + 4 aq$.
X.	— de K	$W^4O^{12}(K^3H^2) + 3 aq$.
XI.	— — amorphe.	$W^4O^{12}(K^3H) + x aq$.
XII.	— de Na.	$W^4O^{12}(Na^3H^2) + 9 aq$.

XIII.	—	de Na	$W^6O^{14}(Na^3H) + 8 \text{ aq.}$
XIV.	—	de K et d'Am.	$W^6O^{14}(K^{\frac{1}{2}}Am^{\frac{2}{3}}H^{\frac{2}{3}}) + 3 \text{ aq.}$
XV.	—	de K et de Na	$W^6O^{14}(KNa^3H) + 8 \text{ aq.}$
XVI.	—	—	$W^6O^{14}(K^{\frac{1}{2}}Na^{\frac{2}{3}}H^{\frac{2}{3}}) + 4 \text{ aq.}$
XVII.	—	de Na et d'Am.	$W^6O^{14}(Na^{\frac{2}{3}}Am^{\frac{2}{3}}H^{\frac{2}{3}}) + 2 \text{ aq.}$
XVIII.	—	de K, Na et Am.	$W^6O^{14}(K^{\frac{1}{2}}Na^{\frac{1}{2}}Am^{\frac{2}{3}}H^{\frac{2}{3}}) + 4 \text{ aq.}$
XIX.	—	—	$W^6O^{14}(KNaAm^{\frac{2}{3}}H^{\frac{2}{3}}) + 4 \text{ aq.}$

Lorsqu'on chauffe ces tungstates à 200° environ, ils perdent leur eau de cristallisation; si alors on les traite par l'eau, ils s'y dissolvent en recristallisant sous leur forme primitive. Mais si on les chauffe jusqu'au rouge, ils perdent à l'état d'eau le reste de l'hydrogène qu'ils renferment; alors le résidu de la calcination est insoluble dans l'eau bouillante. Ainsi le sel sodique XII perd 9 aq, puis il se redissout immédiatement dans une très-petite quantité d'eau. Lui fait-on perdre $H_2^2O^{\frac{2}{3}}$ qui lui reste, quantité qui correspond à environ 5 millièmes, alors il devient insoluble dans l'eau bouillante. Cependant, après une très-longue ébullition, il s'en redissout une très-petite quantité.

Les tungstates d'ammoniaque V, VI, VII et VIII constituent ce qu'on considère ordinairement comme du bitungstate d'ammoniaque. Ces sels, par une ébullition prolongée, passent au type métatungstate.

Le sel qui se forme quand on fait bouillir du tungstate de K ou de Na avec un sel d'ammoniaque, n'est pas du bitungstate d'ammoniaque, ainsi que M. Woehler l'indique, mais un sel double.

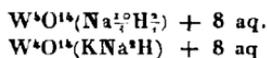
M. Laurent n'a pas analysé le bitungstate de strontium de M. Anthon; par double décomposition avec le sel ammoniacal et du nitrate de fer, il a obtenu deux précipités cristallins d'aspect différent et renfermant l'un et l'autre de l'ammoniaque.

Les sels suivants paraissent être isomorphes V, X et XIV; il en est de même de XVI, XVIII et XIX.

Les sels XII, XIII et XV possèdent des formes très-remarquables.

Le sel de sodium $Na^{10}H^{\frac{2}{3}} + 9aq$, et le sel double $KNa^2H + 8aq$, cristallisent l'un et l'autre en prismes obliques, à base de parallélogramme obliquangle. Ils sont chargés, l'un et l'autre, de nombreuses facettes qui se correspondent exacte-

ment ; l'un et l'autre ont une base à aspect nacré et se clivent aisément suivant cette base. Deux facettes, qui se correspondent sur l'un et sur l'autre cristal, sont également striées. La vue ne permet pas de distinguer ces cristaux l'un de l'autre, mais la mesure des angles offre les résultats les plus singuliers. En effet, la moitié des angles correspondants de ces deux cristaux sont sensiblement égaux, tandis que les autres sont tout à fait différents. Il semblerait que les deux sels sous la forme



sont isomorphes, mais que 1 atome d'eau, en s'ajoutant au premier sel, s'est placé sur l'un des côtés du groupement moléculaire, sans en déranger l'harmonie générale.

Quant au sel $\text{W}^{\text{O}^{14}}(\text{Na}^{\text{H}}) + 8 \text{ aq.}$, il a le même aspect que les précédents, à peu près les mêmes modifications, le même clivage ; mais M. Laurent n'en a pu mesurer les angles que d'une manière approximative. Il paraît, du reste, appartenir au prisme oblique à base rhombe.

La forme et la composition de ces trois sels rappellent celle du mésotype sodique, calcaire et sodico-calcaire. M. Laurent pense que les bizarreries observées dans la forme et la composition de ces silicates disparaîtraient si l'on analysait des échantillons parfaitement cristallisés et qu'on en déterminât l'eau avec le plus grand soin.

Troisième type : *métatungstique*. — Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures un paratungstate d'ammoniaque, une partie de ce sel se dépose par le refroidissement ; et si l'on évapore la dissolution presque jusqu'à la consistance de sirop, il se dépose de gros octaèdres réguliers, extrêmement solubles dans l'eau. On obtient encore le même sel en traitant le paratungstate d'ammoniaque par une très-petite quantité d'acide nitrique ; qu'il se forme ou non un léger précipité, en évaporant la dissolution filtrée, il se dépose encore des octaèdres. Dans une expérience, M. Laurent a obtenu le même sel, mêlé avec de beaux prismes réguliers de 120° .

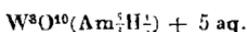
M. Margueritte, en traitant le tungstate d'ammoniaque par l'acide tungstique hydraté, a également obtenu un sel cristallisé

en octaèdres; mais la composition du sel de M. Laurent ne s'accorde pas avec la formule de M. Margueritte.

Ces octaèdres appartiennent au type $W^3O^{10}(M^2)$; l'acide hydrochlorique concentré n'en précipite pas la dissolution. Par l'ébullition, il se forme un dépôt jaune sur lequel nous reviendrons tout à l'heure; par le bichlorure de platine, on obtient un précipité de chloro-platinate ammoniacal, et la dissolution, décantée et évaporée, donne un dépôt blanc qui, examiné au microscope, présente les formes cristallines les plus bizarres et les plus variées. Ce dépôt est très-soluble dans l'eau et l'alcool. La solubilité de cet acide explique donc pourquoi certains tungstates ne donnent pas de précipités avec les acides.

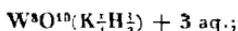
Lorsqu'on traite le métatungstate d'ammoniaque par l'ammoniaque, et qu'on évapore à une très douce chaleur la dissolution, les octaèdres réguliers se déposent de nouveau. Mais si l'on fait bouillir la dissolution ammoniacale, même très-étendue, il se dépose par le refroidissement un nouveau sel cristallisé en tables rhomboïdales (isotungstates), et qui donne immédiatement par les acides un précipité abondant.

Le métatungstate d'ammoniaque renferme



Chauffé à 202° , il perd 5 aq.; traité par l'eau, il s'y dissout immédiatement en régénérant les octaèdres.

Chauffé au rouge sombre, il laisse pour résidu l'acide métatungstique anhydre. Si l'on traite cet anhydride par l'ammoniaque, il donne de l'isotungstate d'ammoniaque. Il ne peut en être autrement, puisque le métatungstate donne lui-même par l'ammoniaque un isotungstate. M. Laurent a une fois obtenu accidentellement un tungstate de K cristallisé en aiguilles très-fines, ne donnant pas de précipité par les acides, même par une addition d'alcool, et renfermant



mais l'analyse a été faite sur une trop petite quantité de matière. Ce tungstate ressemble parfaitement au sel que M. Margueritte a représenté par la formule



Quatrième type : *Isotungstique*. — L'isotungstate d'ammoniaque se prépare, comme on vient de le dire, en faisant bouillir le métatungstate d'ammoniaque avec un excès d'ammoniaque.

Ce sel est très-peu soluble dans l'eau : mis en contact avec un peu d'eau tiède, et traité par une goutte d'acide nitrique faible, il se dissout immédiatement, et, quelques secondes après, il donne un dépôt gélatineux semblable à l'acide paratungstate; mais il possède des propriétés différentes. En effet, si on le traite immédiatement par l'ammoniaque, il régénère l'isotungstate.

Le sel ammoniacal calciné donne l'anhydride isotungstique W^2O^6 . Si l'on traite celui-ci par l'ammoniaque, il se forme de l'isotungstate cristallisé en tables rhomboïdales : mis en ébullition avec un excès d'ammoniaque, il ne donne pas de paratungstate; chauffé à 200° , il forme un autre sel qui appartient au même type que lui et qui le régénère par l'addition de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte une dissolution de paratungstate de soude dans un grand excès d'acide hydrochlorique bouillant, il se forme un dépôt jaune dont l'aspect ressemble à celui de l'acide qu'on obtient en traitant le wolfram par l'eau régale; il possède la même composition, mais ses propriétés sont différentes. Chauffé à 200° , il perd la moitié de de l'eau qu'il renferme; et traité par l'ammoniaque, il donne de l'isotungstate.

On a donc :

Anhydride isotungstique. . .	W^2O^6 ,
Isotungstate hydrique. . . .	$W^2O^7(H^2)$,
— hydrique. . . .	$W^2O^7(H^2) + aq.$,
— ammonique. . .	$W^2O^7(Am^2_2H^2) + a aq.$,
— ammonique. . .	$W^2O^7(AmH)$.

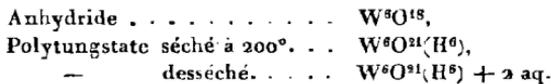
Cinquième type : *Polytungstique*. — Quand on traite par l'ammoniaque l'acide tungstique jaune du wolfram et qu'on évapore doucement la solution, il se dépose d'abord du paratungstate d'ammoniaque, puis de l'isotungstate. Enfin l'eau mère évaporée se dépose en deux couches, dont l'une est brune et sirupeuse. La couche sirupeuse se dessèche en une masse non

crystalline qui se redissout facilement dans l'eau. Elle paraît être un sel double d'ammoniaque et de fer. Traitée par l'acide hydrochlorique concentré et bouillant, elle donne un dépôt blanc qui n'est pas gélatineux et qui ne devient pas jaune par l'ébullition : ce dépôt blanc est l'acide polytungstique.

Avec l'ammoniaque il donne un sel très-soluble qui, évaporé, se prend en une masse gommeuse. L'acide et le sel ammoniacal calcinés donnent l'un et l'autre de l'anhydride polytungstite. Cet anhydride, traité par l'ammoniaque, se dissout aisément en régénérant le sel gommeux.

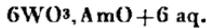
En faisant fondre du carbonate de K avec un grand excès de wolfram, M. Laurent a obtenu un mélange de plusieurs sels, dont un très-soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide, incristallisable, paraît correspondre au sel brun sirupeux d'ammoniaque. Un autre sel pulvérulent, traité par l'acide hydrochlorique concentré, a donné un dépôt pulvérulent semblable à l'acide polytungstique, tandis que la dissolution très-acide a laissé déposer par l'évaporation de magnifiques prismes à six pans, qui appartiennent évidemment à un nouveau type.

N'ayant analysé aucun polytungstate, si ce n'est celui d'hydrogène, M. Laurent ne donne les formules suivantes qu'avec beaucoup de réserve :



Nous avons vu plus haut qu'en traitant un paratungstate par une petite quantité d'acide nitrique, M. Laurent a obtenu un mélange de métatungstate octaédrique et de sel cristallisé en gros prismes aplatis dont les angles sont de 120°. Ce sel, par ses propriétés, appartient encore à un nouveau type. Par le bichlorure de platine, il donne le même acide soluble que celui qu'on obtient avec le métatungstate d'ammoniaque, mais il ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent, tandis que le métatungstate précipite ce sel. De plus, lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il se transforme en paratungstate. Il ne donne pas de précipité avec l'acide hydrochlorique.

M. Margueritte a découvert un tungstate auquel il attribue la formule



Ce sel cristallise irrégulièrement et ressemble un peu à l'axinite. Les trois faces sont inclinées l'une sur l'autre de 112° . M. Laurent, qui a repris l'analyse de ce sel sur un échantillon remis par M. Margueritte, trouve que c'est un sel à base de K et de Am. Les précipités gélatineux, obtenus avec les sels alcalins, retiennent toujours une quantité plus ou moins forte de base, de sorte que, si l'on veut faire un sel d'ammoniaque acide, il faut employer un acide préparé à l'aide d'un sel ammoniacal.

Après avoir terminé le récit de ces expériences, M. Laurent présente quelques considérations sur les formules des cyanures et des polycyanures. Il admet deux types : le type cyanure $\text{CN}(\text{M})$ et le type paracyanure $\text{C}^2\text{N}^2(\text{M}^2)$, et dans ce dernier rentreraient les ferrocyanures et les ferricyanures. Quant aux fulminates, ce seraient des paracyanures dans lesquels N serait remplacé par la vapeur nitreuse NO^2 .

L. DOVERI. — Propriétés de la silice.

Il résulte des expériences de M. Doveri (1), que la silice n'est soluble dans les acides qu'à l'état naissant, lorsque ses molécules se trouvent assez écartées entre elles, ou qu'elles sont entourées d'un excès d'acide; qu'une fois précipitée, elle ne se redissout plus dans les acides, quelle que soit son origine, qu'elle ait été précipitée d'un silicate alcalin par un acide, ou du fluorure de silicium au moyen de l'eau.

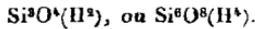
Les acides faibles, comme les acides carbonique, sulfureux, borique et les acides végétaux, décomposent les silicates alcalins à la température ordinaire, en précipitant la silice soit en gelée, soit en flocons gélatineux.

La silice très-divisée, soit anhydre, soit hydratée, est capable de décomposer les carbonates alcalins en dissolution dans

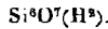
(1) *Ibid.*, p. 40.

l'eau, à la température de l'ébullition, en se dissolvant dans la liqueur.

Précipitée à la température ordinaire de la dissolution d'un silicate alcalin ou du fluorure de silicium, elle présente une composition définie et renferme $[\text{Si}^3\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}]$, c'est-à-dire,



Cet hydrate perd de l'eau à 100° et se convertit en un autre $[\text{Si}^6\text{O}^6, \text{H}^2\text{O}]$.



Lorsqu'on traite la dissolution d'un silicate alcalin par une dissolution métallique, on a un précipité formé d'un mélange de silicate d'hydrogène et de silicate métallique; le silicate métallique s'est entièrement dissous par les acides minéraux, tandis que la silice libre reste sans se dissoudre.

On peut se procurer à volonté une dissolution limpide et très-chargée de silice, dans l'acide hydrochlorique, en dissolvant dans cet acide du silicate de cuivre, et en précipitant le cuivre par l'hydrogène sulfuré. La dissolution de la silice dans l'acide hydrochlorique, évaporée lentement sous la machine pneumatique, donne du silicate d'hydrogène $[\text{Si}^6\text{O}^6\text{H}^4]$, parfaitement cristallisé en aiguilles fort minces et transparentes, groupées en houppes ou sous forme d'étoiles.

G. CRASSO. — Analyse des cendres de la vigne.

M. Crasso (1) a déterminé la composition des substances minérales contenues dans le bois de la vigne et dans les différentes parties du raisin; il a également examiné la composition du moût frais non fermenté.

Voici deux tableaux qui résument ses résultats :

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 60.

	CENDRES de moût de raisins bons non mûrs. (Terrain porphyriq.)	CENDRES de moût de raisins bons mûrs. (Terrain porphyriq.)	CENDRES de la peau de raisins blancs. (Terrain porphyriq.)	CENDRES de la peau de raisins blancs. (Terrain porphyriq.)	CENDRES de la peau de raisins blancs. (Terrain porphyriq.)	CENDRES de pépins de raisins blancs. (Terrain porphyriq.)	CENDRES de sarmants. (Terrain marneux.)	CENDRES de sarmants. (Terrain porphyriq.)
Potasse.....	65,043	71,852	62,745	41,656	46,887	27,568	29,454	37,309
Soude.....	0,329	1,205	2,659	2,130	1,618	"	"	3,449
Chaux.....	5,204	3,374	5,111	20,315	21,731	32,179	35,667	43,674
Magnésie.....	3,276	4,736	3,956	6,019	4,451	8,527	8,590	4,768
Oxyde de fer.....	0,427	0,691	0,463	2,107	1,971	0,455	0,647	0,540
Oxyde manganoso-manganique.....	0,820	0,098	0,308	0,768	0,511	0,348	0,452	0,107
Acide phosphorique.....	45,378	14,073	17,044	19,575	15,665	27,005	21,054	7,055
— sulfurique.....	5,194	3,654	4,865	3,480	3,892	2,398	2,608	3,599
Chlore.....	0,745	1,029	0,700	0,486	0,713	0,268	0,355	0,847
Silice.....	1,991	1,190	2,182	3,464	2,571	1,952	0,273	1,217
Cendres dans 100 parties.....	100,000	100,000	100,000	400,000	100,000	100,000	100,000	100,000
	0,259	0,409	0,290	3,745	4,321	2,776	2,837	3,892

II.

	DANS 100 PARTIES de moût frais de raisins blancs non mûrs. (Terrain porphyriq.)	DANS 100 PARTIES de moût frais de raisins blancs mûrs. (Terrain marneux.)	DANS 100 PARTIES de moût frais de raisins blancs mûrs. (Terrain marneux.)	DANS 100 PARTIES de moût frais de raisins blancs. (Terrain porphyriq.)
Potasse.....	0,1718	0,2912	0,2939	0,1819
Soude.....	0,0009	0,0014	0,0049	0,0077
Chaux.....	0,134	0,0114	0,0139	0,0148
Magnésie.....	0,0086	0,0161	0,0163	0,0115
Peroxyde de fer.....	0,0019	0,0015	0,0003	0,0012
Oxyde manganoso-manganique.....	0,0021	0,0025	0,0004	0,0009
Acide phosphorique.....	0,0398	0,0564	0,0375	0,0494
— sulfurique.....	0,0134	0,0189	0,0149	0,0142
Chlore.....	0,0019	0,0032	0,0020	0,0020
Silice.....	0,0032	0,0071	0,0049	0,0064
Densité à 16° C.....	0,2580	0,3400	0,4050	0,5000
100 parties de moût ont saturé en carbonate de potasse.....	1,060	1,085	1,080	1,055
	1,520	1,055	1,250	1,110

CH. LECONTE. — Action de l'hydrogène sur les oxydes de l'azote.

D'après les expériences de M. Leconte (1), l'hydrogène sulfuré gazeux décompose l'acide azotique à près de 36°, en produisant du bioxyde d'azote et de l'anhydride hyponitrique, ainsi que du soufre spongieux jaune, opaque et élastique.

Le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré secs sont sans action l'un sur l'autre : l'anhydride hyponitrique décompose l'hydrogène sulfuré, en donnant de l'eau, du soufre, et repassant à l'état de bioxyde d'azote.

Dans la réaction de l'hydrogène sulfuré et de l'acide nitrique, il se produit aussi de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Tout l'acide azotique est décomposé.

MILLON. — Action de l'antimoine sur l'économie animale.

M. Millon (2) communique plusieurs expériences faites sur des chiens, et qui attestent la persistance de l'antimoine dans les tissus vivants.

JACQUELAIN. — Influence d'une chaleur élevée sur le diamant et sur le charbon.

M. Jacquelain (3) a essayé sur le diamant et sur le charbon pur des laboratoires l'action des températures les plus hautes, produites soit avec la pile de Bunsen, soit par le chalumeau à gaz comprimé, soit avec un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène également comprimé.

Le diamant fond sous l'influence calorifique d'une pile de Bunsen de 100 éléments, et se convertit en coke. Avant l'expérience, sa densité était de 3,336; après sa conversion en coke, elle ne s'élevait plus qu'à 2,6778. Le jet de flamme provenant

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXI, p. 18.

(2) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XIX, p. 136.

(3) *Ibid.*, t. XX, p. 459.

d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions pour faire de l'eau, a été impuissante à ramollir le diamant.

Quant à la conversion du charbon noir en diamant, M. Jacquelin n'a pas été plus heureux que ses devanciers.

J. LIEBIG. — Analyse de l'eau amère de Friedrichshall.

La température de la source de Friedrichshall, près de Hildburghausen (1) (duché de Saxe-Meiningen), est de 8°,1, celle de l'air ambiant étant égale à 15°.

La densité de l'eau est de 1,0223 à 18° C. L'eau est limpide, sans odeur, d'une saveur saumâtre légèrement amère.

1,000 p. d'eau renferment :

Sulfate de soude.	6,0560
— de potasse	0,1982
— de magnésie	5,1502
— de chaux.	1,3465
Chlorure de sodium	7,9560
— de magnésium	3,9390
Bromure de magnésium	0,1140
Carbonate de magnésie	0,5198
— de chaux	0,0147
	<hr/>
	25,2944
Plus du peroxyde de fer, de l'alumine, de la silice, et des sels ammoniacaux en quantité impondérable.	
Acide carbonique libre.	0,4020
	<hr/>
Total.	25,6964

W. HELDT. — Composition de la santonine.

La santonine (2) cristallise avec beaucoup de netteté; la solution éthérée la dépose sous forme de tables rhombes.

Elle est presque insoluble dans l'eau froide. 5000 p. d'eau à 14° R. et 250 p. d'eau à 80° R. dissolvent une p. de santonine.

Elle peut être sublimée; toutefois la sublimation ne réussit qu'avec de petites quantités; quand on opère sur plus de matière, il s'en décompose beaucoup pour se convertir en une huile

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 127.

(2) *Ibid.*, t. LXIII, p. 10.

Comptes rendus 1848.

qui se prend par le refroidissement en une matière brune et résinoïde.

Les analyses ont donné :

Carbone.	73,70	73,30	73,24	73,01
Hydrogène.	7,29	7,37	7,38	7,48
Oxygène.	19,01	19,33	19,48	19,51
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

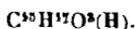
On en déduit les rapports $C^{58}H^{60}O$ qui exigent : carbone, 73,41; hydrogène, 7,21.

Ces résultats s'accordent avec les nombres déjà obtenus par M. Ettling.

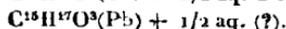
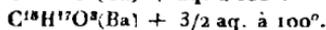
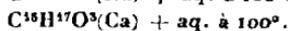
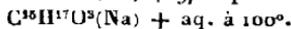
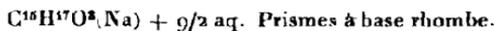
La santonine éprouve par la fusion une modification moléculaire qui la rend amorphe. Elle partage ce caractère avec beaucoup d'autres résines cristallisables, par exemple, avec l'hellénine.

On sait qu'elle jaunit à la lumière. M. Heldt a constaté qu'elle n'éprouve alors aucun changement de composition.

La composition des combinaisons de la santonine avec les alcalis donne pour la santonine elle-même la formule :



Ces combinaisons sont :



On obtient la combinaison *sodique* en mettant du carbonate de Na sec en digestion avec une solution alcoolique de santonine, jusqu'à décoloration du mélange; on évapore à 30° jusqu'à siccité, on épuise le résidu par l'alcool absolu pour séparer l'excès du carbonate, et on abandonne le liquide filtré à l'évaporation spontanée. La santonine sodique se dépose alors en fines aiguilles feutrées qui s'obtiennent par la cristallisation dans très-peu d'eau, sous la forme de gros prismes à base rhombe.

Les acides en séparent immédiatement la santonine.

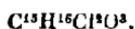
La *santonine potassique* forme une masse gommeuse qui s'obtient comme la combinaison sodique.

La *santonine calcaire* s'obtient avec l'hydrate de chaux et une solution alcoolique de santonine. C'est une masse blanche et soyeuse, inaltérable à l'air, d'une réaction alcaline, soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *sel barytique* s'obtient sous la forme d'une croûte blanche, quelque peu gélatineuse, et se desséchant en une poudre légère.

Pour obtenir la *santonine plombique*, on mélangea une solution alcoolique et bouillante de santonine avec une solution aqueuse et bouillante d'acétate de plomb, on filtra et l'on exposa le mélange pendant quelque temps à la température de 30 à 40°, en évitant l'accès de l'acide carbonique de l'air. La combinaison se déposa sous forme de groupes mamelonnés, composés de petites aiguilles nacrées

On obtient aisément un produit chloré, en dissolvant à chaud la santonine dans l'acide hydrochlorique, additionné d'un peu d'alcool, et ajoutant des cristaux de chlorate pendant qu'on agite le mélange. Il se sépare bientôt une masse amorphe qu'on fait cristalliser dans l'alcool absolu. M. Heldt a trouvé dans ces cristaux : carbone, 57,6—57,4 ; hydrog., 5,3—5,4 ; chlore, 21,8. Ils constituent de la santonine bichlorée.



Santonine normale. . $C^{13}H^{16}O^3.$

Le brome donne aussi un produit cristallisable.

Par l'action prolongée de l'acide nitrique, on finit par avoir un acide cristallisable, très-soluble dans l'eau et l'alcool, précipitant en brun cannelle le perchlorure de fer, et se sublimant en aiguilles. — Parmi les produits volatils de l'oxydation par l'acide nitrique, on trouve de l'acide prussique.

La santonine possède toutes les propriétés d'une résine cristallisée; elle est isomère de l'acide cuminique et de l'huile de girofle oxygénée (acide eugénique).

La seconde partie du mémoire de M. Heldt est consacrée à des considérations sur le mode de formation des résines en général.

H. ROSE. — séparation du nickel et du cobalt.

La méthode, proposée par M. Henri Rose (1), pour la sépara-

(1) *Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, juin 1847, p. 184.

tion du nickel et du cobalt, repose sur ce fait que, dans une solution de cobalt, contenant de l'acide hydrochlorique libre, tout le métal est converti par le chlore en surchlorure, tandis que le chlorure de nickel n'est pas altéré par le même agent dans une solution acide.

Voici comment on opère : on dissout les deux métaux dans l'acide hydrochlorique ; la solution doit contenir une quantité suffisante d'acide libre. On l'étend de beaucoup d'eau, et l'on y fait passer, pendant quelques heures, un courant de chlore, jusqu'à ce que le liquide en soit entièrement saturé. On y ajoute ensuite un excès de carbonate de baryte, et l'on abandonne le mélange à froid pendant 12 à 18 heures, en l'agitant fréquemment. On lave à l'eau froide le suroxyde de cobalt précipité avec l'excès de carbonate barytique, on dissout le mélange dans l'acide hydrochlorique bouillant, et, après avoir séparé la baryte par l'acide sulfurique, on précipite le cobalt par la potasse. On lave le précipité d'hydrate cobaltique, et on le réduit par le gaz hydrogène dans un creuset de platine ou de porcelaine.

Le liquide séparé, par filtration, du suroxyde de cobalt est franchement vert ; il est tout à fait exempt de cobalt. Après avoir enlevé la baryte par l'acide sulfurique, on précipite le nickel par la potasse.

A. DELESSE. — Fusion des roches.

La plupart des roches, auxquelles on attribue généralement une origine ignée, peuvent, lorsqu'elles sont soumises à une chaleur convenable, être amenées à l'état de fusion ; quand ensuite elles se refroidissent, elles se prennent le plus ordinairement en une masse vitreuse ; mais quelquefois cependant il s'y développe des cristaux, ou même il se forme toute une masse cristalline. M. A. Delesse (1) a fait une série de recherches sur les produits de cette fusion.

Il a observé que, lorsque les roches passent de l'état cristallin à l'état vitreux, elles éprouvent une diminution de densité qui, toutes choses égales, est d'autant plus grande qu'elles contien-

(1) *Mémoires de la Société d'émulation du Doubs*, 1847 ; communiqué par l'auteur.

nent plus de silice et d'alcali. Cette diminution paraît être, au contraire, d'autant plus faible que les roches renferment plus de fer, de chaux et d'alumine.

Si l'on range ces roches par ordre de diminution de densité, celles qu'on regarde comme les plus anciennes se trouvent généralement les premières, tandis que les plus modernes sont les dernières. En tout cas, leur ordre de diminution de densité est à peu près l'ordre inverse de leur fusibilité.

Les diminutions de densité d'une même famille de roches sont quelquefois assez variables, cependant on peut les considérer comme comprises entre les limites données par le tableau suivant :

Granites, porphyres quartzifères et roches granitoïdes . . .	9 à 11 p. c.
Granites syénitiques, syénites.	8 à 9
Porphyres rouges, bruns et verts, avec ou sans quartz qui sont à base d'albite, d'oligoclase, d'andésite, etc.	8 à 10
Diorites et porphyres dioritiques.	6 à 8
Mélaphyres.	6 à 7
Trachytes.	4 à 5
Roches volcaniques anciennes et basaltes.	3 à 4
Roches volcaniques modernes et laves.	0 à 3

Les roches non cristallines qui, comme l'obsidienne, sont déjà à l'état de verre dans la nature, échappent nécessairement aux principes qui viennent d'être énoncés; cela a lieu aussi pour les roches de composition anormale, comme les minettes, qui ne sont plus formées de silicates simples.

Enfin, des exceptions doivent encore être faites pour les euphotides, les variolites et pour quelques porphyres, dans lesquels la diminution de densité est tantôt plus grande, tantôt au contraire plus petite qu'on ne serait tenté de le croire d'après leur teneur en silice.

Si l'on désigne par vv' les volumes occupés par une même roche à l'état cristallin et à l'état vitreux, on aura évidemment

$$vd = v'd'$$

ou bien

$$\frac{v'-v}{v'} = \frac{d-d'}{d}$$

Tout ce qui vient d'être dit relativement aux variations de

densité des roches, s'applique donc aussi aux variations de volume; seulement ces dernières sont en raison inverse.

D'après M. Delesse, il résulte des faits précédents que le rayon de la terre a diminué par la formation des roches cristallines qui composent la croûte solide. Cette conséquence est même jusqu'à un certain point indépendante du mode de formation qu'on peut attribuer à ces roches, et lors même qu'on les supposerait formées soit partiellement, soit complètement par voie aqueuse, au lieu d'admettre, comme la plupart des géologues, qu'elles l'ont été par voie ignée, on conçoit que dans la cristallisation il y aurait toujours diminution de volume

C. RAMMELSBERG. — Table synoptique des silicates naturels.

M. Rammelsberg (1) a dressé une table de la composition de tous les silicates qui ont été analysés, avec l'indication des rapports d'oxygène, d'après le système dualistique.

Le même chimiste a publié quelques notes critiques (2) sur le dernier mémoire de M. Laurent relatif aux formules des silicates, exprimées d'après le système unitaire (3). Comme tous les disciples de l'ancienne école, M. Rammelsberg s'imagine qu'il n'y a point de salut hors des idées dualistiques; aussi, dans son opinion, M. Laurent ne fait-il que divaguer. M. Rammelsberg conviendra cependant qu'avec toutes ses divagations M. Laurent fait avancer la science un peu plus que messieurs de Berlin ou de Stockholm, dans leur routine intolérante et aveugle; j'en prends à témoin les annales de la science des dix dernières années.

BLANQUART-EVRARD. — Procédé pour obtenir les épreuves de photographie sur papier.

M. Blanquart-Evrard de Lille a décrit le procédé suivant pour obtenir sur papier les épreuves daguerriennes (4).

(1) *Annal. de Poggend.*, t. LXXII, p. 95.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XL, p. 374.

(3) *Ces comptes rendus*, 1847, p. 214.

(4) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XX, p. 100.

L'opération se divise en deux parties : la première donne l'épreuve de la chambre noire ; elle est négative, les parties éclairées étant représentées par les noirs, et *vice versé*. La seconde partie a pour objet la préparation de l'épreuve positive.

I. Pour la première épreuve, on fait choix d'un papier de la forme des plus beaux papiers à lettre, glacé, et de la plus belle pâte possible. On verse dans une cuvette une dissolution de 1 partie de nitrate d'argent et 30 parties d'eau distillée, sur la surface de laquelle on dispose le papier, en ayant soin de ne pas enfermer de bulles d'air entre la masse du liquide et le papier. Après une minute de séjour sur ce bain, on retire le papier en le faisant égoutter par un des angles, puis on le dépose à plat sur une surface imperméable, telle qu'un meuble verni, une toile cirée, etc. On le laisse ainsi sécher lentement, en ayant soin d'éviter tout dépôt de liquide par place, ce qui serait une cause de tache aux épreuves.

Dans un autre vase où l'on a versé une dissolution de 25 parties d'iodure de potassium, 1 p. de bromure de potassium et 560 parties d'eau distillée, on plonge entièrement le papier pendant une minute et demie ou deux minutes, s'il fait froid, en laissant au-dessus le côté nitraté ; on le retire de ce bain en le prenant par deux coins, et on le passe, sans le lâcher, dans un vase plus grand rempli d'eau distillée, afin de le laver et d'enlever tout dépôt cristallin qui pourrait, sans cela, rester à la surface : puis, sur un fil qu'on a tendu horizontalement à cet effet, on suspend le papier en faisant une corne à l'un des coins, et on le laisse ainsi s'égoutter et sécher complètement.

Ce papier, ainsi préparé, est recueilli dans une boîte à l'abri de la lumière, et sans être tassé fortement ; il peut se conserver pendant des mois entiers. On peut donc, dans une seule journée, se préparer le papier nécessaire à une excursion de plusieurs mois. On recueille les excédants des liquides dans des flacons recouverts de papier noir : ils peuvent servir jusqu'à épuisement.

Lorsqu'on veut prendre une épreuve, on verse sur une glace bien plane et bien calée sur un support qu'elle puisse déborder, quelques gouttes d'une dissolution de 6 p. de nitrate d'argent, 11 p. d'acide acétique cristallisable et 64 p. d'eau distillée. On ne prend que la moitié de la quantité d'eau pour dissoudre le

nitrate, on verse ensuite l'acide acétique, et, après une heure de repos, on ajoute la seconde partie d'eau.

On y dépose le papier qui a été soumis, dans la première préparation, à l'absorption du nitrate d'argent; on étend avec la main le papier, de manière que, bien imbibé partout de la dissolution, il adhère parfaitement à la glace, sans laisser de plis ni de bulles d'air. Ceci fait, on le couvre de plusieurs feuilles de papier bien propre, trempées à l'avance dans l'eau distillée (une seule pourrait suffire si l'on avait un papier d'une très-grande épaisseur); sur ces feuilles de papier trempées, on dépose une seconde glace, de la même dimension que la première, et l'on presse fortement dessus, pour ne former qu'une seule masse. On dépose le tout dans un châssis de la chambre noire, qu'on a préalablement fait disposer à cet effet, et l'on procède ensuite à l'exposition, comme si le châssis renfermait une plaque daguerrienne.

Cette préparation exige une durée d'exposition qui peut être calculée par les daguerréotypeurs, au quart de celle nécessaire pour les plaques préparées au chlorure d'iode. Il faut tenir compte, toutefois, de la température, et remarquer qu'elle est une cause d'accélération non moins puissante que l'intensité lumineuse.

L'exposition terminée, on dépose l'épreuve sur un plateau de verre ou de porcelaine qu'on a légèrement mouillé, afin que le papier y adhère plus facilement. On verse dessus une *dissolution saturée d'acide gallique*; à l'instant, l'image apparaît. On laisse agir l'acide gallique, afin que la combinaison soit plus profonde dans le papier, et que tous les détails arrivent dans les parties des clairs obscurs; mais on arrête, toutefois, l'action de l'acide gallique, avant que les blancs qui doivent former les noirs de l'épreuve positive, n'éprouvent de l'altération. A cet effet, on lave l'épreuve en versant de l'eau dessus, pour la débarrasser de l'acide gallique; puis la déposant de nouveau sur le support, on y verse une couche d'une dissolution de 1 p. de bromure de potassium et de 40 p. d'eau distillée, qu'on laisse dessus pendant un quart d'heure, en ayant bien soin qu'elle en soit toujours couverte: après quoi, on lave l'épreuve à grande eau, et on la sèche entre plusieurs feuilles de papier buvard. Elle est alors

achevée, et peut donner un nombre considérable d'épreuves positives, après que, pour la rendre plus transparente, on l'a imbibée de cire, en en râpant une petite quantité sur le papier et la faisant fondre avec un fer à repasser, à travers plusieurs feuilles de papier à lettre, qu'on renouvelle suffisamment, afin d'enlever tout dépôt de cire à la surface de l'épreuve.

II. Pour la préparation du papier de l'épreuve positive, on fait choix du papier de la plus belle pâte, le plus épais possible et parfaitement glacé.

Dans un vase où l'on a versé une solution de 3 p. d'eau saturée de sel marin dans 10 p. d'eau distillée, on dépose la feuille de papier sur une seule surface; et on l'y laisse jusqu'à ce qu'elle s'aplatisse parfaitement sur l'eau (2 ou 3 minutes). On la sèche sur du papier buvard, en passant fortement et à reprises répétées, dans tous les sens, la main sur le dos du papier, renouvelant le papier buvard jusqu'à ce qu'il n'accuse plus aucune humidité fournie par le papier salé; il est alors déposé sur un autre bain composé d'une solution de 1 p. de nitrate d'argent et de 5 p. d'eau distillée; on l'y laisse tout le temps qu'exige l'assèchement, comme il vient d'être dit, d'une seconde feuille de papier, qui a remplacé la première sur le papier salé; alors, ôtant celle du bain d'argent, on l'égoutte avec soin par un de ses angles, et on la dépose sur une surface imperméable, comme pour la première préparation du papier négatif. On voit qu'en passant ainsi le papier du bain salé au bain d'argent, le préparateur ne perd pas une minute, et qu'il peut, en quelques heures, préparer une assez grande quantité de papier.

Parfaitement sec, on l'enferme dans une boîte ou carton sans le tasser. Il est bon de n'en pas préparer pour plus de huit à quinze jours à l'avance, car au bout de ce temps, il se teinte, et quoique propre encore à la reproduction des images, il n'accuse plus les blancs avec le même éclat que lorsqu'il est nouvellement préparé.

Pour faire venir une épreuve positive, on place l'épreuve négative du côté imprimé sur la surface préparée du papier positif; on presse les deux papiers réunis entre deux glaces qu'on dépose sur un châssis (planche rebordée) couvert d'un drap noir. On a soin que la glace du dessus soit assez forte et assez

lourde pour que son poids fasse pression sur l'épreuve négative, de manière qu'elle soit parfaitement adhérente au papier positif. Ceci fait, on expose à la grande lumière, au soleil autant que possible, en cherchant à faire tomber les rayons à angle droit sur la glace. Pour avoir de belles épreuves, il faut pousser cette exposition à son degré extrême; elle doit être arrêtée avant que les vives lumières de l'image puissent être altérées. Il suffit d'une seule expérience pour déterminer approximativement le temps d'exposition, qui est, terme moyen, de 20 minutes au soleil selon la vigueur de l'épreuve négative.

Après cette exposition, on rentre l'épreuve dans le cabinet noir, et, quelle qu'elle soit, on la laisse tremper un quart d'heure dans un bain d'eau douce, puis dans un autre d'hyposulfite de soude (1 p. d'hyposulfite et 8 p. d'eau distillée). A partir de ce moment, on peut la regarder au jour et suivre l'action de l'hyposulfite : on voit alors les blancs de l'épreuve prendre de plus en plus d'éclat, et les clairs-obscurs se fouiller; la nuance de l'épreuve, d'abord d'un vilain ton roux et uniforme, passe à une belle nuance brune, puis au bistre, puis enfin au noir des gravures de l'aqua-tinta. L'opérateur arrête donc son épreuve au ton et à l'effet qui lui conviennent. Elle est parfaitement fixée; mais, afin de la dégager de l'hyposulfite dont l'action se prolongerait, on la lave à grande eau, après quoi on la laisse dans un grand vase rempli d'eau, pendant tout un jour ou au moins 5 à 6 heures : on sèche ensuite entre plusieurs feuilles de papier buvard.

H. NOAD. — Action de l'acide nitrique sur le cymène.

M. Noad (1) a lu à la Société chimique de Londres, le 7 juin 1847, un mémoire relatif à l'action de l'acide nitrique sur l'hydrogène carboné, que nous avons trouvé, M. Cahours et moi, dans l'essence de cumin et qui a reçu le nom de *cymène* $C^{10}H^{14}$.

Il a employé pour l'extraction de ce corps, le procédé que nous avons indiqué. Une livre d'essence lui a donné 7 onces de cymène; 84 livres de cumin avaient fourni $2\frac{3}{4}$ livres d'essence.

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 281.

Densité à l'état liquide 0,857 à 16° (G. et C. 0,860 à 14°) ; point d'ébullition 171°,5 (G. et C. 175°).

Acide toluïque. — M. Noad a fait beaucoup d'expériences pour oxyder le cymène par un autre agent que l'acide nitrique. Un traitement prolongé par l'acide chromique, ou par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, n'a point attaqué le cymène.

L'acide permanganique agit promptement ; le mélange se prend en une bouillie de peroxyde hydraté, mais la réaction paraît aller très-loin, et M. Noad n'y a point découvert d'acide.

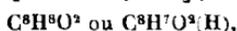
Après plusieurs essais infructueux, l'auteur est revenu à l'acide nitrique, qui, d'après nos observations, donnait décidément un acide particulier. Le chimiste anglais lui donne le nom d'*acide toluïque*.

Voici comment M. Noad opère : On étend l'acide nitrique ordinaire d'environ six fois son volume d'eau et l'on distille un demi-kilogramme de cet acide étendu avec environ 125 grammes de cymène, dans une grande cornue, pendant deux ou trois jours. En employant un acide si dilué, on n'a pas à craindre une oxydation trop violente, et l'action est entièrement calme. L'huile se colore d'abord en bleu, par l'absorption du bioxyde d'azote, puis en jaune foncé, et quand on a cohobé vingt ou trente fois, elle commence à s'altérer de plus en plus : elle devient visqueuse, et tombe enfin au fond de la cornue. L'opération est terminée quand l'eau du récipient n'est plus surnagée d'huile mais de cristaux blancs. Si l'on arrête alors la distillation, on voit la cornue se remplir de cristaux par le refroidissement. Plus l'acide employé est faible et plus on continue la distillation, plus le produit est incolore et pur. Si l'acide est d'une concentration plus grande que celle qui a été indiquée, le liquide bouillant éprouve une réaction fort violente qui détermine des projections, et le produit contient un acide azoté, *acide nitro-toluïque*) dont il est difficile ou impossible de le purifier. D'ailleurs, cet acide azoté se forme même en petite quantité, par l'emploi d'un acide nitrique très-faible, et ce mélange exige une purification particulière : elle est fondée sur la grande solubilité du toluate de baryte dans l'eau froide, et le peu de solubilité du même sel formé par l'acide azoté. Toutefois ce mode de purifi-

cation ne suffit pas pour l'acide brut. Il est ordinairement souillé d'une matière jaune résineuse ; après avoir enlevé l'acide nitrique par le lavage , on le dissout dans un lait de chaux , on filtre la solution refroidie du sel de chaux , et l'on précipite par l'acide nitrique ou hydrochlorique. On répète cette opération si le produit n'était pas entièrement blanc. L'acide lavé est ensuite dissous dans l'eau de baryte ; on évapore la solution au bain-marie , et l'on reprend par l'eau froide la masse desséchée , de manière à laisser à l'état insoluble une petite quantité de nitro-toluate de baryte. Le sel de baryte est évaporé à siccité et repris par l'eau jusqu'à ce qu'il ne dépose plus de sel insoluble. L'acide toluïque précipité est alors parfaitement pur , et peut être obtenu à l'état cristallisé.

Ce procédé prend beaucoup de temps et ne donne que peu de produit , mais l'auteur n'a pas réussi à en trouver de meilleur.

Les analyses de cet acide (carbone 69,74 — 69,96 — 70,09 — 70,19 — 70,31 ; hydr. 5,94 — 5,96 — 5,98 — 5,98 — 5,95) conduisent aux rapports $[C^{16}H^{14}O^3, H^2O]$, c'est-à-dire



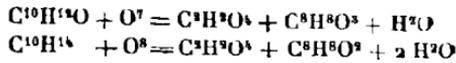
qui font de l'acide toluïque un homologue de l'acide benzoïque et de l'acide cuminique.

L'acide toluïque est aussi un isomère de l'anisyle normale (hydrure d'anisyle) et du benzoate de méthylène. Cet acide se précipite sous la forme d'une masse caillebotée, composée d'aiguilles, ainsi qu'on peut s'en assurer au microscope. Il est fort soluble dans l'eau bouillante ; la solution le dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles. Il se dissout, presque en toutes proportions, dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther.

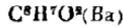
Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles. Entièrement pur, il est sans odeur ni saveur ; mais il a ordinairement une légère odeur désagréable qui rappelle un peu celle de l'essence d'amandes amères.

Bouilli avec de l'acide nitrique concentré il se convertit en *acide nitro-toluique*. Distillé avec la chaux ou la baryte, il se transforme en *toluène* (benzoène, dracyle).

La formation de l'acide toluïque par le cymène est semblable à celle de l'acide anisique par l'essence d'anis ou d'estragon ; elle est en effet accompagnée de celle de l'*acide oxalique*.

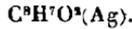


Le *toluate barytique* [$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3, \text{Ba}^2\text{O}$] ou



ne s'obtient pas en cristaux définis.

Le *toluate argentique* s'obtient en précipitant par le nitrate de Ag le *toluate ammonique*; il se dépose sous la forme d'un précipité blanc et cailleboté, cristallisant dans l'eau chaude en fines aiguilles, et renfermant [$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$], ou

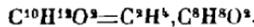


Le *toluate cuivrique* se dépose à l'état d'un précipité bleu de ciel, quand on mélange du sulfate de cuivre avec une solution neutre de *toluate potassique*. Il ressemble beaucoup au *benzoate cuivrique*, et se dissout fort peu dans l'eau. L'ammoniaque le dissout avec une couleur bleu foncé. Il renferme [$\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3, \text{Cu}^2\text{O}$], ou



L'*éther toluïque* s'obtient en saturant par un courant de gaz chlorhydrique une solution de l'acide toluïque dans l'alcool fort. On soumet le liquide à la distillation, et quand il en a passé les deux tiers, on ajoute de l'eau au résidu. Il se précipite alors un corps huileux et coloré; on le met en digestion avec l'ammoniaque pour enlever l'excédant d'acide toluïque, on lave avec de l'eau, et après l'avoir desséché sur du chlorure calcique, on le soumet à la rectification. Il passe ainsi un liquide incolore, qui dépose quelquefois des cristaux incolores d'éther nitro-toluïque, si l'acide employé n'a pas été pur.

L'analyse de l'éther toluïque a donné les rapports [$\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}$, $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3$] ou



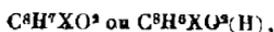
L'éther toluïque est un liquide aromatique, d'un odeur semblable à celle de l'éther cinnamique ou benzoïque, d'une saveur un peu amère. Il bout à 228°. Son homologue, l'éther benzoïque $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2$, bouillant à 209°, on trouve ici une nouvelle confirmation de la loi d'ébullition des corps homologues (1).

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 70.

Le *toluate potassique* s'obtient en saturant exactement l'acide toluïque par la potasse ; il est fort soluble et ne cristallise qu'avec difficulté en aiguilles. Le *toluate sodique* est encore plus soluble, et n'a pas pu s'obtenir à l'état cristallisé. Le *toluate ammonique* cristallise en petits prismes. Le *toluate calcique* se dépose de sa solution aqueuse et concentrée à l'état de longues aiguilles brillantes.

Acide nitro-toluique. — L'acide nitrique fumant agit sur le cymène avec beaucoup d'énergie, et si l'on répète les distillations, on obtient en définitive un acide azoté et cristallisable. Il est indispensable d'employer un acide nitrique le plus concentré possible, car sans cela il se produit un autre corps cristallin et indifférent, qui ne se convertit pas facilement en acide nitro-toluique. On continue la distillation, tant qu'il se dégage des vapeurs rouges ; par le refroidissement de la cornue, il se dépose une masse cristalline, et si l'on étend d'eau, on voit se produire un abondant précipité. On jette le tout sur un filtre, on lave à l'eau froide pour enlever l'excédant d'acide nitrique, et l'on met en digestion avec de l'ammoniaque qui dissout la majeure partie de la substance. Le filtre ne retient qu'une petite quantité de matière huileuse. Ensuite on décompose le sel ammoniacal par l'acide hydrochlorique, et on lave l'acide précipité à l'eau froide où il est fort peu soluble. Après l'avoir desséché, on le dissout dans l'alcool bouillant, on décolore par le charbon animal, et l'on abandonne la solution filtrée à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi de beaux prismes à base rhombe, d'un jaune pâle.

L'analyse de l'acide nitro-toluique a donné : carbone 52,89 — 52,80 — 53,03 ; hydrogène 4,06 — 3,95 — 4,07 ; azote 7,96. Ces nombres correspondent aux rapports $[C^{16}H^{12}, N^2O^4, O^3 + H^2O]$, c'est-à-dire :



X étant égal à NO^2 .

Le *nitro-toluate barytique* s'obtient par le nitro-toluate ammonique et le chlorure de baryum, sous la forme d'un précipité cailleboté, fort soluble dans l'eau bouillante, et se déposant par le refroidissement en beaux cristaux, qui prennent de l'é-

clat par la dessiccation. Il renferme [$C^{16}H^{12}, N^2O^4, O^3 + Ba^2O$], c'est-à-dire :



Le *nitro-toluate d'argent*, obtenu en mélangeant le nitro-toluate ammoniacal avec le nitrate d'argent, se dépose sous la forme d'un précipité cailleboté, semblable au chlorure. Ce nitro-toluate est fort soluble dans l'eau bouillante ; il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de cristaux plumeux, peu solubles dans l'alcool. Une ébullition prolongée noircit le nitro-toluate d'argent. Ce sel renferme [$C^{16}H^{12}, N^2O^4, O^3 + Ag^2O$], ou



M. Noad a préparé le même sel avec l'acide nitro-toluïque obtenu par l'acide nitrique fumant et le camphogène, dont nous avons, M. Cahours et moi, reconnu l'identité avec l'hydrogène carboné de l'essence de cumin. Les résultats de M. Noad confirment cette identité.

On obtient le *nitro-toluate calcique* par double décomposition du nitro-toluate ammoniacal et du chlorure de calcium. Il se précipite une masse blanche et cristalline plus soluble que le sel de Ba correspondant, et qui cristallise de la solution aqueuse en un amas de prismes obliques à base rhombe, qu'on obtient purs par deux ou trois cristallisations. Ce sel renferme [$C^{16}H^{12}, N^2O^4, O^3 + Ca^2O$], ou



Pour obtenir l'*éther nitro-toluïque*, on sature par le gaz hydrochlorique une solution de l'acide dans l'alcool, et l'on soumet le produit à la distillation jusqu'à ce que le liquide distillé se trouble par l'addition de l'eau. Le résidu dans la cornue constitue une huile jaune qui se concrète par le refroidissement. On lave les cristaux avec du carbonate de K, puis avec de l'eau, et on les exprime entre des doubles de papier joseph. Recristallisés dans l'alcool, ils sont d'un jaune clair et d'une odeur fort agréable. Ils renferment [$C^4H^{10}O + C^{16}H^{12}, N^2O^4, O^3$], ou



L'*éther nitro-toluïque de l'esprit de bois* s'obtient par le même procédé. Le produit est noir, et nécessite une purifi-

cation dans l'acide nitrique fumant, où on le fait bouillir pendant quelques minutes. L'eau le sépare ensuite de l'acide sous la forme d'une huile, qu'on lave à l'ammoniaque. Il cristallise par le refroidissement, et se purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther. Il renferme $[C^8H^6O + C^{16}H^{12}, N^2O^4, O^8]$, ou



Le *nitro-toluate potassique* est très-soluble et ne cristallise qu'avec difficulté en petites aiguilles.

Le *sel de soude* n'a pas pu s'obtenir à l'état cristallisé.

Le *sel ammonique* cristallise de la solution aqueuse en longues aiguilles. Ce sel se décompose avec beaucoup de facilité; il perd toute l'ammoniaque par l'ébullition avec du charbon.

Le *sel de strontiane* est un peu plus soluble dans l'eau bouillante que le sel de Ba, et s'obtient en cristaux plus gros.

En mélangeant une solution parfaitement neutre de nitro-toluate d'ammonium avec du sulfate de cuivre, on obtient un *sel de cuivre* surbasique.

L'acide nitro-toluique n'est pas altéré par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré.

Toluène. — L'acide toluique distillé avec un excès de baryte caustique donne l'hydrogène carboné



découvert par M. Deville, et décrit par ce chimiste sous le nom de *benzoène*. Point d'ébullition observé 109°—110°,5. M. Noad en a opéré la transformation en toluène nitré et en toluidine (1).

Le toluène ou benzoène (toluol, Hofmann) représente, ainsi que je l'ai déjà dit (2), un homologue du benzène et du cumène; il est à l'acide toluique ce que ces deux hydrogènes carbonés sont à l'acide benzoïque et à l'acide cuminique. On a, en effet :

$C^7H^6O^2$.	Acide benzoïque.	$C^8H^8O^2$.	Acide toluique.	$C^{10}H^{12}O^2$.	Acide cuminiq.
C^6H^6 .	Benzène.	C^7H^8 .	Toluène.	C^9H^{12} .	Cumène.
$C^6H^5NO^2$.	Nitrobenzène.	$C^7H^7NO^2$.	Nitro-toluène.	$C^9H^{11}NO^2$.	Nitro-cumène.
C^6H^7N .	Aniline.	C^7H^9N .	Toluidine.	$C^9H^{13}N$.	Cumidine.

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1846, p. 179.

(2) *Précis de chimie organique*, t. II, p. 502.

P. BOLLEY. — Sur la matière colorante du bois de Santal.

M. Bolley (1) a fait quelques recherches sur la matière colorante du bois de santal. Il a opéré sur deux échantillons de bois : sur des fragments assez clairs de l'intérieur d'une branche de l'arbre, et sur une partie plus foncée, de la couleur du vieux santal.

Le premier échantillon fut traité de deux manières : 1° en l'épuisant par l'alcool, éloignant l'alcool par la distillation et précipitant par l'eau ; 2° en traitant par une lessive de potasse étendue, précipitant par l'acide hydrochlorique, lavant le précipité, reprenant par l'alcool et précipitant par l'eau.

L'extrait alcoolique de l'échantillon clair a donné :

Carbone.	67,22	67,16
Hydrogène	5,67	6,02

L'extrait alcoolique de l'échantillon plus foncé a donné :

Carbone.	65,28	66,18
Hydrogène	5,55	5,43

L'extrait alcalin de l'échantillon clair, précipité par l'acide hydrochlorique, etc., a donné :

Carbone.	64,26	64,65
Hydrogène	5,27	4,88

Il paraît donc que l'échantillon foncé avait subi davantage l'action de l'oxygène ; l'échantillon traité par l'alcali avait éprouvé une action semblable.

F.-A. ABEL. — Action de l'acide nitrique sur le cumène.

Le cumène C^9H^{12} , préparé par M. Abel, avait les propriétés connues. Point d'ébullition observé, 148° (2).

Quand on fait bouillir cet hydrogène carboné avec de l'acide

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 150.

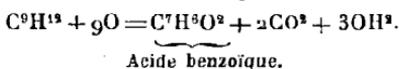
(2) Mes déterminations ont donné 153°; mais j'avais fait plonger toute la tige du thermomètre dans la vapeur chaude, ce qui explique la différence.

C. G.

nitrique fumant, il se convertit promptement en une huile pesante qui représente l'homologue du benzène nitré (nitro-benzide). Si l'on continue l'ébullition, cette huile disparaît pour se convertir en une masse cristalline jaunâtre, soluble dans l'ammoniaque, sauf une petite portion (cumène binitré). La solution ammoniacale donne par l'acide nitrique un précipité blanc, fort peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement. Les cristaux sont ordinairement colorés, mais se purifient aisément par le charbon animal.

M. Abel a démontré, par l'analyse, que l'acide ainsi obtenu constitue l'*acide nitro-benzoïque*. Si l'on emploie un acide nitrique plus faible, on obtient de l'*acide benzoïque*.

On remarque que l'action prolongée de l'acide nitrique sur les deux homologues, le cymène $C^{10}H^{14}$ et le cumène C^9H^{12} , détermine une réaction semblable, ayant pour conséquence la formation de deux acides homologues :



Quant au benzène, il est si stable qu'on ne parvient pas à pousser l'action de l'acide nitrique au delà de la formation du benzène nitré ou binitré.

G. GUCKELBERGER. — Produits d'oxydation de la caséine, de l'albumine, de la fibrine et de la gélatine.

M. Gustave Guckelberger a publié (1) un travail fort étendu sur l'oxydation des matières protéiques, albumine, fibrine, caséine et gélatine, par l'acide chromique et par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

Oxydation de la caséine. — Le produit sur lequel l'auteur a opéré, avait été préparé de la manière suivante : on laissa se cailler du lait écrémé, on lava le coagulum à l'eau, on le

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. XIV, p. 39.

soumis à l'action de la presse, et on l'introduisit dans une solution étendue de carbonate de soude, chauffée à 60°—80°. On abandonna le mélange pendant quelques heures, on enleva avec précaution la pellicule et l'on précipita le liquide, à peine trouble, par l'acide sulfurique étendu. Le précipité fut à plusieurs reprises délayé dans l'eau bouillante et soumis à la presse, jusqu'à ce que les eaux de lavage fussent entièrement limpides. Le produit ainsi obtenu ne contenait plus que des traces de matière grasse.

Le mélange qui convient le mieux à l'oxydation de la caséine, est le suivant :

1	p.	de caséine sèche,
3	—	de peroxyde de manganèse,
4 1/2	—	d'acide sulfurique concentré,
30	—	d'eau.

On étend d'abord l'acide sulfurique de deux fois son poids d'eau, et l'on introduit la caséine, réduite en poudre fine, dans ce liquide, quand il s'est refroidi à 40 ou 50°. Il faut avoir soin de bien agiter. La solution est effectuée au bout de quelques heures; suivant la température de l'acide, elle possède une teinte plus ou moins brune ou violacée; la matière grasse qui y est restée vient surnager et peut aisément s'enlever. Il est avantageux d'abandonner la solution pendant vingt-quatre heures, de l'étendre ensuite de la moitié de l'eau, d'y ajouter le manganèse, de bien agiter et de commencer la distillation après avoir ajouté le reste de l'eau.

M. Guckelberger recommande l'emploi d'une cornue assez spacieuse, car la masse se boursoufle considérablement; de même, il faut beaucoup refroidir le récipient.

Les produits les plus volatils passent surtout dans les premiers moments de la distillation.

On recueille un mélange d'acides volatils et d'huiles indifférentes. Pour en opérer la séparation, on agite le produit avec de la craie, et quand la neutralisation est faite, on distille le tout jusqu'à la moitié. Le résidu, décomposé par l'acide sulfurique, donne une série d'acides volatils. A l'aide de distillations successives, d'abord au bain-marie, puis à feu nu, on effectue la séparation des liquides neutres.

Voici maintenant les différents corps que l'auteur est parvenu à isoler, et dont l'identité a été reconnue par de nombreuses analyses.

Aldéhyde acétique. — Densité de 0,796 à 15°; point d'ébullition, oscillant entre 23 et 28°, à cause du peu de matière; résinification par la potasse; réduction du nitrate d'argent ammoniacal; formation de la combinaison ammoniacale, dont l'analyse a donné: carbone, 39,35—39,40; hydrogène, 11,30—11,50; azote, 22,60—22,86. Ces nombres correspondent exactement à la formule



Aldéhyde métacétonique. — C'est le produit dont l'extraction présente le plus de difficultés. Point d'ébullition entre 55 et 60°. Liquide incolore, d'une densité de 0,79 à 15°, se mélangeant avec l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions; sans action sur les papiers colorés; s'acidifiant lentement au contact de l'air, mais assez rapidement par le noir de platine; n'étant pas altéré par une lessive de potasse; ne réduisant pas le nitrate d'argent. Analyse: carbone, 61,84 à 62,33; hydrogène, 10,37 à 10,79. Densité de vapeur prise à 100°=2,169. Ces données correspondent à la formule



représentant deux volumes de vapeur. L'acide en lequel ce corps se métamorphose a été perdu. Il n'est donc pas rigoureusement établi que ce soit le véritable aldéhyde métacétonique. Cependant, comme l'acide métacétonique se rencontre aussi parmi les produits d'oxydation de la caséine, on a des raisons pour le croire.

Aldéhyde butyrique. — Cette substance se distingue des précédentes par sa faible solubilité dans l'eau. Point d'ébullition entre 68° et 73°; odeur éthérée un peu piquante; saveur brûlante; densité de 0,8 à 15°; se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; sans action sur les papiers colorés; s'acidifie très-promptement au contact de l'air; se comporte comme l'aldéhyde avec la potasse et avec l'ammoniaque. Chauffé avec une lessive de potasse, l'aldéhyde butyrique donne des grumeaux bruns; avec l'ammoniaque liquide, il donne une matière blan-

che et cristalline, insoluble dans l'eau, surtout dans l'eau ammoniacale. Ce produit ammoniacal, chauffé avec le nitrate d'argent, donne un miroir métallique. Avec l'acide sulfurique concentré, l'aldéhyde butyrique donne une masse épaisse, couleur de sang, sans séparation de charbon.

Résultat de l'analyse : carbone, 66,14—66,40; hydrogène, 11,22—11,22. Ces nombres correspondent exactement à la formule



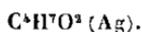
La *combinaison ammoniacale* se compose d'octaèdres aigus à base rhombe; cristallisée par l'évaporation spontanée dans l'alcool ou l'éther, elle donne de belles tables dont les angles aigus sont tronqués. Les cristaux secs ne s'altèrent pas à l'air; mais à l'état humide ils brunissent peu à peu et acquièrent une odeur empyreumatique. Ils fondent à une douce chaleur, et finissent par dégager de l'ammoniaque. A froid, la potasse n'en expulse pas l'ammoniaque.

Résultats de l'analyse : carbone, 26,74—26,64; hydrogène, 11,84—11,90; azote, 7,69—7,94. Ces nombres conduisent à la formule



On peut séparer l'ammoniaque de ce composé en le distillant avec une solution d'alun saturée à froid; ce sel agit alors comme le ferait l'acide sulfurique, mais sans attaquer la matière organique. L'aldéhyde séparé et rectifié renfermait : carbone, 66,43; hydrogène, 11,23.

Une certaine quantité de cet aldéhyde fut abandonnée avec de l'eau dans un verre à pied placé sous une cloche; bientôt la réaction acide se manifesta; on satura par le carbonate de soude l'acide à mesure de sa formation; quand l'odeur de l'aldéhyde fut disparue, on précipita par le nitrate d'argent. Le *butyrate d'argent* ainsi obtenu renfermait : carbone, 24,32; hydrogène, 3,80; argent, 55,56. Ces résultats vont parfaitement avec les rapports $[\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3, \text{Ag.}^2\text{O}]$ ou



Une autre portion d'aldéhyde butyrique fut traitée par l'oxyde

d'argent; le *butyrate de baryte* ainsi obtenu avait aussi la composition exigée par la théorie.

M. Chancel a décrit (1) le sous-nom de *butyral*, une huile obtenue par la distillation sèche du butyrate calcique, et qui représente, selon ce chimiste, l'aldéhyde butyrique. M. Henneberg a confirmé ses résultats au laboratoire de Gies-sen, quant à la composition et aux propriétés du nouveau corps. L'aldéhyde butyrique de M. Guckelberger présente la même solubilité, les mêmes réactions avec la potasse, l'acide sulfurique concentré et la solution d'argent; cependant il en diffère par le point d'ébullition (le butyral bout à 95°) et par la faculté de se combiner avec l'ammoniaque. M. Chancel fait observer expressément que le butyral ne se combine pas avec cet alcaloïde; ce fait a d'ailleurs aussi été confirmé par M. Henneberg.

La combinaison ammoniacale de l'aldéhyde butyrique paraît donner, par l'hydrogène sulfuré, un alcaloïde semblable à ceux qui ont été récemment obtenus par MM. Woehler et Liébig (2), au moyen de l'aldéhyde acétique.

Benzôïlol ou essence d'amandes amères. Ce produit passe en dernier lieu dans la distillation à feu nu des liquides neutres. Point d'ébullition, 180°; densité, 1,038 à 15°; odeur d'amandes amères; formation prompte de l'acide benzoïque au contact de l'air. Analyse: carbone, 78,99—79,23; hydrogène, 5,75—5,85; c'est-à-dire



Les cristaux d'*acide benzoïque* ont aussi donné exactement la composition théorique [$C^{14}H^{10}O^3, H^2O$] ou



Quant aux *acides* contenus dans le produit d'oxydation de la caséine, et qui avaient été saturés par la craie voici, ceux que M. Guckelberger a reconnus:

Acide acétique, $C^2H^4O^2$. Son identité a été constatée par l'a-

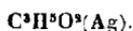
(1) *Journ. de Pharm.*, t. VII, p. 113.

(2) *Journ. de Pharm.*, t. XI, p. 398. — Ces Comptes rendus, 1847, cahier de mai.

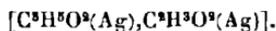
analyse du sel de soude qui avait été obtenu en beaux cristaux, ainsi que par celle du sel d'argent.

Acide formique, CH^2O^2 . Dans les eaux mères de la cristallisation de l'acétate de Na, on a trouvé des tables de formiate. Dégagement de l'oxyde de carbone par l'acide sulfurique; réduction des sels de mercure et d'argent; analyse du sel de plomb et du sel de soude.

Acide métacétonique, $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$. La portion acide, distillée entre 130 à 140°, avait l'odeur de l'acide acétique, était fort soluble dans l'eau, mais ne s'y mélangeait pas en toutes proportions. Neutralisé par l'ammoniaque, cet acide a donné un sel d'argent soluble dans l'eau bouillante, et s'y déposant par le refroidissement en cristaux grenus, peu altérables par la lumière, et contenant 59,30 argent. Ce nombre correspond à la composition du métacétonate [$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$], ou



M. Guckelberger a aussi préparé le sel double d'acétate et de métacétonate obtenu par M. Gottlieb (1). Analyse : carbone, 17,00, hydrogène, 2,34, argent, 62,44. Ces nombres correspondent à la formule [$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O} + \text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3, \text{Ag}^2\text{O}$] ou



Acide butyrique, $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$. Outre l'acide métacétonique, on a obtenu une petite quantité d'un acide huileux, bouillant entre 160 et 165°. L'analyse de cet acide, ainsi que celle du sel d'argent, a conduit exactement à la formule de l'acide butyrique.

Enfin, dans la partie acide la moins volatile, on a encore trouvé :

Acide valérianique, $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$;

Acide caproïque, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$;

Acide benzoïque, $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^2$.

L'identité de ces derniers acides a été constatée par l'analyse des sels d'argent ou de baryte.

Produits de l'oxydation de la caséine par l'acide chromique.
— Le liquide qu'on obtient en oxydant la caséine par un mélange de bichromate de K et d'acide sulfurique, se distingue du

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1845, p. 18.

produit précédent par une forte odeur prussique. Il renferme en effet une forte quantité d'*acide hydrocyanique*.

On n'y a point trouvé d'aldéhyde acétique. Le produit non acide renfermait principalement l'*aldéhyde métacétonique* et le *valéronitryle*.

Ce dernier constitue en majeure partie le liquide neutre qui distille entre 120 et 140°. Densité, 0,813 à 15°; odeur semblable à celle des amandes amères; saveur aromatique, amère et brûlante; sans couleur; très-mobile; soluble dans environ quatre fois son volume d'eau; se mélangeant en toutes proportions à l'alcool et à l'éther; brûlant avec une flamme blanche non fuligineuse. Chauffé avec une lessive de potasse, il donne de l'ammoniaque et du valérate. Analyse: carbone, 71,81—71,90; hydrogène, 10,83—10,94; azote, 16,79; densité de vapeur, 2, 892. Ces résultats coïncident avec la formule



correspondant à deux volumes de vapeur, que M. Schlieper attribue au valéronitryle (1).

L'acide valérianique produit avec ce corps a donné un sel d'argent renfermant 51,62 argent; calcul, 51,82.

En fait d'acides, le produit de l'oxydation de la caséine par l'acide chromique contenait les acides *acétique*, *butyrique*, *valérianique*, *benzoïque* et *formique* (en petite quantité). Il y avait aussi une petite quantité d'essence d'amandes amères.

Si l'on traite par la chaux le résidu de l'action, sur la caséine, du mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se développe une grande quantité d'ammoniaque; le résidu de l'action de l'acide chromique n'en dégage pas, au contraire, et l'azote de la caséine se retrouve dans les produits distillés, sous forme d'acide prussique et de valéronitryle.

Produits de décomposition de l'albumine, de la fibrine et de la gélatine. — On voit d'après ce qui précède que la caséine donne, par l'acide chromique, les mêmes produits que M. Schlieper a déjà obtenus avec la gélatine. Cette dernière substance n'est donc pas aussi éloignée des substances organisatrices qu'on l'avait supposé.

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1847.

M. Guckelberger démontre aussi que l'albumine et la fibrine du sang donnent les mêmes produits. Il cite à l'appui de nombreuses analyses. Les *aldéhydes acétique, métaçétonique et butyrique, l'essence d'amandes amères*, les acides *acétique, formique, butyrique, valérianique et benzoïque* ont été parfaitement isolés et analysés par ce chimiste.

Enfin, avec l'acide chromique, il a aussi obtenu l'acide *hydrocyanique* et le *valéronitryle*.

P. ILJENKO. — Produits de la putréfaction de la caséine.

On se rappelle que M. Iljenko, de concert avec M. Laskowski, a extrait du fromage (1) plusieurs acides volatils, parmi lesquels figure surtout l'*acide valérianique*. Le même chimiste a constaté par de nouvelles expériences (2) que ces acides se produisent par la putréfaction de la caséine.

8 livres de caséine pure furent délayées dans l'eau et abandonnées à l'air pendant les chaleurs de l'été. Peu à peu le mélange prit une odeur très-désagréable et une légère réaction alcaline; plus tard, il s'établit un dégagement de gaz, composé de carbonate d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium. On décantait de temps à autre le liquide pour le remplacer par de l'eau pure. Au bout de deux mois, la caséine avait considérablement diminué.

Le liquide décanté fut distillé avec de l'acide sulfurique. Il passa un mélange d'*acide butyrique* et d'*acide valérianique*, souillé d'une huile particulière. On le transforma en sel de Na par le carbonate, et celui-ci fut de nouveau décomposé par l'acide tartrique. L'identité des deux acides fut établie par l'analyse des sels de baryte.

Quant aux produits non volatils, à l'examen desquels une autre portion du liquide décanté avait été consacrée, M. Iljenko y trouva une petite quantité de feuillets, très-solubles dans l'eau, et contenant 10,42 pour 100 d'azote, c'est-à-dire sensiblement la proportion contenue dans la *leucine*. On sait que

(1) *Comptes rendus des trav. de chimie*, 1846, p. 289.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 264.

M. Liebig a obtenu cette dernière substance, en même temps que l'acide valérianique, en faisant fondre la caséine avec de la potasse (1).

Le liquide décanté contenait, en outre, de la *caséine soluble* (analyse : carbone, 53,69; hydrog., 7,02; azote, 15,03 et 15,65) que les acides précipitent. Enfin, on y a trouvé de l'*ammoniaque*.

A. PETZHOLD. — Cendres du blé sain et du blé charbonneux.

M. Petzhold (2) a déterminé la composition des cendres du blé sain et du blé affecté du charbon.

100 p. de substance séchée à l'air ont donné les quantités suivantes de cendres :

Paille saine.	Paille charbonneuse.	Grains sains.	Grains charbonneux.
5,275	3,220	1,900	2,800

100 p. de cendres, déduction faite du sable, contenaient :

	Cendres de la paille		Cendres des grains	
	saine	charbonneuse.	sains	charbonneux.
Potasse.	15,48	15,03	25,81	26,69
Soude.	3,13	5,51	2,68	7,19
Chaux.	3,50	2,32	1,49	3,83
Magnésie.	traces.	traces.	12,18	11,65
Peroxyde de fer et de mang.	0,34	0,32	0,15	0,05
Chlore.	0,04	traces.	traces.	traces.
Acide sulfurique.	0,94	0,50	0,04	0,31
— phosphorique.	4,08	10,39	57,31	50,00
Silice.	72,43	65,92	0,33	0,26

CHAPMAN. — Réaction de la baryte et de la strontiane au chalumeau.

M. Chapman (3) emploie le procédé suivant pour distinguer au chalumeau le sulfate de baryte du sulfate de strontiane, quand ces sels ne sont pas mélangés d'autres corps. On fait fondre un peu de carbonate de soude dans l'écillet du fil de

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 91.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXXVIII, p. 48.

(3) *Chemical Gazette*, n° 91, 1846.

platine, on l'humecte avec une goutte d'une solution de manganèse, et on l'expose au feu d'oxydation jusqu'à ce que la perle prenne par le refroidissement une couleur bleu verdâtre. Si l'on y ajoute alors une petite quantité du sulfate précipité, de manière à saturer la perle, et qu'on fasse fondre dans la flamme extérieure, la perle prend, par le refroidissement, tantôt une couleur bleu clair, semblable à la précédente, tantôt elle devient brune, gris foncé ou brun verdâtre. Dans le premier cas, le précipité est du sulfate de baryte; dans l'autre, du sulfate de strontiane.

O. HENRY. — Dosage de l'or par la voie humide.

M. O. Henry a publié quelques observations (1) sur le dosage de l'or par voie humide, pour les essais des bijoux. Ce procédé consiste à dissoudre les bijoux dans l'acide nitrique, à recueillir l'or mis en liberté, à le dissoudre dans l'eau régale, à mélanger la solution du chlorure d'or avec une solution de bicarbonate de K ou de Na, et à chauffer le mélange avec du cuivre réduit. L'or se précipite ainsi et une quantité équivalente de cuivre entre en dissolution. On apprécie cette quantité en saturant le liquide avec de l'acide sulfurique pur et précipitant par une solution titrée de ferrocyanure de K.

Dans le cas où il faut opérer sur un bain à dorer, M. Henry conseille de précipiter le bain étendu et non alcalin par H²S, et de calciner le précipité après l'avoir lavé. On dissout l'or restant dans l'acide nitrique, et l'on opère comme précédemment.

MAYET. — Action de la potasse sur les féculés.

M. Mayet propose (2) d'utiliser l'action de la potasse sur les différentes féculés pour les distinguer entre elles et apprécier les proportions de leurs mélanges. Les indications de l'auteur pourront sans doute être consultées dans certains cas, mais je ne pense pas qu'elles donnent un résultat certain pour toutes les féculés.

(1) *Journ. de pharm.*, t. XI, p. 1.

(2) *Ibid.*, p. 81.

**DONNY, MARESKA. — Falsification des farines
et du pain.**

La question, souvent si difficile, de reconnaître avec certitude les sophistications des farines et du pain, a été l'objet des recherches de M. Donny (1). Ce chimiste s'est principalement occupé des moyens de reconnaître dans la farine du blé, soit la fécule, soit les farines étrangères.

Quant à la *fécule de pommes de terre*, M. Donny met à profit ce fait qu'une faible dissolution de potasse n'agit pas sensiblement sur les grains d'amidon, tandis qu'elle gonfle les grains de fécule de manière à en augmenter considérablement le volume. Le microscope rend le phénomène très-évident. Ce procédé est aussi applicable à la recherche de la fécule dans le pain lui-même.

Les *farines des légumineuses* qu'on mêle le plus ordinairement à la farine de blé, sont celles de pois, de haricots, de féveroles, etc. Quand des farines étrangères s'y trouvent en quantité un peu considérable, elles communiquent au mélange une odeur spéciale et une saveur qui mettent facilement sur la voie de la falsification. Le procédé proposé par M. Martens (2) pour reconnaître ce genre de fraude, se fonde sur la présence de la légumine dans la farine des légumineuses; cette légumine est en partie soluble dans l'eau froide, et la solution est précipitée ou tout au moins troublée par l'acide acétique. Mais ce procédé n'est pas sûr, comme je m'en suis récemment assuré moi-même. Le procédé de M. Donny est basé sur ce que la farine des légumineuses renferme toujours des fragments de tissu cellulaire visibles à la loupe ou au microscope : on blute la farine suspecte, on en étend une très-petite quantité sur le porte-objet, et l'on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution de potasse contenant 10 à 12 pour 100 d'alcali; les débris du tissu cellulaire s'isolent alors parfaitement.

Les *farines de vesces et de féveroles* présentent, en outre, un ca-

(1) *Annales de Chim et de Phys.*, t. XXI, p. 5, et *Recueil des trav. de la Société d'émulat. pour les scienc. pharm.*, juillet 1847, p. 123.

(2) *Comptes rendus des trav. de chimie*, 1847, p. 122.

ractère particulier qui en rend la découverte assez facile. C'est la présence d'un principe particulier qui prend une teinte pourpre quand on expose la farine à la vapeur de l'acide nitrique, puis à celle de l'ammoniaque.

Les *farines de maïs et de riz* peuvent se distinguer de la farine de froment, en ce qu'elles présentent toujours, vues sous le microscope, des fragments anguleux qu'on n'observe pas dans la dernière. Lorsqu'on veut essayer une farine suspecte, M. Donny conseille d'en séparer d'abord le gluten par le procédé mécanique ordinaire, de recueillir l'amidon et de soumettre celui-ci à l'inspection microscopique. Il en est encore ainsi de la *farine de sarrasin*. L'addition de la *farine de lin* se reconnaît aussi au microscope par la présence de petits fragments généralement carrés, d'une couleur rouge, d'un volume presque uniforme et très-petits.

M. Mareska a publié (1) un mémoire qui renferme, en substance, les procédés décrits par M. Donny.

Un rapport très-favorable a été fait à la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, sur le travail de ce dernier chimiste, par M. Bussy, qui a pu s'assurer par lui-même de l'exactitude des faits signalés.

E. FRÉMY. — Sur les stannates, les antimoniates et quelques autres composés.

M. E. Frémy a publié (2) le commencement d'un travail intitulé : *Recherches sur les hydrates*, et dans lequel ce chimiste aborde la question des acides dits anhydres et des acides hydratés. Le but de ce travail est principalement de prouver qu'il peut exister des corps ayant tous les caractères des acides sans avoir besoin de l'intermédiaire de l'eau ; et à ce propos il cite, entre autres, la décomposition du carbonate de soude bien sec par le gaz sulfureux desséché, et la formation, dans ces circonstances, du sulfite de soude.

Je commencerai par demander à M. Frémy ce qu'il entend par *acide*, quelle est sa définition pour cette classe de corps.

(1) *Journ. de Pharm.* t. XII, p. 98.

(2) *Ibid.*, t. XI, p. 169. — *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXIII, p. 1129.

Toute la question est là ; je le répète, il faut d'abord s'entendre sur la valeur des mots.

J'appelle *acide* toute substance hydrogène capable d'échanger, par double décomposition, de l'hydrogène pour du métal ; le produit de cet échange s'appelle *sel neutre*. D'après cette définition, j'exclus donc de la classe des acides tous les corps dits *acides anhydres*, et je n'établis aucune distinction entre les hydracides et les acides oxygénés proprement dits ; bien plus : l'eau, dans cette définition, devient elle-même un acide, les autres oxydes deviennent des sels. Sulfates, chlorures, oxydes, acétates, etc., sont donc des corps remplissant les mêmes fonctions chimiques, ce sont autant de sels capables d'échanger, par double décomposition, leur métal pour un autre métal ou pour de l'hydrogène.

Genre oxyde.	{ O(H ²). Acide hydrique ou oxyde d'hydrogène. { O(M ²). Un oxyde métallique.
Genre sulfate.	{ SO ⁴ (H ²). Acide sulfurique ou sulfate d'hydrogène. { SO ⁴ (M ²). Un sulfate métallique.
Genre chlorure	{ Cl(H). Acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène. { Cl(M). Un chlorure métallique.

Les acides sont des sels à *base* d'hydrogène ; j'appelle *base* d'un sel, le métal ou les métaux susceptibles du double échange. Voilà, ce me semble, des définitions rigoureuses.

Mais, outre les sels, il existe des corps présentant d'autres fonctions chimiques. Les *anhydrides* (les acides anhydres de l'ancienne chimie) sont dans ce cas ; j'appelle ainsi des corps oxygénés, non susceptibles du double échange, mais qui peuvent se fixer sur des sels, sans en altérer la propriété fondamentale, la faculté du double échange. C'est ainsi que les anhydrides se combinent directement avec certains oxydes (je viens de dire que ce sont des sels), et le produit est encore un sel, mais un sel appartenant à un nouveau type.

Les anhydrides sont donc des corps remplissant des fonctions semblables ; ils se ressemblent entre eux, comme, de leur côté, les acides proprement dits. Quand les anhydrides fixent les éléments de l'eau, ils se convertissent en acide ; quand ils fixent les éléments d'un autre oxyde, ils se transforment en un sel appar-

tenant au même genre salin que l'acide résultant de la combinaison de l'anhydride avec l'eau.

Et pourquoi les anhydrides ne se déplaceraient-ils pas réciproquement, comme tant d'autres corps se déplacent entre eux, lorsqu'ils remplissent les mêmes fonctions chimiques? Pourquoi l'anhydride sulfurique SO^3 ne produirait-il pas du sulfate en s'unissant directement à un oxyde $\text{O}(\text{M}^2)$? Est-ce que, par hasard, M. Frémy admettrait encore que le mode de formation d'un composé puisse en indiquer la constitution moléculaire? N'obtient-on pas du sulfate de baryte, en combinant l'anhydride SO^3 avec l'oxyde de baryum sec $\text{O}(\text{Ba}^2)$, ou le gaz sulfureux, SO^2 avec le peroxyde de baryum $\text{O}^2(\text{Ba}^2)$, ou le sulfure de baryum $\text{S}(\text{Ba}^2)$ avec l'oxygène, par la calcination de ce sulfure au contact de l'air? Quelle est alors la véritable constitution du sulfate de baryte?

Les chimistes qui soutiennent encore que les acides anhydres et les acides hydratés sont des corps de la même catégorie, tournent évidemment dans un cercle vicieux; ils oublient de définir tout d'abord ce qu'ils entendent par acides. De ce que certains acides, comme, par exemple, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, l'acide chromique, se décomposent déjà, à la température ordinaire, en eau et en anhydride, il ne s'ensuit pas qu'il faille confondre les anhydrides avec les acides; car, dans d'autres cas, la chaleur ne détermine plus une semblable décomposition, et, qui plus est, un grand nombre d'acides (les acides monobasiques) ne donnent jamais des anhydrides.

Je n'admets donc pas les conclusions que M. Frémy tire de ses expériences.

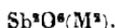
Les *hydrates* que ce chimiste considère comme des sels dans lesquels l'oxyde jouerait le rôle de l'acide, dans le système dualistique, prennent, dans le système unitaire, une forme très-simple. Ils deviennent des espèces du genre oxyde OM^2 , mais dans lesquelles une partie de M est remplacée par son équivalent d'hydrogène.

M. Frémy donne aussi quelques nouvelles indications sur les *stannates*. Il admet :

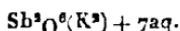


Les métastannates se décomposent lorsqu'on les déshydrate ; il paraîtrait donc que l'hydrogène ne s'y trouve pas sous forme d'eau, mais sous celle de base, peut-être : $\text{Sn}^{10} \text{O}^{12}(\text{M}^2\text{H}^2)$ etc.

Quant aux *antimoniates*, ils renferment :



Le sel de K qui précipite les sels de soude, est cristallisable, et contient



Le sel ammonique renferme ($\text{Am}=\text{NH}^4$) :

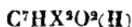


M. Frémy insiste aussi sur les modifications que les sels précédents éprouvent dans leur solubilité, par la perte ou la fixation des éléments de l'eau. Nous examinerons davantage le travail de M. Frémy, quand il aura été publié en entier.

MULDER. — Sur l'acide chrysammique.

L'acide chrysammique se produit par l'action de l'acide nitrique sur l'aloès. M. Mulder (1) vient de le soumettre à de nouvelles analyses qui semblent en établir la formule d'une manière définitive.

L'acide a donné : carbone, 39,7—39,9 ; hydr., 1,0—1,1 ; azote, 13,0. On en déduit la formule $[\text{C}^{14}\text{H}^2, 2\text{N}^2\text{O}^4, \text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}]$, c'est-à-dire

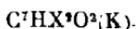


dérivant d'un acide $\text{C}^7\text{H}^3\text{O}^3(\text{H})$.

($\text{NO}^2=\text{X}$).

L'analyse du sel de potasse confirme la composition précédente.

Séché à 100° , il renferme $[\text{C}^{14}\text{H}^2, 2\text{N}^2\text{O}^4, \text{O}^3, \text{K}^2\text{O}]$, ou bien



Analyse : carbone, 34,1 ; hydrogène, 0,8 ; azote, 11,2 ; potasse, 18,6.

Le *chrysammate barytique*, séché à 110° , pendant quatre

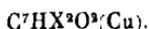
(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXII, p. 122.

heures, dans un courant d'air sec, retient encore de l'eau. Il contient $[C^{15}H^{12}, 2N^2O^4, O^3, Ba^2O + 2 \text{ aq.}]$, ou bien

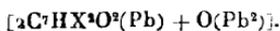


Analyse : carbone, 28,80 ; hydrogène, 1,41 ; baryte, 25,91.

Le *chrysammate de cuivre*, séché à 120°, contenait 16,45 oxyde de cuivre. Il renferme par conséquent



Un *sel de plomb*, obtenu par le chrysammate K et l'acétate de Pb, a donné un sous-sel d'un beau rouge, comme le sel de Ba. Analyse : carbone, 20,28 ; hydrogène, 0,61 ; azote, 6,20 ; oxyde de plomb, 51,60. Ces nombres s'accordent à peu près avec les rapports $[C^{14}H^8N^4O^{11}, 2Pb^2O]$, ou bien



M. Edmond Robiquet avait admis que le corps résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'acide chrysamnique, à 100°, était $C^{30}H^{12}N^{10}O^{25}$. M. Mulder n'a pas obtenu ce résultat. Selon ce dernier chimiste, 100 parties d'acide chrysamnique éliminent, dans ces circonstances, 4,8 parties d'eau, et gagnent 4 parties d'ammoniaque, ce qui donnerait, pour le produit, les relations $C^{14}H^8N^4O^{11}$; M. Mulder lui donne le nom de *chrysammidé*. L'analyse de la chrysammidé a donné : carbone, 38,00 ; hydrogène, 2,08 ; azote, 19,15. Préparée par voie humide, à froid, et séchée à 100°, elle renfermait : carbone, 38,7 ; hydrogène, 2,1 ; azote, 18,6. (Peut-être la substance n'est-elle pas entièrement sèche à 100°.)

La chrysammidé se combine avec les bases, et offre plusieurs autres réactions que M. Mulder se propose d'étudier.

DAMOUR et SALVETAT. — Composition d'un hydro-silicate d'alumine.

Ce minéral se trouve en nids engagés dans une argile brunnâtre des environs de Montmorillon (Vienne) ; il est très-tendre et savonneux au toucher, complètement amorphe, et se laisse aisément égrener entre les doigts ; sa couleur est le rose clair. Sans avoir les propriétés plastiques de l'argile, il se délaye

dans l'eau avec une extrême facilité. Il est infusible au chalumeau.

MM. Damour et Salvétat y ont trouvé (1) :

		Rapport de l'oxygène.	
Silice.	49,40	50,04	33
Alumine.	19,70	20,16	12
Oxyde ferrique.	0,80	0,68	
Chaux.	1,50	1,46	1
Potasse.	1,50	1,27	
Soude.	traces	"	
Magnésie.	0,27	0,23	
Oxyde de manganèse.	traces	traces	
Eau.	25,67	20,00	28
	98,84	99,84	

Les auteurs calculent, d'après cette analyse, la formule générale $(R^2O, 3Si^3O^3) + 4(R^4O^3, 2Si^3O^3) + 28H^2O$; il y a, toutefois, à en retrancher une certaine quantité de sable et de silice gélatineuse, étrangère au minéral; on obtient alors $(R^2O, 2Si^3O^3) + 4(R^4O^3, 2Si^3O^3) + 28H^2O$. On peut d'ailleurs extraire du minéral, à l'aide de l'acide hydrochlorique, la chaux, la magnésie et la potasse, qui paraissent aussi étrangères au minéral. Entre 15 et 100°, il perd 10,55 p. 100 d'eau; le reste ne s'en va qu'au rouge.

On a donc, pour le minéral sec, les rapports $[30SiO, 24Al_2^3O, M^2O, 16H^2O]$, c'est-à-dire sensiblement



D'après cela, le minéral de Montmorillon est une espèce d'argile, comme la collyrite ou l'halloysite, dont il est fort voisin.

JACQUELAIN. — Sur les composés chromés.

Suivant M. Jacquelain (2), le chlorure de chrome parfaitement pur, n'aurait pas la composition qu'on lui attribue; cette composition serait si différente qu'il lui paraît fort difficile d'admettre aujourd'hui pour le chrome, soit l'équivalent 351,8 de M. Berzélius, soit l'équivalent 328 proposé par M. Péligot.

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXI, p. 378.

(2) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXIV, p. 670.

D'après les analyses de M. Jacquelain, ce nombre descendrait à 313, et le chlorure violet non lavé, serait une combinaison de protochlorure et de perchlorure.

Le même chimiste s'est occupé de la fabrication du bichromate de potasse et d'autres chromates (1).

DEVILLE. — sur la composition des eaux potables.

M. Henri Deville annonce (2) un travail étendu sur les eaux potables de plusieurs villes importantes : Paris, Orléans, Strasbourg, Genève, Dijon et Toulouse. Il signale, entre autres, la silice comme un élément constant qui existe toujours en quantité considérable dans les eaux employées comme boisson. De même, les nitrates sont souvent en quantité considérable dans l'eau commune.

EBELMEN. — Production artificielle des pierres dures.

M. Ebelmen (3) a fait connaître quelques expériences relatives à la reproduction artificielle de certaines espèces minérales, et particulièrement des spinelles. La méthode dont il s'est servi pour faire cristalliser ces combinaisons, est fondée sur la propriété que possède l'acide borique, de dissoudre, par voie sèche, tous les oxydes métalliques, et en second lieu, sur la grande volatilité de cet acide, à une haute température. M. Ebelmen a donc employé l'acide borique, à une haute température, comme on emploie l'eau à la température ordinaire, pour obtenir des sels cristallisés, par une évaporation lente.

Les proportions dont M. Ebelmen s'est servi, étaient d'environ 1 p. d'acide borique fondu sur 2 p. d'un mélange d'alumine et de magnésie, composées synthétiquement, de manière à donner la combinaison $[Al^3O^3, Mg^2O]$; il y ajoute de plus $1/2$ à 1 centième de bichromate de potasse. Les matières, bien mélangées, étaient placées sur une feuille de platine, dans un godet en biscuit de porcelaine, et exposées devant les alandiers des

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 504.

(2) *Ibid.*, t. XXIV, p. 693.

(3) *Ibid.*, t. XXI, p. 279.

fours à porcelaine de Sèvres, à la plus haute température de ces fours.

Il a ainsi obtenu des produits dont la surface était couverte de facettes cristallines, et qui présentaient des cavités tapissées de cristaux, dont on distinguait aisément la forme à l'aide de la loupe. Ces cristaux étaient roses, transparents, rayaient fortement le quartz, et présentaient la forme d'octaèdres réguliers, sans aucune modification. Ils étaient tout à fait infusibles au chalumeau. Ces caractères, joints à la composition des cristaux, sont les mêmes que ceux des spinelles.

En substituant à la magnésie son équivalent en protoxyde de Mn, M. Ebelmen a obtenu un produit cristallisé en larges lames qui présentaient la forme de triangles équilatéraux, ou d'hexagones réguliers. Ces cristaux constituent une spinelle manganésifère $[Al^2O^3, Mn^2O]$. L'oxyde de Co a donné des cristaux d'un bleu noir, sous forme d'octaèdres réguliers, etc.

M. Ebelmen promet un travail plus complet sur ce sujet.

BLONDEAU DE CAROLLES. — Transformation des corps albuminoïdes en corps gras.

M. Blondeau (1) annonce un fait fort intéressant, s'il était bien constaté : c'est la transformation de la caséine en matière grasse, dans la fabrication du fromage de Roquefort. « Ayant, dit-il, analysé ce fromage avant son introduction dans les caves, je pus facilement reconnaître qu'il contenait une faible quantité de matière grasse. En effet, par le traitement à l'alcool et à l'éther, je parvins à en extraire 1/200 au plus de son poids de matière grasse. Après un séjour de deux mois dans les caves, le caséum s'était presque entièrement transformé en un corps gras, ayant la plus grande analogie avec le beurre, et que je pus séparer du caséum non transformé, par une simple ébullition dans l'eau. Ce corps gras, de saveur douce et agréable, fond à 40°, entre en ébullition à 80°, et se décompose vers 150°. Il éprouve facilement la saponification. »

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 360.

Ces données sont trop incomplètes pour qu'il soit permis d'admettre sans autre preuve le fait avancé par M. Blondeau. D'ailleurs, à ma connaissance, il n'existe aucun corps gras (glycéride) bouillant à 80° et se décomposant vers 150°.

POGGIALE. — Recherches sur le sang.

Les expériences (1) de l'auteur concernent le sang de plusieurs animaux domestiques; elles ont aussi eu pour but de reconnaître si le sel marin, ajouté aux aliments de l'homme et des animaux, détermine une différence dans la composition du sang.

Voici un tableau qui résume les résultats de M. Poggiale :

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 110.

SUBSTANCES.	HOMME avant l'emploi du sel marin.	BŒUF.	VACHE.	VEAU.	MOUTON.	LAPIN.	CHIEN.	CHAT.	FOULE.	PIGEON.
Eau.	779,92	796,07	788,16	835,62	798,00	831,00	798,00	812,00	785,00	795,00
Globules.	130,09	123,15	126,17	92,50	102,00	91,50	126,00	109,22	150,33	143,21
Albumine.	77,43	65,49	67,20	55,30	85,04	63,82	63,00	64,12	47,15	48,10
Fibrine.	2,10	5,35	6,34	4,10	3,22	3,20	2,23	2,19	5,08	5,07
Matières grasses.	1,13	2,20	2,17	1,28	1,76	1,63	2,31	2,13	2,34	1,70
Sels et matières extractives.	9,33	8,73	9,96	11,20	9,98	8,85	8,46	10,34	9,10	8,92
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
<i>Matières solubles dans l'eau.</i>										
Chlorure de potasse et de sodium.	4,67	4,65	4,79	6,08	5,73	4,60	4,41	5,62	4,95	5,39
Chlorure de calcium.	"	0,20	0,17	0,31	0,15	0,27	0,13	0,33	0,12	0,18
Phosphate de soude.	1,37	0,75	0,83	1,09	1,02	0,82	0,63	0,93	0,83	0,78
Sulfate de soude.	0,44	0,60	0,32	0,84	0,63	0,59	0,52	0,71	0,36	0,27
Carbonates de potass. et de soude.	0,48	0,40	0,86	0,37	0,32	0,42	0,31	0,46	0,38	0,18
<i>Matières insolubles dans l'eau.</i>										
Phosphate de chaux.	0,67	0,50	0,96	0,83	0,69	0,52	0,53	0,67	1,23	1,09
Sesquioxide de fer.	1,26	1,25	1,43	1,11	1,06	0,97	1,45	1,23	0,75	0,62
Carbonate et sulfate de chaux.	0,34	0,20	0,40	0,27	0,18	0,30	0,12	0,20	0,29	0,17
Perte.	0,10	0,16	0,20	0,30	0,20	0,43	0,11	0,19	0,19	0,24
	9,33	8,73	9,96	11,20	9,98	8,85	8,46	10,34	9,10	8,92

Dans un second mémoire (1), M. Poggiale s'occupe de la composition du sang des animaux nouveau-nés. Il conclut de ses expériences : que l'eau du sang du fœtus présente une moyenne peu élevée, tandis que la proportion des matières fixes est considérable; que le sang du nouveau-né est très-riche en globules et pauvre en fibrine; que la quantité d'albumine et de matières grasses semble être à peu près la même chez le nouveau-né et chez l'adulte; que l'oxyde de fer est plus abondant dans le sang du nouveau-né.

R. THOMSON. — De l'influence du fourrage sur la production du lait et du beurre.

M. Robert Thomson a fait des expériences (2) comparatives pour reconnaître la part que prennent les substances contenues dans le fourrage à la production du lait et du beurre. Il arrive à cette conclusion que la cire et les matières huileuses déjà renfermées dans le fourrage ne suffisent pas à former le beurre. L'herbe, bien que sans matières huileuses, fournit le plus de lait et presque le plus de beurre; les haricots, qui renferment le moins de matières huileuses, ont donné la plus forte proportion de beurre.

J.-E. DE VRY. — Préparation de l'acide cyanurique.

Si l'on chauffe au bain d'huile le chlorhydrate d'urée (3), obtenu en faisant passer du gaz hydrochlorique sur de l'urée en poudre, il se décompose vivement à la température de 145° en développant du sel ammoniac, en même temps que la température monte à 200°, lors même qu'on retire le bain. En dissolvant le résidu dans l'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, de bel acide cyanurique, entièrement incolore, tandis que l'eau mère retient du sel ammoniac.

Si, au lieu d'enlever le bain à 145°, on pousse la chaleur jusque vers 320° et qu'on chauffe le produit avec de l'eau, on obtient de la cyamélide (acide cyanurique insoluble).

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 198.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 228.

(3) *Ibid.*, p. 249.

**BUNSEN, DAMOUR, DESCLOIZEAUX. — sur les volcans
*et les geysirs de l'Islande.**

Plusieurs travaux d'un intérêt plus spécialement géologique ont été publiés par MM. Bunsen (1), Damour (2) et Descloizeaux (3) sur les volcans et sur les geysirs de l'Islande.

MOHR, WETHERILL. — sur le tannin.

M. Mohr a fait connaître quelques observations sur la nature de la solution étherée du tannin (4). Il recommande, comme particulièrement avantageux, l'emploi de volumes égaux d'alcool et d'éther. Les noix de galle donnent ainsi environ 72,24 p. 100 de tannin.

Selon M. Wetherill (5), le tannin ne serait qu'un isomère de l'acide gallique séché à 100°, et se transformerait en cet acide gallique par une simple fixation des éléments de l'eau. Cette opinion est d'accord avec les phénomènes observés par MM. Larocque et Wackenroder, dans la transformation du tannin en acide gallique par les ferments, transformation qui peut s'effectuer sans dégagement de gaz appréciable.

Le tannin a donné à M. Wetherill : carbone, 50,63 ; hydrogène, 3,64. La formule $C^7H^6O^5$ exigerait : carbone, 49,41 ; hydrogène, 3,53. On sait que le tannin n'est pas cristallisable ; la différence entre l'expérience et le calcul peut fort bien provenir d'impuretés inévitables dans une semblable substance.

**R. THOMSON. — Relation entre la composition des
aliments et celle des substances de l'organisme.**

M. R. Thomson a déterminé (6) la proportion des substances azotées contenues dans les substances alimentaires. Son travail contient plusieurs appréciations physiologiques pour lesquelles

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 265, t. LXII, p. 1 et t. LXXV, p. 70.

(2) *Annal. de chim. et de phys.*, t. XIX, p. 470.

(3) *Ibid.* p. 444.

(4) *Annal. der Chem. und Pharm.* t. LXI, p. 352.

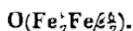
(5) *Journ. de pharm.*, t. XII, p. 107.

(6) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 280.

nous renvoyons à l'original. (Voyez aussi les travaux antérieurs de MM. Schlossberger et Kemp, et Horsford (1).

E. GLASSON. — Décomposition du fer spathique par la chaleur.

Le fer spathique (2) donne par la calcination un résidu de 63,73 à 63,80 p. 100. Le gaz qui se développe se compose d'un mélange de CO^2 et CO, en proportions différentes suivant l'état plus ou moins avancé de la décomposition. Le rapport entre les quantités totales de CO^2 et CO est environ comme 4,7 : 1. Le résidu renferme $[\text{Fe}^4\text{O}^3, 4\text{Fe}^2\text{O}]$, ou bien



J. BOUIS. — Action du chlore sur l'esprit de bois.

Lorsqu'on fait passer (3), à la lumière diffuse, un courant de chlore sec dans de l'esprit de bois, ce gaz est totalement absorbé ; le liquide prend une teinte rose qui disparaît par la suite : on observe un dégagement de ClH et d'un gaz brûlant avec une flamme verte ; plus tard, on voit apparaître du gaz CO^2 . En arrêtant l'action dès qu'il se dépose une couche huileuse jaune au fond du vase, on trouve, après quelques heures de repos, une grande quantité d'un corps cristallisé en trémies ; le liquide huileux où ces cristaux ont pris naissance, exposé à l'air sur des assiettes, se prend en masse et répand une odeur excessivement forte, excitant le larmolement à un haut degré. Si, au lieu d'enlever les cristaux, on continue l'action du chlore, ceux-ci disparaissent, et tout le liquide devient huileux. Dès que le chlore traverse la dissolution sans être absorbé, on expose à l'air, sans aucun lavage préalable, la partie huileuse, qui bientôt se prend en masse.

Le liquide huileux qui prend naissance pendant le cours de l'opération change constamment de composition. La proportion du carbone et de l'hydrogène diminue, tandis que celle du chlore augmente.

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 148, et 1847, p. 1.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 89.

(3) *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXI, p. 111.

M. Bouis a trouvé dans le produit final : carbone, 22,25; hydr., 1,89; chlore, 66,15. Ces nombres s'accordent avec la formule



qui correspond à celle de l'*acétone trichlorée*.

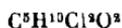
Les cristaux qui se produisent, lorsqu'on ne prolonge pas trop le courant de chlore, sont insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Ils se présentent en trémiés tout à fait semblables à celles du bismuth; ils sont inaltérables à l'air, très-volatils; comme l'acide benzoïque, ils se subliment à travers le papier non collé, et ont alors l'aspect de longues aiguilles prismatiques. Ils fondent vers 50°, commencent à bouillir vers 75°, et le point d'ébullition s'élève constamment.

La potasse et l'ammoniaque n'y paraissent agir que difficilement. L'acide nitrique et l'acide sulfurique les dissolvent; ce dernier acide les noircit par une légère élévation de température.

Le chlore sec les attaque aux rayons solaires en produisant un corps oléagineux d'une odeur suffocante, analogue à celle du gaz chlorocarbonique.

Les cristaux ont donné à l'analyse : carbone, 34,08—34,06—34,11—34,40; hydrogène, 5,52—5,70—5,72—5,68; chlore, 40,80—40,84—40,92—41,07. M. Bouis en déduit la formule $C^{10}H^{10}Cl^3O^3$, qui exige : carbone, 34,68; hydrogène, 5,78; chlore, 41,04. Il donne à ce composé le nom de *chloromésitate de méthylène*, et le considère comme une combinaison d'éther méthylique et d'acétone chlorée ou chloral mésitique. Il se livre ensuite à quelques considérations destinées à appuyer cette hypothèse, qui ne me semble avoir aucune vraisemblance.

A mon sens, ces cristaux représentent un dérivé chloré



d'une substance homologue de l'acétal et du méthylal :

$C^6H^{12}O^2$. Acétal.

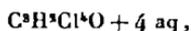
$C^5H^{12}O^2$. Espèce normale, correspondant au corps de M. Bouis.

$C^4H^{10}O^2$. Inconnu.

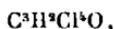
$C^3H^8O^2$. Méthylal.

L'action prolongée du chlore sur les cristaux, tenu en dissolution dans l'esprit de bois non décomposé, donne naissance,

comme nous l'avons dit, à une huile jaune excessivement volatile, irritante et caustique. Placée sur la peau, cette huile produit une vésication suivie de douleurs très-pénibles; exposée à l'air, elle se prend en masse cristalline si elle n'a pas été lavée. Les nouveaux cristaux sont blancs, nacrés, fort solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution ne précipite pas le nitrate d'argent; elle donne, par l'évaporation, des cristaux prismatiques d'une très-grande dimension et d'une régularité parfaite. Ils fondent vers 35°, commencent à bouillir à 90°; mais le point d'ébullition s'élève sans cesse en même temps que la matière s'altère. Les alcalis agissent sur eux d'une manière très-énergique. Soumis à l'analyse, ils ont donné : carbone, 13,47—13,60; hydrogène, 3,77—3,79; chlore, 52,51—52,98—53,2. Ces nombres s'accordent parfaitement avec la formule



qui représente de l'acétone quadrichlorée hydratée. Au moyen de la chaleur ou du vide, on peut lui enlever l'eau de cristallisation; toutefois une déshydratation parfaite ne peut s'effectuer que par l'anhydride phosphorique. On obtient alors le corps



sous la forme d'un liquide limpide, incolore, très-volatile, et qui cristallise en absorbant de l'eau dès qu'il a le contact de l'air. Analyse, carbone, 18,0; hydrogène, 1,2; chlore, 72,1.

Les expériences précédentes, jointes à celles qu'il a publiées récemment (1) concernant l'action du chlore sur le cyanure de mercure, font supposer à M. Bouis que l'éther chlorocyanique et le chlorocyanate de méthylène, décrits par Aimé, n'ont pas encore été obtenus.

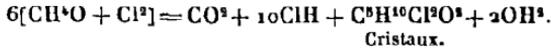
Dans l'action du chlore sur l'esprit de bois, plusieurs molécules concourent évidemment à la formation des nouveaux produits, comme lorsqu'on oxyde l'esprit de bois par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, dans la formation du méthylal.

Voici des équations qui rendent compte de la formation des

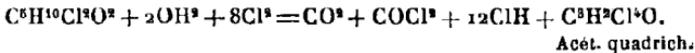
(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847. p. 319.

produits chlorés; je les crois plus vraisemblables que celles adoptées par M. Bouis.

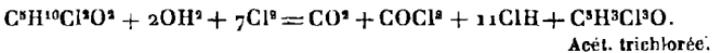
Premier produit :



Deuxième produit, par l'action prolongée du chlore sur les cristaux précédents :



Remarquez que, dans la seconde réaction, je fais intervenir tous les produits de la première, moins les produits volatils, gaz carbonique et gaz hydrochlorique qui se dégagent. Quant à la formation de l'acétone trichlorée, elle doit évidemment précéder celle de l'acétone quadrichlorée :



M. Bouis devrait bien publier ses analyses des produits huileux qui se forment avant l'acétone trichlorée ou quadrichlorée; je suis certain qu'on y trouverait des relations semblables à celles que je viens d'indiquer.

J. PIERRE. — Faits relatifs aux éthers.

Lorsqu'on fait passer bulle à bulle, et très-lentement, dans un lieu très-peu éclairé, un courant de chlore dans l'*éther hydriodique de l'esprit de bois* (formène iodé G.), recouvert d'une couche d'eau, la première bulle de chlore qui passe, colore immédiatement la liqueur en brun foncé. En continuant le courant du chlore assez longtemps, on finit par obtenir au fond du liquide un dépôt d'iode très-abondant. Chaque bulle de chlore produit une légère effervescence, et l'on voit sortir de l'eau surnageante des bulles d'un gaz que M. Pierre (1) a reconnu pour être de l'*éther hydrochlorique de l'esprit de bois* parfaitement pur. On a donc



(1) *Recueil des trav. de la Société d'émulat. pour les sciences pharmac.*, juillet 1847, p. 3

Le même chimiste a fait passer du gaz ClH dans le même éther hydriodique ; celui-ci n'en a pas été attaqué.

Lorsqu'on fait passer dans un petit tube contenant de l'éther sulfhydrique un courant de chlore un peu rapide, même dans un lieu très-peu éclairé et à l'abri du contact de l'air, le liquide s'échauffe beaucoup, et il arrive même quelquefois une inflammation au sein même de la masse. Entre autres produits, on obtient alors beaucoup d'éther chlorhydrique, ainsi qu'un peu de soufre. Cette expérience ne serait pas sans danger si l'on opérait sur une quantité un peu considérable d'éther sulfhydrique, et les résultats seraient compliqués des produits de la combustion d'une partie de l'éther. Si l'on opère avec précaution, en modérant et en ralentissant le dégagement du chlore, de manière à éviter l'échauffement de la masse, tout en ayant soin de la maintenir à 200 ou 250°, on peut obtenir de 5 grammes d'éther sulfhydrique plus de 6 grammes d'éther chlorhydrique presque entièrement pur. Il n'est pas facile d'éviter, dans cette expérience, la formation de chlorure de soufre; lorsque l'opération est conduite trop rapidement, il se forme en outre de l'éther chlorhydrique monochloruré (acétène bichloré G.).

Lorsqu'on soumet à l'action du chlore de l'éther iodhydrique de l'alcool, avec les mêmes précautions et dans les mêmes conditions que son homologue méthylique, il y a, comme pour ce dernier, déplacement de l'iode par le chlore, et il se forme de l'éther chlorhydrique. La réaction est presque aussi nette que précédemment.

L'éther bromhydrique de l'esprit de bois (formène bromé G.), n'avait pas encore été décrit. M. Pierre (1) en a été étudié le mode de formation et les propriétés. On dissout avec précaution, par petites parties, à une température inférieure à 5 ou 6 degrés, et à l'abri du contact des rayons solaires directs, 50 parties de brome dans 200 parties d'esprit de bois purifié. Après avoir introduit le mélange dans une cornue tubulée, on ajoute, toujours à froid, à 5 ou 6 degrés tout au plus, 7 parties de phosphore par petits morceaux successifs. A l'aide d'un bain-marie, on élève

(1) *Recueil des trav. de la Société d'émulat. pour les sciences pharmac.*, octobre 1847, p. 172.

la température avec une extrême lenteur; à 7 ou 8 degrés, la réaction commence et la température s'élève assez pour fondre le phosphore. On laisse refroidir, et l'on accélère même le refroidissement du mélange en renouvelant l'eau du bain-marie, puis on décante et l'on introduit dans une nouvelle cornue tubulée le liquide paille clair qui résulte de la réaction, ainsi que les quelques gouttes de liquide qui ont distillé et qu'on a reçues dans un matras tubulé refroidi, adapté au col de la cornue. On fait communiquer avec un condenseur en Y la nouvelle cornue et l'on conduit la distillation avec beaucoup de précaution; pour peu que la température s'élève trop, il se produit de violents soubresauts.

On traite par de l'eau à 0° le produit de la distillation dans lequel se trouvent de l'éther bromhydrique, de l'esprit de bois et de l'acide bromhydrique. L'éther bromhydrique se dépose au fond du vase en gouttelettes oléagineuses qui se réunissent bientôt; on décante la presque totalité de l'eau, puis on lave avec de l'eau à peine alcalisée pour enlever les dernières traces d'acide; enfin on décante cette eau et on lave de nouveau à l'eau distillée, toujours à 0°; puis, après avoir séparé l'éther au moyen d'un entonnoir, on le met en digestion sur du chlorure de calcium desséché, dans une petite fiole préalablement refroidie, et qu'on laisse dans la glace avec le produit qu'elle renferme. Le lendemain, on distille au bain-marie à 20 ou 25°, on reçoit le produit dans une fiole refroidie contenant du chlorure de calcium bien sec; enfin on distille, dans la fiole même, au bain-marie, en ayant soin de ne pas dépasser, cette fois, 20 ou 22°. L'éther bromhydrique est ordinairement pur après cette rectification.

L'éther bromhydrique de l'esprit de bois est beaucoup plus dense que l'eau (1,664); il bout à environ 13°, sous la pression de 759 millim. Son odeur est éthérée, pénétrante et un peu alliagée; il est neutre; incolore, parfaitement limpide, et un abaissement de — 35°5 ne lui fait rien perdre de sa transparence ni de sa fluidité. Il peut se conserver incolore pendant fort longtemps dans des tubes fermés à la lampe.

Il renferme :



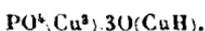
Analyse : carbone, 12,78 ; hydrogène, 3,25 ; brome, 83,76 — 84,02.

R. RHODIUS. — Analyse des phosphates de cuivre et de l'oxychlorure de plomb naturels.

L'analyse du *phosphoro-chalcite*, provenant du Virneberg, près de Rheinbreitbach (D4,2—4,4), a donné à M. Rhodius (1) :

Oxyde de cuivre.	70,8
Acide phosphorique.	20,4
Eau.	8,4
	99,6

d'où l'on déduit les rapports $[P^2O^5 + 6Cu^2O + 3H^2O]$ ou



C'est donc un sous-phosphate cuivrique (2).

L'*ehlite* de la même localité (D4,27) a donné :

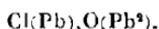
Oxyde de cuivre.	63,1
Acide phosphorique.	28,9
Eau.	7,3
	99,3

Ces résultats conduisent aux rapports $[P^2O^5, 4Cu^2O + 2H^2O]$ ou



L'analyse du *libéthénite* de M. Berthier s'accordant parfaitement avec la précédente, il est à présumer que le libéthénite et l'*ehlite* sont identiques.

Le *mendipite* ou sous-chlorure de PB, trouvé à Brilon, près de Stadtbergen, constitue une masse cristalline, blanche et diaphane, et d'une densité de 7,0. M. Rhodius y a trouvé : chlorure de plomb, 39,07, oxyde de plomb, 60,1. Ces résultats coïncident avec les rapports $[Cl^2Pb^2 + 2OPb^2]$ ou



(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 369.

(2) V. les analyses antérieures de M. Herman, *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1846, p. 327.

A. DAMOUR. — Sur un nouveau phosphate naturel.

M. Mathieu, marchand de minéraux, a recueilli dans les pegmatites des environs de Chanteloup, près Limoges, une substance particulière qui a été soumise à l'analyse par M. Damour (1).

Vue en masse, sa couleur est le brun de girofle; sa cassure est lamelleuse et miroitante, et, dans quelques parties qui paraissent altérées, chatoyante à la manière du diallage. Elle présente trois clivages rectangulaires entre eux. Cette structure autorise à admettre que le minéral cristallise en prisme rectangulaire droit.

Ce minéral raye la chaux fluatée, et est rayé par une pointe d'acier. Sa densité est de 3,468.

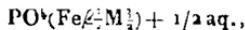
Chauffé au chalumeau ou sur la pince de platine, il fond en un globule noir non magnétique. Il donne avec le flux la réaction du manganèse; il dégage de l'eau dans le tube.

Il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique en dégageant un peu de chlore.

Six analyses ont donné en moyenne :

		Rapports d'oxygène.	
Acide phosphorique.	41,25	0,2311	10
Oxyde ferrique.	25,62	0,0785	3
Oxyde manganèse.	23,08	0,0518	}
Soude.	5,47	0,0140	
Eau.	2,65		0,0235
Silice.	0,60		1
Peroxyde de manganèse.	1,06		
	99,73		

M. Damour en déduit les relations [$P^2O^5, 3 (Mn^2O$ ou $Na^2O) + P^2O^5, Fe^2O^3 + H^2O$], que je traduirai par la formule plus simple



correspondant à celle des phosphates ordinaires. L'eau est probablement hygrométrique.

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 670.

A. STRECKER ET C. GUNDELACH. — **Recherches sur la bile de porc.**

La bile de bœuf est, pour ainsi dire, la seule qui ait été le sujet de recherches sérieuses et répétées, et l'on admet généralement que la bile des autres animaux se comporte d'une manière analogue. Les expériences de MM. Strecker et Gundelach, (1) sur la bile de porc démontrent que cette opinion n'est pas tout à fait exacte.

La bile de porc est un liquide visqueux d'une couleur jaunâtre tirant sur le brun; sa saveur est d'abord douceâtre, puis fort amère. Elle contient en moyenne 88,8 p. 100 d'eau; la bile de bœuf en renferme 92 à 93 p. 100.

La bile sèche et réduite en poudre fut traitée à froid par l'alcool absolu; elle laisse ainsi 0,56 p. 100 de *mucus coagulé*.

La dissolution alcoolique fut concentrée au bain-marie et abandonnée ensuite pendant quelque temps à un froid assez intense. La majeure partie du *sel marin* contenu dans la bile cristallisa en cubes incolores, et le liquide séparé de ces cristaux, après avoir été étendu d'alcool absolu, fut traité par le charbon animal. Le liquide fut ensuite filtré après une digestion à une douce chaleur, et mélangé avec de l'éther qui précipita une masse sirupeuse. On ajouta de l'éther aussi longtemps que le liquide en était troublé; on le laissa alors déposer et l'on sépara le liquide du précipité, qu'on eut soin de laver à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'éther. Après avoir éloigné par la distillation l'éther et la majeure partie de l'alcool, on obtint, par l'évaporation spontanée à l'air pendant plusieurs jours, des cristaux de *cholestérine* qu'on purifia aisément par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. L'alcool retint alors les matières grasses de la bile, principalement de l'*oléine* et de la *margarine*.

La matière précipitée par l'éther est de couleur jaunâtre et presque entièrement formée d'un sel à base de sodium dont MM. Strecker et C. Gundelach désignent l'acide sous le nom

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 205. — *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXII, p. 38.

d'acide *hyocholéique* (de $\upsilon\chi\omicron\lambda\acute{\omicron}$, porc, et $\chi\omicron\lambda\acute{\omicron}$, bile). Pour séparer le sel marin et la matière colorante que cette substance retient encore, on la dissout de nouveau, à froid, dans l'alcool absolu; on traite le liquide par le charbon animal, et on le précipite par l'éther. Chaque nouvelle addition d'éther dissout une certaine partie de la matière colorante, cependant on ne parvient pas à l'enlever d'une manière absolue.

L'hyocholéate de Na constitue environ les trois quarts de la bile desséchée.

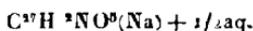
La quantité de soufre contenue dans la bile de porc est très-faible; la bile desséchée n'a donné que 0,47 p. 100. Les cendres de cette bile se composent principalement de carbonate de Na, avec de faibles quantités de chlorure, de sulfate et de phosphate.

Comme la bile de porc ne se laisse pas complètement décolorer par l'éther, et que l'hyocholéate de Na, qui la compose, renferme en outre du sel de K et de Am, MM. Strecker et Gundelach ont recours au procédé suivant, pour obtenir l'hyocholéate de Na à l'état de parfaite pureté.

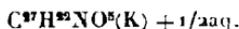
Ils ajoutent à la bile, au sortir de la vésicule, du sulfate de Na cristallisé, et ils exposent ce mélange, pendant plusieurs heures, au bain de sable. A mesure que le sulfate de Na se dissout, l'hyocholéate se précipite avec la matière muqueuse et un peu de matière colorante jaune. Après le refroidissement du liquide, qu'il faut avoir soin de saturer entièrement de sulfate sodique, le précipité est jeté sur le filtre et lavé avec une dissolution concentrée de sulfate de Na. Le liquide passe fort lentement, et il est nécessaire de laver le précipité par décantation, avant de le mettre sur le filtre. On sèche le précipité à 110°, et on le traite par l'alcool absolu, qui dissout l'hyocholéate de Na. La dissolution alcoolique se décolore aisément par le charbon animal; on la précipite ensuite par l'éther.

Ce précipité, séché à 100°, a les propriétés suivantes: c'est une poudre parfaitement blanche, qui ne devient pas humide à l'air; dissoute dans l'alcool, elle donne, par l'évaporation, un vernis entièrement transparent; sa saveur est amère et fort persistante. Chauffé sur une lame de platine, il fond, se boursofle et brûle avec une flamme fuligineuse. L'hyocholéate de Na, provenant

de trois préparations différentes, a donné (1) : carbone, 65,43—65,47—65,40—65,77; hydrogène, 8,90—8,98—9,03—9,01; azote, 3,01; soude, 6,15—6,14—6,27. Ces nombres correspondent aux rapports $[C^{54}H^{46}N^2O^{10} + Na^2O]$, ou bien

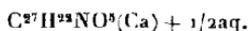


L'*hyocholéate de K* est contenu en très petite quantité, dans la bile de porc. On le prépare pur, avec l'acide hyocholéique; on précipite l'hyocholéate de Na par l'acide sulfurique, très-étendu d'eau; on dissout dans la potasse caustique et l'on ajoute du sulfate potassique cristallisé. On chauffe le tout, et après le refroidissement, le sel de K se précipite en flocons mêlés de sulfate de K; on lave avec une dissolution de ce dernier sel, on dissout ensuite dans l'alcool absolu, et l'on précipite par l'éther. L'hyocholéate de K forme une masse blanche amorphe qui fond au bain-marie, tant qu'elle contient encore de l'eau ou de l'alcool; une fois sèche, elle ne se ramollit plus à 120°. Ce sel a donné: carbone, 63,73—63,61; hydrogène, 8,75—8,61; potasse, 9,27—9,32, d'où l'on tire les rapports $[C^{54}H^{46}N^2O^{10} + K^2O]$, ou bien



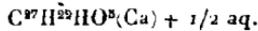
L'*hyocholéate de Am* s'obtient en ajoutant à la bile fraîche ou à une dissolution d'hyocholéate sodique, un sel à base de Am, soit du carbonate, du chlorure, ou même du sulfure ammoniac; le précipité a une apparence soyeuse, et se compose d'aiguilles microscopiques. Il est très-soluble dans l'eau, mais il l'est très-peu dans les solutions concentrées des sels ammoniacaux. Si l'on porte la dissolution à l'ébullition, elle perd de l'ammoniacque, se trouble et devient acide. Séché à 100°, il a donné : carbone, 67,22; hydrogène, 9,80; azote, 3,90. Un autre sel, séché à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, a donné : carbone, 66,1; hydrogène, 9,6; azote, 5,1.

L'*hyocholéate barytique*, est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Il a donné à l'analyse : carbone, 59,66—59,76; hydrogène, 8,04—8,09; baryte, 14,09—14,05—14,00. Ces nombres correspondent aux rapports $[C^{54}H^{46}N^2O^{10} + Ba^2O]$, ou bien



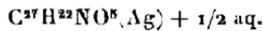
(1) Toutes les analyses ont été faites avec le chromate de plomb.

L'*hyocholéate de Ca* se comporte comme le sel de baryte ; il a donné : carbone , 65,56—65,83 ; hydrogène , 8,78—8,87 ; azote , 3,24 ; chaux , 5,75—5,81 :



L'acétate de plomb neutre précipite la bile de porc ou une dissolution aqueuse d'*hyocholéate de Na* ; le liquide , séparé du précipité , a une réaction acide ; le sous-acétat. de Pb et l'ammoniaque y produisent de nouveau un précipité , et une partie de celui-ci reste dissoute dans le liquide. La bile de porc se comporte donc , avec les sels de plomb , comme la bile de bœuf. Le précipité paraît être un *sous-hyocholéate de plomb* ; deux déterminations ont, en effet , donné 23,1—24,4 p. 100 d'oxyde de plomb.

Le nitrate d'argent produit un précipité gélatineux dans les dissolutions aqueuses de l'*hyocholéate sodique* ; celui-ci devient floconneux par l'ébullition , et se laisse aisément laver sans se colorer si le liquide ne renferme pas un excès de nitrate d'argent. L'*hyocholéate d'argent* est très-peu soluble dans l'eau , assez soluble dans l'alcool. L'analyse de ce sel a donné : carbone , 56,40—55,87 ; hydrogène , 7,70—7,53 ; argent , 18,44—18,78 , c'est-à-dire



On obtient l'*acide hyocholéique* à l'état de pureté en précipitant la dissolution aqueuse de l'*hyocholéate de Na* par l'acide sulfurique étendu d'eau , dissolvant le précipité dans l'alcool et précipitant par l'eau. Le liquide est d'abord laiteux , mais il devient limpide au bout de quelque temps en déposant des gouttes transparentes. Il est presque indispensable de laisser le liquide pendant plusieurs jours sur le bain de sable pour que tout l'acide se précipite , ce qui n'a lieu que lorsque les dernières traces d'alcool sont évaporées. En répétant cette opération deux ou trois fois , on est sûr d'obtenir l'acide *hyocholéique* pur et exempt de matières minérales.

Cet acide constitue une matière résineuse et blanche ; il fond dans l'eau chaude , et présente alors un aspect soyeux ; il se solidifie après un séjour de quelques jours sur le bain-marie , et quand il a perdu toute l'eau , il ne fond plus à 120° c. Il est

est peu soluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool, auquel il communique une réaction acide; entièrement insoluble dans l'éther.

L'ammoniaque le dissout aisément, ainsi que les dissolutions faibles des alcalis caustiques ou carbonatés.

L'analyse de l'acide séché à 110° a donné : carbone 69,95—70,18—70,22—69,95; hydrogène, 9,63—9,81—9,57—9,60; azote, 3,54.

Ces nombres correspondent aux relations



MM. Strecker et Gundelach admettent que l'acide hyocholéique se combine directement avec les oxydes sans élimination d'eau; mais ils n'ont pas prouvé que le 1/2 éq. d'eau contenu dans les sels précédents soit nécessaire à leur existence; je crois plutôt que ces sels n'avaient pas été desséchés à une température assez élevée.

La potasse caustique en solution concentrée attaque l'acide hyocholéique avec dégagement d'ammoniaque.

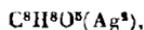
L'acide sulfurique faible ne l'altère pas; l'acide concentré le noircit à chaud avec dégagement de SO².

Le mélange de peroxyde puce de plomb et d'acide sulfurique ne l'altère pas.

Chauffés avec l'acide nitrique concentré, l'acide hyocholéique et les hyocholéates dégagent des vapeurs nitreuses; on obtient pour résidu une masse jaunâtre, composée principalement d'acide oxalique. Il renferme, en outre, une certaine quantité de l'acide *choléstérique*



récemment obtenu par M. Redtenbacher (1) en faisant agir l'acide nitrique sur l'acide choléidique et sur la cholestérine, ainsi que par M. Schlieper avec l'acide cholique (2). Le sel d'argent obtenu par MM. Strecker et Gundelach,



contenait en effet 57,7 pour 100 d'argent. Dans cette réaction,

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.* 1846, p. 171.

(2) *Ibid.*, 1847, p. 9.

on recueille en outre une certaine quantité d'acides volatils de la série homologue $n\text{CH}^2 + \text{O}^2$.

L'acide hyocholéique a donc beaucoup d'analogie avec l'acide choloïdique; mais les propriétés suivantes l'en distinguent: l'acide hyocholéique contient de l'azote et sa composition diffère de celle de l'acide choloïdique. Les choloïdates à base d'alcali sont précipités par les carbonates et les hydrates alcalins, mais ni les chlorures ni les sulfates ne les précipitent. Le précipité que l'acide hyocholéique donne avec le chlorure ammonique le distingue surtout aisément de l'acide choloïdique.

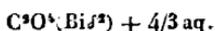
Les recherches de MM. Strecker et Gundelach donnent, comme on le voit, un nouvel appui à l'ancienne théorie sur la constitution de la bile, suivant laquelle la bile doit être regardée comme une espèce de savon. La bile de porc est, en effet, un mélange de sels à base K, Na, Am, dont l'acide correspondant se rapproche, sous certains rapports, des acides gras.

L'acide hyocholéique diffère de l'acide de la bile de bœuf (acide choléique de M. Demarçay) en ce qu'il n'est point soluble dans l'eau, qu'il donne des précipités insolubles dans l'eau, avec la chaux, la baryte, etc., et qu'il ne contient pas de soufre.

A. SCHWARZENBERG.—sur l'oxalate de bismuth.

En faisant bouillir l'oxyde de bismuth avec du bioxalate de K, on obtient une poudre cristalline qui n'est que de l'oxalate neutre de Bi, sans K.

Le sel séché à 100° a donné (1) à l'analyse: carbone, 8,93 — 9,31; hydrog., 1,01—1,01; oxyde de Bi 62,03. Ces résultats correspondent aux rapports $[\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{C}^2\text{O}^3 + 4 \text{ aq.}]$, c'est-à-dire



$\text{Bi}\delta = 1/3 \text{ Bi bismuthicum.}$

(1) *Annal. des Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 126.

A. STRECKER. — Recherches sur la bile de bœuf.

Depuis la découverte du soufre dans la taurine (1), l'un des produits de décomposition de la bile, de nouvelles recherches étaient devenues nécessaires pour établir les relations chimiques qui existent entre cette sécrétion et la taurine. M. Adolphe Strecker (2) a exécuté sur ce sujet une série d'expériences dont nous allons communiquer l'extrait.

Ce chimiste a d'abord examiné la *bile cristallisée*. Il la prépara en évaporant la bile de bœuf d'abord au bain-marie, puis au bain d'huile à 120°, dissolvant le produit desséché dans très-peu d'alcool absolu, et ajoutant de l'éther sans décolorer la solution préalablement. La masse sirupeuse ou emplastique qui se précipite alors est fortement colorée, et se trouve, au bout d'un certain temps, traversée dans toute sa masse par des aiguilles groupées en étoiles, dont les interstices sont remplies d'une substance amorphe. La solution rouge et limpide, surnaageant le précipité, fut introduite dans un flacon sec et mélangée avec une nouvelle quantité d'éther; elle se troubla alors et, par un repos prolongé, les parois du vase se tapissèrent entièrement d'aiguilles blanches, ou légèrement jaunâtres, groupées en étoiles, et dont la quantité s'accrut considérablement par des additions d'éther successives. On décanta l'alcool éthéré, on détacha les cristaux des parois par l'agitation avec un mélange d'alcool et de 1/10 d'éther (mélange où ils sont fort peu solubles), et on les jeta sur un filtre pour les laver avec le même mélange. Les cristaux, fortement exprimés, furent abandonnés pendant vingt-quatre heures sur de l'acide sulfurique; dans cet état, ils ne se liquéfient plus à l'air. Si, au contraire, on les expose à l'air quand ils sont encore pénétrés d'éther, l'éther en se vaporisant produit assez de froid pour y condenser de l'eau, dans laquelle les cristaux se dissolvent.

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1845, p. 129.

(2) *Annud. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 1. — Voir aussi les travaux antérieurs de MM. Gorup-Besanez, Verdeil, Schlieper, Mulder, Platner, *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 47, 231 et 239.

La quantité de sel marin renfermée dans ces cristaux n'est que très-faible ; leur solution aqueuse ne devient que légèrement opaline par le nitrate d'argent additionné d'acide nitrique. Des cristaux provenant de quatre préparations différentes, et séchés à 100°, ont donné, par la combustion avec le chromate de plomb, les mêmes proportions de carbone et d'hydrogène, savoir en 100 parties : carbone 60,5—60,6 ; hydrogène 8,63 et 8,67.

Mais les proportions des cendres étaient variables. Humectées d'acide sulfurique et calcinées, les cendres, qui étaient toujours alcalines, donnèrent de 14,0 à 15,1 de sulfate, contenant du sulfate potassique, en quantité à la rigueur appréciable. Le soufre, déterminé par la fusion avec du nitre et de l'hydrate potassique, fut trouvé égal à 2,5 - 2,7 pour 100. La quantité d'azote s'éleva à 2,8 pour 100. Une solution alcoolique des cristaux donna, par un mélange d'acide hydrochlorique et de chlorure platinique, une petite quantité d'un précipité jaune ; en employant au moins 1 gramme de matière desséchée dans le vide, on a pu obtenir assez de précipité pour y constater la présence de l'ammoniaque.

Une solution de sous-acétate de plomb précipitait presque complètement la solution aqueuse des cristaux ; en décomposant le sel de plomb par le carbonate de Na, K ou Am, on pouvait régénérer les cristaux, en évaporant à siccité le produit, reprenant par l'alcool absolu et précipitant par l'éther. Ces cristaux contenaient la même proportion de soufre (2,6 pour 100), et semblaient homogènes, du moins quant à la base. Mais, à l'aide du microscope, on parvint à distinguer, tant dans ces derniers cristaux que dans ceux obtenus directement avec la bile, un mélange de parties cristallisées et d'une substance amorphe. M. Strecker n'en a donc pas fait l'analyse.

Acide cholique. — La solution aqueuse des cristaux, tels qu'on les obtient en délayant dans l'eau la matière encore mélangée d'alcool et d'éther, fut additionnée d'acide sulfurique étendu ; d'abord il ne se produisit point de précipité ; on continua l'addition de l'acide jusqu'à ce qu'il se manifestât un léger trouble. Au bout d'une ou de plusieurs heures, on vit alors apparaître des aiguilles groupées en étoiles, entremêlées de quelques gouttes oléagineuses. Après douze heures de repos, tout le liquide était

pénétré de cristaux, et formait une masse blanche, qu'on jeta sur un filtre, pour la laver à l'eau froide. Les gouttes d'huile interposées dans les cristaux furent ainsi dissoutes; toutefois les eaux de lavage étaient troubles, et déposèrent, au bout de quelques jours, un précipité résineux, tandis que le filtre retenait une masse cristalline volumineuse et entièrement blanche, qui se réduisit considérablement par la pression entre du papier.

La préparation de ces cristaux n'exige pas précisément l'emploi de la bile cristallisée. Le précipité produit par l'acide sulfurique dans la bile purifiée par la méthode de MM. Theyer et Schlosser, se convertit en un amas de cristaux étoilés quand on y verse de l'éther. Bouillis avec de l'eau, ils se dissolvent en grande partie; la liqueur, filtrée encore bouillante, dépose, par le refroidissement, des aiguilles, et tout le liquide finit par se prendre en masse. Ces derniers cristaux présentent entièrement les propriétés de l'acide cholique de M. Gmelin. Ce sont de fines aiguilles blanches, très-volumineuses; 1000 p. d'eau froide en dissolvent 3,3 p.; 1000 p. d'eau bouillante en dissolvent 8,3 p. La solution aqueuse et froide a une saveur à la fois sucrée et un peu aigre, rougit le tournesol et ne donne pas de réactions avec les acides, l'acétate de plomb, le sublimé corrosif et le nitrate d'argent; le sous-acétate de Pb y occasionne un léger précipité.

Cet acide s'en dissout aisément dans l'alcool, qui se dégage peu à peu, par la chaleur du bain-marie, en laissant un résidu d'abord sirupeux, puis résinoïde. Si l'on mélange la solution alcoolique avec de l'eau jusqu'à ce que le liquide devienne laiteux, on voit s'en séparer, au bout de vingt-quatre heures, des cristaux aiguillés, tout le liquide étant devenu limpide.

L'acide cholique est fort peu soluble dans l'éther. Il est très-soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré, ainsi que dans l'acide hydrochlorique et l'acide acétique. Ce dernier acide abandonne l'acide cholique, par l'évaporation à une douce chaleur, sous forme cristalline.

Les solutions de l'acide cholique dans les acides minéraux concentrés se troublent par l'échauffement, au bout de quelque temps, en séparant des gouttes huileuses.

L'acide cholique se dissout aisément dans l'ammoniaque

aqueuse, ainsi que dans les lessives étendues de potasse et de soude; il se dissout aussi dans l'eau de baryte. L'addition des acides, même de l'acide acétique, en précipite un dépôt résineux, qui se convertit par le repos en cristaux semblables à la wawellite. Cette transformation de l'acide en cristaux s'effectue encore plus rapidement par l'éther, qui a aussi la propriété de rendre cristallines les cholates amorphes.

Les cholates neutres présentent des réactions suivantes avec les solutions métalliques. Leur solution aqueuse ne précipite pas les sels de Ca, Ba, Sr et Mg. Avec l'acétate de Pb on obtient un précipité floconneux; le liquide précipite encore par le sous-acétate; filtré, il renferme toujours un peu de cholate. Les sels de Cu donnent des précipités d'un blanc bleuâtre; les sels ferriques des flocons jaunâtres fort solubles dans l'alcool. Le nitrate de Ag donne, avec une solution contenant à peine 1 pour 100 d'acide cholique, un abondant précipité gélatineux, qui se dissout en partie par l'ébullition (en totalité si les solutions sont étendues), et se sépare de nouveau par le refroidissement. Si le refroidissement est lent, le précipité se présente sous la forme d'aiguilles; s'il est brusque, le précipité est gélatineux, mais il devient cristallin par l'addition de l'éther. Le précipité argentique se colore à la lumière.

Tous les cholates sont solubles dans l'alcool.

La partie insoluble dans l'eau bouillante provenant de la cristallisation du précipité formé par l'acide sulfurique dans la bile cristallisée, se compose de paillettes nacrées qu'on reconnaît au microscope pour des tables hexagones, dont la plupart étaient d'ailleurs lacérées. On découvrit aussi de semblables cristaux parmi les aiguilles de l'acide cholique cristallisé dans l'eau bouillante; et en reprenant ce dernier par de nouvelle eau bouillante, on parvint même à en séparer une certaine quantité du produit insoluble. M. Strecker lui donne le nom d'*acide paracholique*. Au reste, sauf l'insolubilité et la différence de forme, il ne présente aucun autre caractère qui puisse le distinguer de l'acide cholique; il en a aussi la composition, et donne des sels, qu'on ne saurait distinguer des cholates. Ce n'est donc qu'une modification physique de l'acide cholique.

M. Strecker a voulu s'assurer ensuite si l'acide cholique pré-

existe réellement dans la bile, ou n'est pas plutôt un produit de métamorphose, dû à l'action de l'acide sulfurique.

Il mélangea de la bile récemment extraite de la vésicule avec une solution d'acétate de plomb, jeta le précipité jaune sur un filtre et le lava à l'eau. Il était en partie soluble dans l'alcool; la solution jaunâtre fut décomposée par l'hydrogène sulfuré, et, après filtration du sulfure de Pb, on ajouta de l'eau jusqu'à ce que le liquide se troublât. Au bout de douze heures, le flacon, qu'on avait eu soin de boucher hermétiquement, se trouvait rempli d'une grande quantité d'aiguilles blanches et étoilées, qu'on reconnut pour un mélange d'acide cholique et d'acide paracholique.

Ce mode de préparation des acides cholique et paracholique est même préférable à l'emploi de la bile cristallisée, en ce qu'il est plus expéditif et ne nécessite pas l'emploi de l'alcool absolu ni celui de l'éther. Voici le procédé que M. Strecker recommande comme particulièrement avantageux. On traite par l'alcool bouillant de 85 centièmes le précipité formé par l'acétate de plomb dans la bile récente, on filtre à chaud, de manière à obtenir une solution assez concentrée de sel de Pb qui se déposerait en partie par le refroidissement. On épuise par l'alcool le résidu sur le filtre, et l'on emploie cet alcool au traitement de nouveaux précipités. On fait passer SH^2 dans la solution concentrée et chaude, on sépare le sulfure par le filtre, et on lave avec beaucoup d'eau; quand le liquide commence à se troubler, on l'abandonne au repos. Au bout de douze heures on le trouve converti en une masse cristalline et blanche, qu'on lave à l'eau.

L'acide paracholique reste à l'état insoluble par le traitement à l'eau bouillante. La bile de dix vésicules de bœuf a donné par ce moyen 13,5 grammes d'acide cholique et paracholique. Les eaux de lavages en donnent de nouvelles quantités par l'évaporation spontanée.

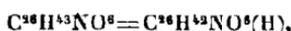
Il résulte des expériences précédentes que l'acide cholique préexiste dans la bile et compose en grande partie le précipité produit dans ce liquide par l'acétate de plomb. L'acide cholique et l'acide paracholique présentent à un haut degré les réactions avec le sucre et l'acide sulfurique, indiquées par M. Pettenhofer. Le sucre peut être remplacé avec avantage par de l'acide acé-

tique : on mélange le liquide à examiner avec quelques gouttes d'acide acétique, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré ; le mélange prend alors une très-belle couleur pourpre.

Les analyses de l'acide cholique (I) et de l'acide paracholique (II) ont donné à M. Strecker les résultats suivants. En traitant 1/2 gramme de matière par du nitre et de la potasse, on n'a pu y découvrir aucune trace de soufre.

	I.						II.										
Carbone. . . .	67,34	—	67,26	—	66,97	—	66,88	—	67,07	—	66,80	—	67,18	—	67,40	—	67,31
Hydrog. . . .	9,35	—	9,33	—	9,38	—	9,22	—	9,35	—	9,28	—	9,24	—	9,20	—	9,32
Azote.	3,23												2,73				
Oxygène. . . .	20,11												20,85				
	100,00						100,00										

Ces nombres conduisent aux relations $C^{62}H^{86}N^2O^{12}$, ou bien



qui exigent carbone : 67,10 ; hydrogène, 9,25 ; azote, 3,01.

Le *cholate sodique* s'obtient en dissolvant l'acide cholique dans le carbonate de Na et évaporant à siccité ; on peut aussi agiter une solution alcoolique d'acide cholique avec du carbonate de soude effleuré, et évaporer l'alcool. On dissout le résidu dans l'alcool absolu, et l'on ajoute de l'éther à la solution. Le cholate de Na se sépare alors en aiguilles incolores, groupées en étoiles, et entièrement semblables à la bile cristallisée. Il est fort soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool absolu. 1000 p. d'alcool dissolvent, à 15°, 39 p. de cholate de Na. Par l'évaporation de sa solution aqueuse, ce sel se sépare sur les bords de la capsule, sous la forme de croûtes ondulées et amorphes ; la solution alcoolique se comporte de la même manière, si on l'évapore au bain-marie ; mais elle donne des cristaux par une évaporation très-lente dans un ballon.

Le cholate de Na fond par la chaleur et brûle ensuite avec une flamme fuligineuse, en laissant une cendre très-fusible, d'une réaction alcaline, et contenant beaucoup de cyanate de Na.

L'analyse du cholate sodique a donné : carbone, 63,85—63,78 ; hydrogène, 8,71—8,77 ; soude, 6,14—6,16—6,21. Ces résultats s'accordent avec les rapports [$C^{52}H^{84}N^2O^{11}$, Na^2O], c'est-à-dire



Ces déterminations diffèrent dans le carbone (57,7) et l'hydrogène (8,3) de celles faites par MM. Theyer et Schlosser sur le sel précipité par l'éther de la solution alcoolique de la bile. L'azote est sensiblement le même. Il est évident, d'après cela, que la bile renferme, outre le cholate de Na, une combinaison moins carbonée et moins hydrogénée, dans la composition de laquelle entre, en outre, du soufre.

Le *cholate potassique* ressemble entièrement au sel de soude.

Si l'on fait passer du gaz ammoniac sec dans une solution d'acide cholique dans l'alcool absolu, de manière qu'il ne se forme pas encore de précipité, il s'y produit, au bout de quelque temps, des aiguilles dont le nombre augmente encore dans des flacons bouchés. Elles se produisent plus rapidement par l'addition de l'éther au liquide. Elles ressemblent entièrement aux sels de Na et de K, et constituent le *cholate ammonique*. Ce sel perd beaucoup d'ammoniaque par l'exposition dans le vide.

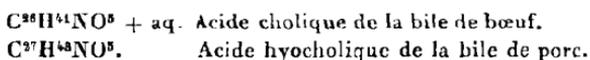
L'acide cholique se dissout aisément dans l'eau de baryte; on enlève l'excédant de baryte par un courant d'acide carbonique, on porte à l'ébullition et l'on filtre. Par l'évaporation du liquide, le *cholate barytique* se sépare à l'état d'une masse blanche et amorphe. La solution de ce sel possède, comme celle des autres cholates, une saveur très-sucrée et un peu amère. Résultats de l'analyse : carbone, 58,43—58,21—58,17; hydrogène, 8,00—8,10—8,07; baryte, 14,31—14,41—14,34; ces nombres conduisent aux rapports



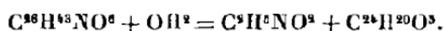
Les expériences de M. Strecker prouvent évidemment que la bile de bœuf renferme, comme partie essentielle, du cholate sodique, et qu'il s'y trouve en même temps un autre principe sulfuré, lequel se dédouble par les réactifs en taurine, en ammoniacque et en une matière résinoïde. L'extraction de ce dernier principe, à l'état de pureté, présente de grandes difficultés, car il ne paraît pas cristallisable. L'auteur s'en occupe en ce moment. La fin de son mémoire est consacrée à la discussion des différentes opinions qui ont été émises sur la constitution de la bile.

Nous avons communiqué plus haut les recherches de MM. Gun-

delach et Strecker sur la bile de porc; on a vu qu'elle renferme, comme partie essentielle, de l'*hyocholéate sodique*. L'acide cholique et l'acide hyocholéique donnent par l'ébullition, avec les acides minéraux, des produits résineux; ils présentent en outre plusieurs réactions semblables. Il serait même possible qu'ils fussent homologues, car en déduisant de l'acide cholique les éléments de l'eau qu'il renferme peut être comme eau de cristallisation (l'expérience n'a pas été faite), on a :



M. Strecker promet de revenir dans un prochain mémoire sur les métamorphoses de l'acide cholique. Voici celles qu'il communique dans un postscriptum (1). Lorsqu'on fait bouillir l'acide cholique avec un alcali, il fixe les éléments de l'eau, et se dédouble en *glycocolle* (sucre de gélatine) et en un acide résineux, l'*acide chololique* (acide cholique de M. Demarçay).



Ces produits s'obtiennent aussi par l'ébullition avec l'eau de baryte concentrée; après huit heures d'ébullition, M. Strecker précipita la baryte par l'acide sulfurique, enleva l'acide excédant par l'oxyde de plomb hydraté et précipita le plomb par l'hydrogène sulfuré. Il obtint alors, par la concentration, des prismes incolores, sucrés, qui avaient toutes les propriétés du sucre de gélatine. (Analyse : carbone, 32,0; hydrogène, 6,7; azote, 18,6.)

Les acides bouillants, et particulièrement l'acide hydrochlorique, déterminent la même métamorphose. Au reste, le produit résineux varie suivant la durée de la réaction, et l'on obtient par une action prolongée de l'*acide chololdique* ou de la *dyslysine*, qui ne diffèrent de l'acide chololique que par les éléments de l'eau.

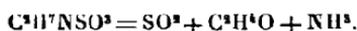
L'auteur promet un travail spécial sur ces curieuses métamorphoses.

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 130.

**REDTENBACHER. — Sur une réaction de la taurine
et sur un isomère de ce corps.**

Lorsqu'on dissout la taurine dans la potasse et qu'on évapore doucement à siccité, il se dégage de l'ammoniaque, et tout l'azote de la taurine s'en va sous cette forme. La masse ne noircit pas. Si l'on décompose le résidu par l'acide sulfurique étendu, il se dégage de l'acide sulfureux pur, sans hydrogène sulfuré ni dépôt de soufre, et, par la distillation du liquide, on obtient un produit contenant, outre l'acide sulfureux, de l'acide acétique; la cornue ne retient que du sulfate de potasse. M. Gmelin a déjà observé, il y a plus de vingt ans, que la taurine fournit, entre autres produits, de l'acétate d'ammoniaque par la distillation sèche.

En considérant la composition de la taurine, on voit que ce corps renferme les éléments de l'anhydride sulfureux SO^2 , de l'aldéhyde $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ et de l'ammoniaque NH^3 .



Guidé par cette considération, M. Redtenbacher a cherché à faire artificiellement la taurine à l'aide de ces trois principes. Il n'a pas réussi, mais l'expérience lui a donné un corps isomère. Il fit dissoudre de l'aldéhydate d'ammoniaque dans l'alcool absolu et y fit passer du gaz sulfureux; le liquide s'échauffa beaucoup en absorbant une quantité de gaz considérable. Si l'on a soin de le refroidir, il sépare au bout d'un certain temps un corps blanc et cristallin. On le lave à l'alcool et on le sèche dans le vide. Il constitue de petites aiguilles prismatiques, d'une saveur faible, rappelant celle de l'acide sulfureux et de l'aldéhydate d'ammoniaque. Il s'altère lentement à l'air, en devenant brunâtre, et en répandant l'odeur de la taurine brûlée.

M. Redtenbacher y a trouvé: carbone, 19,8 — 19,4; hydrogène, 5,66 — 5,97; azote, 11,98; soufre, 25,79 — 25,30 — 25,24; c'est-à-dire les mêmes proportions que dans la taurine:



Ce produit est fort soluble dans l'eau, mais on ne peut pas

l'en séparer à l'état cristallisé par l'évaporation ; il se dissout aussi dans l'alcool.

Mélangé avec un acide il développe de l'acide sulfureux , ainsi que de l'aldéhyde ; chauffé avec la potasse, il donne les réactions de l'aldéhyde. Les sels de baryte, de plomb et d'argent donnent des précipités entièrement ou en partie solubles dans les acides.

M. Redtenbacher appelle ce corps *sulfite acide d'aldéhydate d'ammoniaque* ; il serait, à la taurine, ce que le cyanate d'ammoniaque est à l'urée.

REDTENBACHER et LIEBIG. — sur la carbothialdine.

Quand on dissout (1) dans l'alcool l'aldéhydate d'ammoniaque et qu'on ajoute au mélange du sulfure de carbone, il perd immédiatement sa réaction alcaline, s'échauffe légèrement et sépare au bout de quelques minutes des cristaux incolores qui, lavés avec un peu d'alcool, représentent la *carbothialdine* pure.

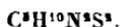
Ce corps est insoluble dans l'eau, et dans l'éther à froid ; peu soluble à froid dans l'alcool, et fort soluble dans l'alcool bouillant, où il se dépose à l'état cristallisé. Il constitue un nouvel alcaloïde sulfuré, mais faible.

Si on le délaye dans l'acide hydrochlorique, il disparaît immédiatement, et l'on obtient un liquide incolore dont l'ammoniaque et les alcalis minéraux séparent immédiatement la carbothialdine à l'état cristallin. Bouilli avec un excès d'acide hydrochlorique, il se dédouble en sulfure de carbone, sel ammoniac et aldéhyde.

Si l'on ajoute de l'acide oxalique à une solution alcoolique de carbothialdine, puis de l'éther, il se précipite des cristaux d'oxalate d'ammoniaque. La solution alcoolique de la carbothialdine occasionne dans le nitrate d'argent un précipité noir verdâtre qui s'altère peu à peu en se convertissant entièrement en sulfure. Le sublimé corrosif est précipité en flocons blancs, épais et caillébotés. Les sels de cuivre donnent un précipité épais de couleur verte.

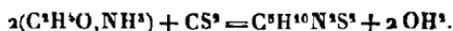
(1) *Annal. der Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 43.

L'analyse a donné : carbone, 36,87 ; azote, 17,16 ; hydrogène, 6,39 ; soufre, 39,64. Ces nombres correspondent aux rapports



Calcul : carbone, 37,04 ; azote, 17,28 ; hydrogène, 6,17 ; soufre, 39,51.

La formation de cet alcaloïde s'explique aisément par l'équation suivante :



F. FIELD. — Décomposition du cuminate d'ammoniaque par la chaleur.

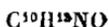
L'auteur (1) fit dissoudre de l'acide cuminique pur dans l'ammoniaque, et soumit la solution à la distillation. Les premières portions, quoique composées en majeure partie d'eau, d'ammoniaque et d'un peu de cuminate ammonique, étaient légèrement opalines ; quand tout le liquide fut passé, une partie du sel se décomposa en ammoniaque et en acide cuminique qui se déposa dans le col de la corne en très-beaux cristaux. En même temps un autre mode de décomposition s'effectua : il se forma un corps blanc et cristallin, peu soluble dans l'eau, et plus tard il passa une huile incolore douée d'une odeur aromatique. On parvient, par quelques tâtonnements, à régler la température de manière à produire tantôt l'un tantôt l'autre de ces derniers produits de décomposition.

Cuminamide. — M. Field obtient ce corps en opérant sous une certaine pression : il enferme le cuminate d'ammoniaque dans un tube de verre qu'il scelle ensuite à la lampe, pour le chauffer ensuite dans un bain d'huile à une température voisine du point d'ébullition de l'huile. La masse fondue est insoluble à froid dans l'eau et l'ammoniaque. On la fit dissoudre dans l'eau bouillante, additionnée d'un peu d'ammoniaque pour enlever un mélange d'acide cuminique. Les cristaux obtenus par le refroidissement furent dissous encore une fois dans

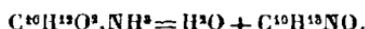
(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 45.
Comptes rendus 1848.

l'ammoniaque étendue et bouillante; ils se déposèrent alors en feuillets, semblables à la benzamide.

Desséchés à 100°, ils renfermaient : carbone, 73,66 — 73,67; hydrogène, 8,17 — 8,10; azote, 8,50. Ces nombres s'accordent avec les rapports $[C^{20}H^{26}N^2O^2]$ ou



qui font de ce corps un homologue de la benzamide :



On peut aussi obtenir ce corps en maintenant le cuminate d'ammoniaque pendant longtemps à l'état semi-fluide, dans une cornue.

La cuminamide cristallise, comme la benzamide, sous deux formes, suivant l'état du liquide où elle se dépose; par une cristallisation brusque dans une solution concentrée, elle s'obtient en tables douées de beaucoup d'éclat; une solution diluée la dépose en longues aiguilles opaques.

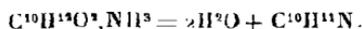
Elle se dissout en toutes proportions, à froid et à chaud, dans l'alcool et dans l'éther. Elle résiste avec énergie à l'action des alcalis concentrés; elle y cristallise, au bout de quelque temps, en larges tables, et c'est à peine si on parvient à la transformer en acide cuminique et en ammoniaque, par une ébullition prolongée avec un acide ou un alcali.

Cumonitryle. — Si l'on fait fondre le cuminate ammonique et qu'on maintienne le liquide en ébullition, il passe de grosses gouttes d'une huile jaunâtre, ainsi que de l'eau. En soumettant l'huile à une nouvelle distillation, répétée 5 ou 6 fois, on a pu obtenir une once du nouveau produit.

On le lave avec de l'ammoniaque, puis avec de l'acide hydrochlorique et enfin avec de l'eau; abandonné sur le chlorure de calcium, puis rectifié, ce produit bouillait à 239°. Il renfermait : carbone 82,82 — 82,84; hydrog. 7,59 — 7,95; azote 9,34; c'est-à-dire : $[C^{26}H^{23}N^2]$ ou, dans notre notation :



C'est donc un homologue du benzonitryle de M. Schlieper. Sa formation se représente par l'équation suivante :



Le cumonitryle pur est entièrement incolore et réfracte fortement la lumière; son odeur est forte et agréable, sa saveur est brûlante. Il est fort peu soluble dans l'eau, et la rend laiteuse. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,765 à 14° c. Sa vapeur brûle avec une flamme lumineuse.

L'acide nitrique le plus concentré l'attaque à peine à froid, mais si l'on chauffe la solution, il s'y dépose, au bout de quelques jours, des cristaux d'acide cuminique (ou nitrocuminique?).

Chauffé avec du potassium, le cumonitryle se fonce, et le produit donne les réactions du cyanure de potassium. Une solution alcoolique de potasse finit par le transformer en une masse cristalline, d'où l'on peut extraire de la cuminamide.

Nitro-benzamide. — En faisant fondre pendant quelque temps le nitro-benzoate d'ammoniaque, on obtient une matière insoluble à froid dans l'eau et l'ammoniaque, et cristallisant dans l'eau bouillante en belles aiguilles jaunes. Ces cristaux renferment : carbone 50,35 — 50,43; hydrogène 4,00 — 3,78. C'est donc la *benzamide nitrée*



X = NO².

La préparation de ce corps ne réussit pas toujours, car le nitro-benzoate fait quelquefois explosion.

Une certaine quantité d'un *acide benzoïque chloré*, dont l'analyse n'avait pas été faite, donna une semblable amide insoluble.

M. Field prépara ensuite de l'acide chloro-benzoïque en faisant bouillir l'acide benzoïque, pendant quelques jours, avec un mélange de chlorate de K et d'acide hydrochlorique. Cet acide contenait : carbone 53,61; hydrog. 3,25; c'est-à-dire



Mais ce produit ne put être transformé en amide par le même procédé, et noircit quand on essaya de le soumettre au traitement qui avait fourni les amides précédentes.

A l'occasion de ce travail, M. Hofmann cite les faits suivants : les acétate, butyrate et valérate d'ammoniaque ne donnent pas de nitryles par la distillation sèche; mais on obtient le *nitryle*

butyrique et le *nitryle valérianique*, en faisant passer la *butyramide* et la *valéramide*, à travers un tube rempli de chaux et chauffé au rouge. La *valéramide* s'obtient en laissant en contact de l'ammoniaque concentrée avec de l'éther valérique, pendant quelques semaines.

Traités par le potassium, le butyronitryle et le valéronitryle fournissent du cyanure.

Enfin M. Hofmann annonce la formation d'un corps nouveau par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'*oxanilide*; il est encore occupé de l'examen de ce produit.

E. C. NICHOLSON. — Sur la cumidine, nouvel alcaloïde.

La préparation de la *cumidine* (1) se fait d'après le même procédé que celle de l'aniline, son homologue.

On fait dissoudre le cumène C^9H^{12} dans l'acide nitrique fumant; le mélange s'échauffe et il se développe beaucoup de vapeurs nitreuses. L'eau en sépare le *cumène nitré* sous la forme d'une huile pesante. On satura une solution alcoolique de ce corps d'abord par le gaz ammoniacque, puis par l'hydrogène sulfuré. Quand, au bout de quelques jours, il y eut un dépôt de soufre et que l'odeur de l'hydrogène sulfuré eut disparu, on répéta la même opération et l'on soumit tout le liquide à la distillation, ce qui accélère la décomposition de l'hydrogène sulfuré. On continua ce traitement jusqu'à ce que tout le nitro cumène fût transformé. Après avoir éloigné par une dernière distillation tout l'alcool et tout le sulfure ammoniacque, on fit dissoudre le résidu dans l'acide hydrochlorique; on enleva, à l'aide du filtre, une petite quantité de soufre, et l'on évapora la solution jusqu'à ce qu'elle se prit par le refroidissement en une masse cristalline.

Les cristaux représentent l'*hydrochlorate de cumidine*. La potasse en sépare la *cumidine* sous la forme d'un liquide oléagineux. On la transforma en oxalate, on évapora à siccité, et on reprit par l'alcool bouillant pour décolorer par le charbon animal. L'oxalate se déposa par le refroidissement en tables incolores, d'une parfaite pureté. La solution de ce sel, additionnée de po-

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 58.

tasse, sépara de nouveau la cumidine qu'on obtint pure par la rectification.

L'analyse de cet alcaloïde a donné : carbone 79,82 ; hydrogène 9,66 ; azote 10,67 ; ces nombres correspondent à la formule



Cet alcaloïde se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière ; il possède une odeur particulière et une saveur brûlante. Placé dans un mélange de glace et de sel marin, il se solidifie en tables carrées qui redeviennent bientôt liquides par une élévation de température.

Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'hydrogène sulfuré et les huiles grasses. L'eau en dissout aussi une petite quantité. Il n'agit pas sur le tournesol rougi ni sur le curcuma. Il se vaporise lentement à la température ordinaire. Sa densité est de 0,9526. Point d'ébullition 225° c. à 761^{mm}. (Il y a ici une anomalie pour le point d'ébullition ; il est moins élevé qu'on ne devrait le supposer d'après l'homologie de la cumidine avec l'aniline.)

Récemment distillée, la cumidine est incolore, mais au contact de l'air elle jaunit promptement et devient finalement rougeâtre. Sa vapeur brûle avec une flamme jaune, très-fuligineuse.

Comme l'aniline et la toluidine, elle colore le bois de pin ; mais elle ne présente pas la réaction avec les hypochlorites, particulière à l'aniline.

La solution aqueuse de la cumidine précipite le perchlorure de fer ; mais elle ne précipite pas les sels de zinc ni ceux d'alumine.

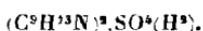
La plupart des sels de cumidine sont cristallisables. A l'exception de quelques sels formés avec des chlorures, ils sont incolores, mais prennent peu à peu à l'air une teinte rougeâtre. Ils sont solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

La solution de ces sels est décomposée par les alcalis ; la cumidine est alors mise en liberté.

Les sels de cumidine ont une réaction acide, ils sont anhydres, comme les sels d'aniline.

Le sulfate cumidique forme une masse cristalline, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Il est sans odeur, mais il

possède une saveur amère désagréable. Le sel rougit légèrement à 100°. Il renferme : carbone 58,66 ; hydrog. 7,94 ; acide sulfurique 21,77, c'est-à-dire



Le *nitrate cumidique* forme de longues aiguilles, entièrement incolores si l'acide nitrique employé n'est pas trop concentré. Il est soluble dans l'eau et l'alcool. L'analyse de ce sel a donné : carbone 54,5 ; hydrog. 7,37 ; c'est-à-dire



Le *chlorure cumidique* ou hydrochlorate de cumidine s'obtient en prismes incolores, assez gros. Il fond à une température élevée et peut être sublimé. Il renferme : carbone 62,94 ; hydrog. 8,34 ; chlore 7,37 ; c'est-à-dire



Le *chlorure platinico-cumidique* ou chloroplatinate de cumidine s'obtient en ajoutant un excès de chlorure platinique à la solution aqueuse du sel précédent. Il se dépose, par le refroidissement, de longues aiguilles jaunes, qu'on obtient pures en les lavant avec un peu d'eau. Il se comporte avec l'alcool d'une manière singulière : quelques gouttes d'alcool ajoutées à beaucoup de sel le dissolvent entièrement ; au bout de quelque temps, le sel s'en sépare sous la forme de gouttes huileuses d'un rouge foncé, et quand l'alcool s'est évaporé, ces gouttes se concrètent en une masse cristalline d'un fort bel orangé. A 100°, ce sel devient plus foncé, mais sans s'altérer. A une température plus élevée, il se détruit en produisant du chlorure cumidique, et un résidu de platine métallique.

L'analyse de ce sel a donné : carbone 31,93 ; hydrogène 4,48 ; platine 28,85 — 28,33. Ces nombres sont d'accord avec les rapports



Les *bromure*, *iodure*, *fluorure*, *phosphate*, *oxalate*, *acétate* et *tartrate cumidiques* cristallisent aisément. Il paraît exister un oxalate neutre et un oxalate acide. L'iodure paraît être le plus soluble de tous les sels cumidiques.

Avec le *chlorure palladique*, on obtient un sel qui ressemble entièrement au sel platinique correspondant.

Une solution alcoolique de cumidine est précipitée en violet par le *chlorure d'or* ; le précipité, dont la couleur est encore plus foncée que celle du ferrocyanure de cuivre, se dissout avec une couleur violette dans une plus grande quantité d'alcool.

Le *chlorure* et le *cyanure mercuriques* occasionnent, dans la solution alcoolique de la cumidine, des précipités blancs et cristallins que l'eau bouillante décompose.

Le *nitrate d'argent* donne avec la cumidine un sel cristallisant en longues aiguilles. Le *sulfate de cuivre* donne un beau précipité vert.

Le potassium, chauffé dans la vapeur de cumidine, se convertit en cyanure.

L'acide nitrique concentré dissout la cumidine avec une belle couleur pourpre ; l'eau en sépare ensuite des flocons qui paraissent avoir des caractères acides.

L'anhydride chromique sec agit vivement sur la cumidine, mais sans l'enflammer.

Traité par du brome, la cumidine s'échauffe considérablement : il se produit un dégagement de BrH , ainsi qu'une matière solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles incolores.

Un mélange de chlorate de K et d'acide hydrochlorique attaque vivement la cumidine. Il se produit une matière visqueuse et brune qui possède à un haut degré l'odeur de l'acide *chlorophénisique* (phénate trichloré G.). Ce produit, traité par l'alcool, se dissout en partie en laissant un corps cristallin qui ressemble beaucoup au *chloranile*.

La cumidine donne aussi des dérivés semblables aux amides et aux anilides. Dans une atmosphère de gaz chloroxycarbonique, elle se convertit, en s'échauffant, en une masse cristalline qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles semblables au salpêtre.

Une solution de cumidine dans le sulfide de carbone dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré. L'eau sépare du mélange, au bout d'un certain temps, un liquide oléagineux qui se prend bientôt après en une masse solide, cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles.

Ces deux produits sont évidemment les homologues de la car-

banilide et de la carbanilide sulfurée récemment obtenues par M. Laurent (1) et par M. Hofmann (2).

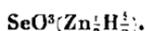
Lorsqu'on distille l'oxalate de cumidine, il passe une matière légèrement cristalline, peu soluble dans l'alcool, et qui est probablement l'homologue de l'oxanilide.

WOEHLER. — Action du zinc sur l'acide sélénieux.

Le zinc ne se comporte pas avec l'acide sélénieux comme avec l'acide sulfureux ; il se réduit du sélénium, et l'on obtient un *sélénite de zinc acide*. Ce sel s'obtient, par l'évaporation dans le vide, sous la forme de gros prismes rhomboïdaux obliques, modifiés, et de couleur jaune. Il a donné à l'analyse

Oxyde de zinc.	14,86
Anhydr. sélénieux.	76,03
Eau.	9,10,

c'est-à-dire $[Zn^2O, 4SeO^2 + 3H^2O]$, ou dans notre notation, $SeO^3(M^2)$ représentant le type sélénite :



Ce sel est inaltérable à l'air, fort soluble dans l'eau, d'une forte réaction acide. Chauffée, la solution de ce sel se trouble : il se dégage de l'anhydride sélénieux, en même temps qu'il se dépose une poudre incolore et cristalline de sélénite de Zn neutre, qui se redissout par un contact prolongé avec le liquide.

S.-G. ROSENGARTEN. — Action de l'acide nitrique sur la brucine.

M. Rosengarten publie (3) les observations suivantes sur la réaction de l'acide nitrique et de la brucine ; je les transcris textuellement pour qu'on en puisse mieux apprécier la valeur.

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 301.

(2) *Ibid.*, 1847, p. 4,

(3) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 112. Ces expériences ont été faites sous la direction de M. Liebig. Je prie le lecteur de remarquer que ce chimiste avait soutenu que mon éther nitreux était un liquide bouillant à 70°. Que devient aujourd'hui ce liquide ?

C. G.

« Pour avoir le gaz qui se développe, on traite à froid, dans une petite cornue, de la brucine fondue avec de l'acide nitrique de 1,4. Un abondant dégagement de gaz se manifeste alors et la matière s'échauffe; il apparaît des vapeurs rouges, mais seulement en petite quantité. On fait passer le gaz dans un tube long de deux pieds et rempli d'hydrate de chaux, puis dans un tube de même longueur, rempli de chlorure de calcium. Le gaz brûlait avec une flamme verte, colorait immédiatement en noir la solution de fer, et s'absorbait très-aisément par l'acide sulfurique concentré; celui-ci acquiert peu à peu une belle couleur bleue qui passe au rougeâtre par le repos.

« Si l'on ajoute quelques gouttes d'eau à l'acide, il se manifeste aussitôt un abondant développement de gaz; des vapeurs rouges apparaissent, accompagnées de l'odeur de l'acide nitreux.

« Le manque de glace fit échouer toutes les tentatives pour condenser le gaz; la température élevée de l'été de cette année fit d'ailleurs présumer cet échec.

« On analysa donc le gaz en mettant l'appareil précédent en communication avec un tube à combustion, muni, comme dans les opérations ordinaires, de tube à chlorure et d'appareil à boules, et rempli en partie de rognures, en partie d'oxyde de cuivre. On observa toutes les précautions pour éviter l'humidité.

« L'expérience fut faite avec 10 grammes de brucine :

« J'obtins 1,1615 CO² et 719 H²O.

Carbone 0,3167

Hydrogène 0,0799,

dont le rapport des équivalents est de 4 : 6,05.

« 6 grammes de brucine donnèrent 0,550 CO² et 0,3598 H²O.

Carbone. 0,1500

Hydrogène. 0,0399,

dont le rapport des équivalents est de 4 : 6,38.

« Ceci s'éloigne beaucoup des proportions de carbone et d'hydrogène contenues dans les éthers (1). De toute manière, la

(1) Ce rapport est de 4 : 5 dans l'éther nitreux. M. Laurent a obtenu

réaction ne peut être aussi simple que l'admettent Laurent et Gerhardt.

» On traite une partie du résidu par l'alcool, comme l'avait fait Gerhardt. Après la dessiccation, la couleur était d'un rouge jaunâtre et point belle.

» L'analyse a donné :

I.	0,2372 gr.	substance	—	0,4497	CO ²	et	0,1182	H ² O
II.	0,2287	—	—	0,4348	—	—	0,1132	—
III.	0,2929	—	—	—	31,565	c. c.	d'azote	à 0° et 760 ^{mm} .

» En centièmes :

	I.	II.
Carbone.	51,68	— 51,86
Hydrogène.	5,44	— 5,51
Azote.	13,58	— .
Oxygène.	29,30	— .
	<u>100,00</u>	

» Laurent fait observer qu'il est parvenu à faire cristalliser ce corps, mais il n'indique pas sa méthode ; la seule, par laquelle je sois parvenu à m'en procurer une quantité notable à l'état cristallisé, consistait dans l'emploi de l'eau fortement aiguisée par de l'acide nitrique. La cacothéline y cristallise en paillettes jaunes, qui, vues au microscope étaient d'une forme régulière.

» L'analyse a donné :

I.	0,2665 gr	substance	—	0,5040	CO ²	et	0,1131	H ² O
II	0,1930	—	—	0,3645	—	—	0,0848	—
III.	0,3405	—	—	—	35,53	c. c.	de gaz	à 0° et 760 ^{mm} .

» En centièmes :

	I.	II.	C ²¹ H ²² N ⁴ O ¹⁰ (1)
Carbone.	51,57	— 51,50	— 51,43
Hydrogène.	4,75	— 4,80	4,48
Azote.	12,69	— .	11,43
Oxygène.	30,99	— .	32,66
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

» La solution de cette substance donne un précipité floconneux par l'addition du nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que

avec le liquide condensé (Comptes rendus de l'Acad., t. XXII, p. 633), des nombres qui conduisent au rapport 4 : 5,5. C. G.

(1) C'est la formule proposée par M. Laurent.

C. G.

par les sels de mercure et de plomb ; le sel d'argent explosionne par la chaleur. J'en ai déterminé, à plusieurs reprises, l'argent à l'état de chlorure, mais sans obtenir des résultats concordants.

» Les réactions de ce corps s'accordent avec celles qui ont été indiquées par Gerhardt.

» En faisant agir du manganèse et de l'acide sulfurique sur la brucine, on obtient un produit aqueux contenant un corps qui avait une odeur particulière et réduisait le nitrate d'argent avec production d'un beau miroir ; ce corps ne s'altère point par la potasse, et n'était donc pas de l'aldéhyde. On n'y trouve pas non plus d'acide formique.

» Les expériences précédentes, sans pouvoir être considérées comme complètes, semblent néanmoins prouver que le gaz qui se développe par l'action de l'acide nitrique sur la brucine, n'est pas de l'éther nitreux pur (1), et que la formule de la cacothéline ne peut pas être celle que Laurent lui attribue, bien qu'elle s'accorde assez bien quant aux proportions du carbone et de l'hydrogène ; toutefois, ce corps exige encore de nouvelles recherches avant qu'on en puisse établir la formule. Mais dans aucun cas la réaction ne saurait se représenter par l'équation simple proposée par Laurent et Gerhardt. »

M. Liebig ajoute à cette note l'observation suivante :

» Le produit de la distillation (c'est-à-dire de l'action du manganèse et de l'acide sulfurique sur la brucine) possède entièrement l'odeur du gaz, qui se développe, dans les mêmes circonstances avec l'acide nitrique, sans compter les autres qui y sont mélangés dans ce dernier cas. Le produit distillé, obtenu

(1) Bien, on convient enfin que *ce n'est pas de l'éther nitreux pur*. Or, si ce n'est pas de l'éther nitreux pur, c'est donc de l'éther nitreux impur. Voilà une belle concession. Pour peu que M. Rosengarten opère avec un peu plus de soin, il finira, je l'espère, par obtenir de l'éther nitreux pur ; l'essentiel, dans cette réaction, c'est d'éviter le trop grand échauffement de la masse, et c'est ce qu'il n'a pas fait, car il dit expressément avoir remarqué quelques faibles vapeurs rouges.

Je conviens qu'il doive en coûter à M. Liebig, après m'avoir tant maltraité à ce propos, d'avouer enfin que je ne me suis pas trompé ; mais, ce n'est plus là une question de science, c'est une question de bonne foi sur laquelle le public ne saurait se méprendre. C. G.

avec l'acide sulfurique étendu et le manganèse, est oléagineux et incolore ; ses vapeurs ont une odeur étouffante, sont très-inflammables et brûlent avec une flamme bleue, peu lumineuse. Le chlorure de calcium paraît s'y dissoudre, sans déterminer une séparation en deux couches. » M. Liebig termine en annonçant un prochain travail sur ce produit remarquable.

W. GREGORY. — Proportions de créatine contenues dans les viandes.

Voici les proportions de créatine que M. Gregory (1) a constatées dans différentes viandes.

	Creatine en 1,000 parties.	
	Liebig.	Gregory.
Poulet.	3,2	3,21—2,9
Cœur de bœuf.	•	1,375—1,418
Morue.	•	0,935 •
Pigeon.	•	0,825 •
Cheval.	0,72	• •
Bœuf.	0,697	• •
Raie.	•	0,607 •

Suivent quelques observations sur les autres produits dont on doit la découverte à M. Liebig.

H. TURNBULL. — Nouveau procédé de tannage des cuirs.

Dans le procédé de tannage actuellement en usage, il est un obstacle chimique et mécanique à la combinaison facile du tannin avec le tissu de la peau : c'est la chaux disposée sur la trame organique pour en séparer les poils. La chaux, en effet, altère le tissu, se combine avec lui, et, par sa tendance à s'unir à l'acide tannique pendant le tannage, diminue très-notablement la réaction chimique entre l'acide et le cuir.

Le sucre jouit de la propriété de rendre la chaux soluble. M. Turnbull (2) utilise cette propriété en plongeant le cuir imbibé de chaux dans une solution de sucre concentrée avant de le soumettre à l'action du tannin. Lorsque le cuir est ainsi privé

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 102.

(2) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XXI, p. 74.

de la présence de la chaux, on le place en contact avec le liquide du tannin qu'on fait passer par endosmose et exosmose à travers la trame du tissu. Pour empêcher la formation de l'acide gallique qui dissout la gélatine et altère les qualités du cuir, il suffit d'empêcher le contact du liquide tannant avec l'air atmosphérique.

M. Turnbull affirme que l'économie obtenue par ce procédé est immense.

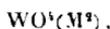
TH. KERNDT. — sur les combinaisons naturelles du tungstène.

Wolfram. — Bien que la cristallisation de ce minéral ait souvent été étudiée, les minéralogistes ne sont pas encore d'accord sur le système auquel il faut le rapporter. M. Kerndt (1) en a fait de nouvelles mesures; elles le conduisent à le classer dans le système du prisme rhomboïdal droit.

L'analyse d'un grand nombre d'échantillons de wolfram a donné les résultats suivants :

	De Zinnwald.		D'Ehrenfriedersdorf.	De Nertschinsk.
Anhydride tungstique.	76,3	75,6	75,88	76,64
Oxyde ferreux.	9,6	9,6	19,16	19,55
Oxyde manganoux.	14,2	1,8	4,96	4,81
De Neubeschert-Glück près de Freiberg.	De Montevideo.	De Huntington.	De Trumbull, Connecticut.	De Chanteloupe.
75,84	76,02	75,47	75,77	75,83
9,20	19,20	9,53	9,73	19,33
14,56	4,75	14,26	14,50	4,84
Du Maeseberg près Neudorf dans le Harz.	De Harzgerode.	De Golophins Ball, Cumberland.	De Schlaggenwalde.	D'Altenberg.
75,80	75,90	75,92	75,68	75,44
9,78	19,25	19,35	9,56	9,64
14,41	4,80	4,73	14,30	14,90

On voit, d'après ces analyses que tous les wolframs appartiennent à deux variétés, dont l'une renferme $[2(\text{Fe}^2\text{O}, \text{WO}^3) + 3(\text{Mn}^2\text{O}, \text{WO}^3)]$, et l'autre $[4(\text{Fe}^2\text{O}, \text{WO}^3) + (\text{Mn}^2\text{O}, \text{WO}^3)]$, ou, dans la notation unitaire, en adoptant la formule



(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 81.

pour le type tungstate (1) :

1^{re} variété : $WO^3 (Fe^{\frac{1}{2}}Mn^{\frac{1}{2}})$

2^e variété : $WO^3 (Fe^{\frac{2}{3}}Mn^{\frac{1}{3}})$

La densité de la première variété est le plus souvent comprise entre 7,22 et 7,27. Celle de la seconde s'élève ordinairement à 7,50 ou 7,54; leur poussière est aussi bien plus foncée que celle de la variété précédente.

Plomb tungstaté. — L'analyse de ce minéral a donné à M. Kerndt :

Anhyd. tungstique	51,736
Oxyde de plomb.	45,993
Chaux.	1,395
Oxyde ferreux et manganoux. . .	0,471
	99,595

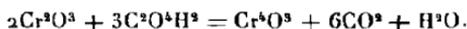
Ces résultats s'accordent avec les rapports $[Pb^2O, WO^3]$, ou $WO^3(Pb^2)$.

Ils sont en harmonie avec ceux déjà obtenus par Lampadius.

Le plomb tungstaté cristallise en octaèdres à base carrée. Levy indique, pour l'angle à la base de cet octaèdre, $131^{\circ} 30'$. La moyenne de vingt observations a donné à M. Kerndt, $131^{\circ} 24' 46''$. Il y a en outre, un second octaèdre plus obtus dont les faces font avec le plan de la base un angle de $132^{\circ} 4'$.

II. VOHL. — Dosage du chrome.

L'auteur (2) propose de doser le chrome en mettant à profit la réaction que présentent l'acide oxalique et l'acide chromique lorsqu'ils se trouvent ensemble. Cette réaction a pour effet, comme on sait, de produire de l'oxyde de chrome en dégageant du gaz CO^2 , d'après l'équation :



On détermine la quantité de gaz carbonique dans l'appareil de MM. Will et Fresenius pour l'essai des manganèses.

Lorsque le produit à analyser ne renferme que des chromates,

(1) Voir le travail de M. Laurent sur les tungstates. Cahier de janvier de ces comptes rendus 1848. — Voir aussi l'analyse du wolfram par M. Rammelsberg. Ces comptes rendus, 1847, p. 24.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 398

ce procédé ne présente aucune difficulté. Si le chrome se trouve à l'état de sel chromique, il faut d'abord le faire passer à l'état de chromate.

C. KERSTEN.—Composition de l'aventurine artificielle.

M. Kersten (1) a analysé l'aventurine de la verrerie de Bigaglia à Venise. 100 parties ont donné :

67,3	silice
9,0	chaux
3,4	oxyde ferreux
2,3	oxyde d'étain
1,0	oxyde de plomb
4,0	cuivre métallique
5,0	soude
5,3	potasse
<hr/>	
99,3	

Ces résultats sont sensiblement les mêmes que ceux déjà obtenus par M. Péligré (2).

PAGENSTECHEK.—Manière de découvrir la soude dans la potasse.

M. Pagenstecher (3) indique le procédé suivant pour découvrir la soude dans la potasse.

Dans la potasse non falsifiée, on ne trouve ordinairement comme impuretés que du sulfate de potasse et du chlorure de potassium. Une solution saturée de sulfate de potasse peut, comme beaucoup d'autres sels, dissoudre une grande quantité de sulfate de soude. C'est cette propriété que M. Pagenstecher utilise pour découvrir la soude.

On délaye dans l'eau un poids déterminé de la potasse, soit une demi-once, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide; on évapore à siccité, on calcine le résidu et on le pèse. On le verse dans un cylindre gradué et on le délaye dans 6 fois son poids d'une solution concentrée de sulfate de

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 138.

(2) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXII, p. 547.

(3) *Mittheil. der naturforsch. Gesellsch. in Bern.* n° 66. — *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 134.

potasse; on agite, on décante avec une pipette, et l'on met le résidu en contact avec une nouvelle quantité, égale à la première, de sulfate de potasse. Au bout de quelque temps on jette le résidu sur un filtre pesé, on couvre l'entonnoir pendant la filtration, et quand tout le liquide s'est égoutté, on pèse le filtre d'abord humide, puis après l'avoir séché à 100°. La différence représente l'eau évaporée de la solution de sulfate de potasse, dont la concentration était connue. On apprend ainsi la quantité de sel qui avait été dissoute dans l'eau évaporée; on déduit cette quantité du poids du résidu salin. Si la potasse est exempte de soude, le poids du résidu de sulfate ainsi obtenu doit être le même que le poids du premier résidu. Si la potasse contient de la soude, celle-ci a été enlevée à l'état de sulfate, et il y a donc une perte sur le poids du premier résidu. Cette perte fait connaître le poids du carbonate de soude contenue dans la potasse. Si on représente cette perte par p et le poids du carbonate par p' , on a, d'après les équivalents du sulfate et du carbonate de Na:

$$887,2 : 662,2 :: p : p'.$$

Il faut remarquer, toutefois, qu'on emploie pour la falsification de la potasse une soude contenant environ 20 pour 100 de sulfate de Na. Avant de procéder aux pesées indiquées, on fait donc bien d'essayer la densité du sulfate de K, après la filtration; si cette densité est la même que la densité de la solution primitive, celle-ci n'a rien dissous; la densité se trouve au contraire augmentée, si cette solution s'est chargée de sulfate de Na.

SCHUNCK.—Sur les matières colorantes de la garance.

Une note de M. Schunck (1) renferme quelques indications sur les matières colorantes de la garance. L'auteur est d'accord avec Runge pour admettre dans cette racine plusieurs principes distincts. Il pense aussi que l'alizarine y préexiste toute formée, et n'est point le produit de l'action de la chaleur; on peut, en effet, l'en extraire par l'eau froide. La note de M. Schunck ne renferme pas de données analytiques.

(1) *Philos. magaz.*, juillet 1846. — *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 13.

H. ROSE. — Sur la composition de l'ytthro-tantalite.

Jusqu'ici l'acide tantalique proprement dit n'avait été obtenu qu'avec les tantalites de Finlande ; en effet, les colombites de Bodenmais, de l'Amérique du Nord et des monts Ilmen, ainsi que la samarskite (ou uranotantale) de cette dernière localité, ne renferment que du niobate ou des mélanges de niobate et de pélopaté, avec plus ou moins de tungstate. Mais ces minéraux ne renferment pas de tantalate.

M. H. Rose (1) a constaté que les yttrotantalites d'Ytterby se composent aussi de tantalate ; l'acide qu'on en extrait se comporte, au chalumeau et avec les réactifs, comme celui des tantalites de Finlande.

D'ailleurs, une nouvelle analyse de ce minéral, faite par M. de Peretz, a donné les mêmes résultats que l'ancienne analyse de M. Berzélius.

H. ROSE. — Remarques sur la samarskite.

Nous avons rendu compte, l'année dernière (2), d'un mémoire de M. Henri Rose sur l'identité de l'ytthro-ilménite et de l'uranotantale ou samarskite. Un point semblait encore établir une différence entre ces deux minéraux, c'est la densité qui n'était que de 5,398 à 5,450 pour l'ytthro-ilménite, tandis que celle de la samarskite était de 5,617 à 5,717. Ces différences, suivant M. Rose (3), sont dues à une propriété remarquable que possède ce minéral. Lorsqu'on le chauffe, il présente un phénomène d'incandescence, comme celui qu'on observe dans la gadolinite, l'orthite, la tschewkinite, etc. ; de même que ces minéraux, la samarskite, après que s'est manifesté ce phénomène lumineux, se trouve avoir perdu la propriété d'être attaquée

(1) *Supplém. à la Bibl. univ. de Genève*, janvier 1848, p. 325. — *Comptes rendus de l'Acad. de Berlin*, juillet 1847, p. 224.

(2) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 321.

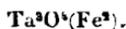
(3) *Comptes rendus de l'Acad. de Berlin*, août 1847. — *Suppl. à la Bibl. univ. de Genève*, janvier 1848, p. 326.

par l'acide hydrochlorique. Mais, tandis que tous ces minéraux subissent, dans cette circonstance, une augmentation notable de densité, la samarskite, au contraire, présente, après l'incandescence, une diminution très-sensible. Ainsi, des échantillons dont la densité était de 5,617, ont donné, après l'opération, de 5,37 à 5,485. Des échantillons envoyés par M. Hermann lui-même, sous le nom d'yttré-ilménite, se sont comportés de la même manière. On peut conclure de là que les nombres indiqués par M. Hermann étaient exacts, mais qu'ils se rapportaient au minéral calciné.

A. DAMOUR. — Sur la découverte du tantalite dans les environs de Limoges.

Cette espèce minérale, dont le gisement s'est jusqu'ici trouvé restreint à un petit nombre de localités, a été rencontrée près de Chanteloub. Elle forme un noyau amorphe engagé dans un feldspath blanc jaunâtre. Elle est d'un noir bleuâtre terne à la surface, d'un noir luisant et lisse dans la cassure fraîche; sa poussière est noire, tirant sur le gris. Elle raye le verre. Sa densité est égale à 7,651. Elle est infusible au chalumeau; chauffée sur le charbon avec du tartrate de potasse, elle donne des globules d'étain. Les acides ne l'attaquent pas.

M. Damour (1) y a trouvé: anh. tantalique 82,98; oxyde d'étain 1,21; oxyde ferreux 14,62; oxyde manganoux, traces; silice 0,42. Ces nombres s'accordent avec les rapports $[2\text{Fe}^2\text{O} + 3\text{Ta}^2\text{O}^2]$, ou bien



C. MARIIGNAC. — Notices minéralogiques.

Liebénérite. — Ce nom a été donné à un minéral d'un gris verdâtre, cristallisé en prismes hexaèdres, qui se trouve disséminé dans un porphyre feldspathique rouge au Monte Viesena, près de Forno, dans le val de Flems (vallée de Fassa).

M. Marignac (2) a soumis ce minéral à l'analyse, et en a déter-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XXXV, p. 673.

(2) *Supplém. à la Bibliot. univers. de Genève*, janvier 1848, p. 293.

miné les caractères minéralogiques. D 2,814 à 18° C. Dureté comprise entre celle de la chaux carbonatée et celle de la chaux fluatée. Voici sa composition :

	1	2	3	Moyenne.	Oxygène.	Rapports.
Silice.	45,03	44,19	44,76	44,66	23,21	— 8,1
Alumine	36,42	36,77	36,54	36,51	17,09	— 6,0
Ox. ferreux. . .	1,70	1,71	1,83	1,73	0,59	} 2,85 — 1
Magnésie. . . .	1,54	1,59	1,27	1,40	1,54	
Potasse.	»	9,79	10,00	9,90	1,68	
Soude.	»	1,00	0,84	0,92	0,24	} — 1,57
Eau et ac. carb.	»	5,15	4,96	4,49		
		100	100	100,19		

L'auteur représente ces résultats par les rapports $[3R^2O + Si^3O^3 + 6(Al^4O^3, Si^3O^3) + 5H^2O]$ qu'on peut traduire par



en faisant une légère correction sur l'eau.

Diaspore cristallisé du Saint-Gothard. — M. Marignac a trouvé ce minéral accompagnant le corindon rose dans la dolomie granulaire de Campo-Longo ; il s'y présentait en petits cristaux incolores ou légèrement jaunâtres, striés longitudinalement, ce qui leur donnait quelque ressemblance avec les cristaux de topaze. L'auteur a pu mesurer les angles de ce minéral, et en reconnaître l'identité avec le diaspore de Schemnitz.

Tourmaline, forme nouvelle. — Les cristaux de tourmaline dont M. Marignac a décrit les formes, ont été observés sur un échantillon provenant probablement du Dauphiné, et portant des cristaux de quartz et d'apatase. Ils offraient de petits prismes à douze pans striés longitudinalement, parfaitement hyalins et incolores, rayant facilement le verre, mais non le quartz, et inaltérables au chalumeau. Un seul sommet était visible, l'autre étant engagé dans la gangue ; ce sommet présentait au moins trois systèmes de facettes dont aucune ne correspondait aux modifications qui ont déjà été décrites dans la tourmaline, bien qu'ils dérivent par des lois simples du rhomboèdre primitif de cette substance.

Mica. — Les cristaux de mica se prêtent si rarement à des mesures exactes, que la plus grande incertitude règne sur les formes cristallines de ce minéral. M. Marignac a pu mesurer avec précision deux variétés de mica : l'une était un mica

rhomboédrique à un axe, du Vésuve; l'autre était en prismes rhomboïdaux obliques, à deux axes, et provenait de la vallée de Binnen en Valais. Je renvoie pour les mesures à l'original.

Pléonaste métamorphosé de Monzoni.—On trouve à Monzoni, dans la vallée de Fassa (Tyrol), des cristaux octaédriques, quelquefois assez volumineux, d'une substance blanche, et un peu terreuse, que l'on rapporte habituellement à la stéatite, bien qu'elle n'en ait pas l'onctuosité. On considère ces cristaux comme provenant d'une métamorphose qu'auraient subie des cristaux de pléonaste, dont on trouve effectivement des échantillons non altérés dans la même localité.

Il résulte des analyses de M. Marignac que cette substance est loin d'avoir une composition constante, de sorte que l'analyse ne saurait faire connaître à quelle cause en est due l'origine.

LASSAIGNE. — Calcul urétral d'un bœuf.

Ce calcul contenait (1) : carbonate de chaux 87,8; carbonate de magnésie 1,5; sous-phosphate de chaux, traces; mucus, eau et principes urinaires indéterminés 10,7.

CAHOURS. — Action du brome sur les citrates et sur les sels alcalins congénères.

Nous avons déjà fait connaître (2) les résultats de ce travail, d'après une communication adressée par M. Cahours à l'Académie des sciences. Ce chimiste a publié depuis (3) les preuves analytiques sur lesquelles il fonde ses assertions.

Le mémoire de M. Cahours contient plusieurs autres faits intéressants qui n'avaient pas été mentionnés dans sa première communication.

M. Cahours confirme la formation de l'acétone par la distillation sèche de l'acide citrique, formation qui avait déjà

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XIX, p. 383.

(2) *Comptes rendus des trav. de Chimie*, 1846, p. 58.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 484.

été observée par M. Crasso. Lorsqu'on ajoute un peu de potasse caustique à l'acétone et qu'on y verse du brome en excès, il se précipite du *bromoforme* (formène tribromé G.).

Lorsqu'on fait tomber du brome goutte à goutte dans un ballon contenant une dissolution concentrée d'*itaconate* ou de *citraconate* de K, on observe une assez forte élévation de température; il se dégage en même temps un grand nombre de bulles gazeuses, colorées par de la vapeur de brome. Soit qu'on opère avec l'*itaconate* ou le *citraconate*, les produits de la réaction sont identiques (1). Suivant que le sel employé est neutre ou qu'il contient un excès d'alcali, les produits obtenus sont différents; on en compte trois: un acide liquide, deux acides solides et une huile neutre.

L'acide liquide que M. Cahours appelle acide *bromotriconique* est d'une couleur légèrement ambrée et d'une odeur particulière, assez faible à la température ordinaire, mais irritante à chaud. Sa pesanteur spécifique est beaucoup plus considérable que celle de l'eau; sa saveur est piquante. L'eau le dissout en petite quantité; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Soumis à la distillation, cet acide s'altère en partie, dégage des vapeurs de BrH, et laisse un résidu charbonneux. Il reste quelquefois liquide pendant des mois entiers; il arrive aussi, quoique les circonstances soient identiques, qu'il se forme des cristaux dans l'intérieur du liquide, et bientôt celui-ci se prend en masse.

L'acide nitrique de concentration moyenne l'attaque à peine, à l'aide de l'ébullition, il se dégage quelques vapeurs rutilantes. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur; l'eau ajoutée à la liqueur acide précipite une portion de la matière huileuse.

La potasse en dissolution concentrée s'échauffe fortement lorsqu'on la met en contact avec la matière huileuse; il se dégage une odeur toute particulière. Un acide versé dans la dissolution alcaline, même concentrée, ne précipite plus d'huile.

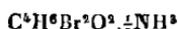
L'acide huileux a donné à l'analyse: carbone, 19,40—19,54;

(1) Ceci confirme mon opinion (*Précis*, t. I, p. 558) que les *itaconates* et les *citraconates* sont identiques.

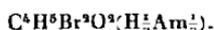
hydrogène, 2,22—2,43; brome, 65,38—64,91. Ces résultats s'accordent avec les rapports



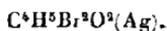
M. Cahours a ensuite préparé le *sel ammonique*. Celui-ci se présente sous la forme d'écaillés d'un blanc légèrement jaunâtre, un peu grasses au toucher. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise fort bien par l'évaporation spontanée. L'analyse du sel séché dans le vide a donné : carbone, 18,94; hydrogène, 3,26; brome, 63,18; azote, 2,88. Ces nombres vont assez bien avec les rapports,



ou bien $NH^3=Am$, et l'acide étant représenté par $C^4H^6Br^2O^2(H)$:



Lorsqu'on verse dans une solution aqueuse de ce sel du nitrate d'argent, il se forme un dépôt caillébotté qui se dissout assez sensiblement dans l'eau froide. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps à lui-même, il se réunit en une masse poisseuse. Séché rapidement dans le vide, il se présente sous la forme d'une poussière blanche. Il contenait 30,77 p. c. d'argent, soit



M. Cahours a aussi préparé l'*ether* du nouvel acide. Cet éther est liquide, sensiblement incolore, plus pesant que l'eau, dans laquelle il se dissout en petite quantité. Il se décompose en partie par la distillation, et renferme



La composition de l'acide bromotriconique correspond à celle d'un acide butyrique dibromé. M. Cahours a essayé, sans succès, de le reproduire en faisant agir du brome, soit sur l'acide butyrique libre, soit sur le butyrate de K.

On a vu plus haut que l'acide bromotriconique se change quelquefois spontanément en une matière cristallisée. Celle-ci s'obtient aussi souvent en traitant le citraconate de K par le brome, ajoutant à l'huile brute de la potasse, afin de séparer la matière acide de l'huile neutre, et décomposant le sel de K par l'acide nitrique affaibli. Il se précipite alors des flocons cristal-

lins, qu'on jette sur le filtre et qu'on lave avec la moindre quantité possible d'eau froide, car ils s'y dissolvent assez facilement.

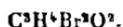
Cette matière cristallise dans l'éther en longues aiguilles incolores et soyeuses. Soumise à une distillation ménagée, elle se volatilise presque tout entière, et ne laisse qu'un faible résidu charbonneux.

Elle fournit, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables.

Chauffée avec une dissolution concentrée de potasse, elle laisse dégager une odeur semblable à celle qu'on observe quand on traite de la même manière l'acide liquide. Un acide versé dans la solution alcaline, même concentrée, ne laisse rien déposer.

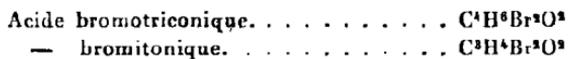
Soumis à l'analyse, les cristaux ont donné les mêmes nombres que l'acide liquide (carbone, 19,35 — 19,50; hydrogène, 2,34 — 2,44; brome, 65,24 — 64,75). Ils sont donc un isomère de l'acide liquide.

Si l'on emploie du citraconate de K contenant un excès d'alcali, au lieu de prendre le sel neutre, on obtient un produit différent du précédent, savoir, un acide cristallisable contenant: carbone, 15,38 — 15,82; hydrogène, 1,88, — 2,11; brome, 68,53 — 69,29; ou bien



Cet acide cristallise dans l'alcool et dans l'éther en longs prismes; l'eau froide le dissout assez bien, et l'eau bouillante le dépose par refroidissement sous la forme d'aiguilles minces et soyeuses; soumis à l'action d'une chaleur ménagée, il se volatilise presque en entier sans éprouver d'altération. Les acides nitrique et sulfurique, la potasse et la soude caustique se comportent avec lui comme avec l'acide précédent.

M. Cahours lui donne le nom d'*acide bromitronique*. C'est évidemment un homologue de l'acide précédent :



Différence CH^2 .

Outre les acides précédents, on obtient en petite quantité une *huile neutre* douce d'une odeur aromatique. Elle est complé-

ment insoluble dans l'eau pure et dans les dissolutions alcalines; l'alcool et l'éther la dissolvent en toute proportion; elle n'est pas volatile sans décomposition. L'analyse a donné: carbone 11,41—11, 81; hydrog. 1,12—1,20; brome 82,93—83,54. Ces nombres se rapprochent de la formule



qui est celle de l'acétone tribromée.

BOUSSINGAULT. — Expériences agronomiques.

M. Boussingault communique (1) la suite de ses recherches entreprises dans le but de déterminer l'influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail. Nous avons déjà mentionné la première partie de ces recherches (2).

BOUSSINGAULT. — Préparation du phosphate ammoniac-magnésien au moyen de l'urine.

M. Stenhouse a fait connaître, il y a quelque temps, un procédé qui permet d'utiliser dans l'agriculture l'acide phosphorique des phosphates alcalins qui se trouvent dans l'urine de l'homme. Il suffit, en effet, d'ajouter à ce liquide un lait de chaux qui détermine la formation d'un précipité de phosphate calcaire.

M. Boussingault (3) a pensé qu'il était possible, par le concours d'un sel de magnésie, de recueillir à la fois l'acide phosphorique et une partie de l'ammoniaque qui se développe pendant la putréfaction de l'urine. A cet effet, il ajoute à l'urine fraîche du chlorhydrate de magnésie; le dépôt de phosphate ammoniac-magnésien augmente peu à peu à mesure que l'urine se putréfie; l'urine lui a ainsi fourni jusqu'à 7 p. 100 de phosphate double.

Ce procédé pourrait être pratiqué avantageusement dans les établissements où l'on peut réunir une grande quantité d'urine, et fournirait un engrais à la fois très-efficace et d'un transport facile.

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XX, 113.—*Ibid.*, t. XXII, p. 116.

(2) *Comptes rendus des trav. de Chim.*, 1847, p. 84.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XX, p. 117

PELOUZE. — Dosage des nitrates.

M. Pelouze (1) a publié un mémoire sur un nouveau dosage des nitrates, et particulièrement du salpêtre. Sa méthode est basée sur la propriété que possède le permanganate de K de ramener au minimum toute solution de sel ferrique. Il dissout, à l'abri de l'air, du fer pur (des fils de clavecin) dans l'acide hydrochlorique, et ajoute ensuite le nitrate à essayer; celui-ci fait passer le sel ferreux à l'état de sel ferrique, et, à l'aide d'une solution titrée de permanganate, on détermine ensuite la proportion du sel ferrique ainsi réduit. La quantité du sel ferrique donne par le calcul la quantité du nitrate.

PLESSY, FORDOS et GÉLIS, JACQUELAIN. — Acides du soufre.

J'ai fait connaître, dans les Comptes rendus de l'année dernière, p. 220, les résultats de M. Plessy sur de nouveaux acides oxygénés du soufre. Les détails de ces recherches ont été publiés depuis dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XX, p. 162. S'il m'est permis d'énoncer mon opinion relativement à ces nouveaux corps, je dirai que je ne suis pas très-convaincu de l'exactitude des formules que leur assigne ce chimiste. S'il m'était prouvé que les sels de baryte décrits par lui fussent des sels purs de tout mélange et donnassent, par double décomposition, des sels d'argent, de potasse, de plomb, etc., appartenant au même genre salin, je n'hésiterais pas un instant à me ranger à son opinion.

Mes doutes me paraissent d'autant plus fondés, que MM. Fordos et Gélis, dans un mémoire récent (2), déclarent erronées la plupart des déductions de M. Plessy.

Suivant ces deux chimistes, on obtient les mêmes produits en faisant agir l'acide sulfureux aqueux, soit sur le protochlorure S^2Cl^2 , soit sur le perchlorure de soufre SCl^2 , seulement la réaction est plus nette avec ce dernier. A un instant donné on trouve

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.* t. XX, p. 129.

(2) *Ibid.*, t. XXII, p. 68.

dans le liquide de l'*acide pentathionique*, celui-là même que M. Wackenroder (1) a déjà obtenu dans d'autres circonstances, et dont M. Lenoir (2) a récemment analysé le sel de Ba ; mais cet instant est de courte durée ; à peine l'*acide pentathionique* est-il formé qu'il se décompose, et donne alors des produits secondaires, c'est-à-dire du soufre, de l'*acide sulfurique*, et les deux autres *acides oxygénés du soufre* découverts par M. Langlois et par MM. Fordos et Gélis (*acides sulphyposulfurique et bisulphyposulfurique*).

Quoi qu'il en soit, on ne comprend pas bien la réaction, si l'*acide pentathionique* est l'*unique produit sulfuré*.

MM. Fordos et Gélis proposent aussi, à cette occasion, une nouvelle nomenclature qui me paraît devoir être adoptée. Ils appellent :

Acide dithionique	$S^2O^6(H^2)$,	l' <i>acide hyposulfurique</i> de MM. Gay-Lussac et Welter.
— trithionique	$S^3O^6(H^3)$,	l' <i>acide sulphyposulfurique</i> de M. Langlois.
— tétrathionique	$S^4O^6(H^4)$,	l' <i>acide bisulphyposulfurique</i> découvert en 1842 par MM. F et G.
— pentathionique	$S^5O^6(H^5)$,	l' <i>acide identique</i> avec celui de M. Wackenroder.

Dans une autre note (3) MM. Fordos et Gélis proposent l'emploi de l'*acide hypochloreux* dans l'analyse des combinaisons oxygénées du soufre. L'opération, telle qu'ils la pratiquent, a une extrême ressemblance avec un essai chlorométrique, seulement le résultat est obtenu directement. Ils remplacent la dissolution arsénieuse normale par la dissolution d'un poids connu du corps à analyser, et ils versent dans cette liqueur, au moyen de la burette alcalimétrique, la dissolution d'un hypochlorite alcalin, dont le titre a été préalablement déterminé. Tous les *acides oxygénés du soufre*, l'*acide hyposulfurique* excepté, passent, par les hypochlorites, à l'état d'*acide sulfurique* ; l'*acide hyposulfurique* est le seul *acide du soufre* que les hypochlorites n'attaquent point à froid.

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1847, p. 178.

(2) *Ibid.*, p. 326.

(3) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXII, p. 60.

M. Jacquelain (1) annonce aussi un travail sur les acides oxygénés du soufre.

E. SCHUNCK. — Produits de décomposition de l'acide chrysammiqne.

Suivant les nouvelles expériences de M. Schunck (2), l'acide chrysolépique est identique avec l'acide nitro-picrique, ainsi que plusieurs chimistes l'avaient déjà affirmé.

L'acide aloérésinique précédemment décrit par le même chimiste, est le produit de l'action de la potasse sur l'acide chrysammiqne, et ne s'obtient pas directement avec l'aloès et l'acide nitrique, ainsi que M. Schunck l'avait d'abord cru.

L'acide aloétiqne, traité par l'acide nitrique concentré, se convertit entièrement en acide chrysammiqne; il se dégage alors de la vapeur nitreuse, et il ne se produit que de l'acide oxalique et de l'acide nitro-picrique. D'un autre côté, l'acide chrysammiqne résiste sans s'altérer, à l'action de l'acide nitrique fumant.

L'analyse de l'acide aloétiqne a donné : carbone 40,75; hydrog. 1,73; azote, déterminé d'après la méthode qualitative, $\text{CO}^2 : \text{N} :: 8,3 : 1$. M. Schunck en déduit les rapports $[\text{C}^{16}\text{H}^8\text{N}^4\text{O}^{13}]$, qui ne me paraissent pas exacts.

Quand on fait bouillir l'acide chrysammiqne avec de l'ammoniaque aqueuse, il se dissout en produisant un liquide d'un pourpre foncé, qui dépose, par le refroidissement, des aiguilles d'un brun rougeâtre par transparence, et d'un vert à reflet métallique par réflexion. M. Schunck y a trouvé : carbone 37,61 — 37,88; hydrog. 2,35 — 2,21; azote 19,72 — 19,87.

Ce produit est évidemment identique avec la chrysammiqne de M. Mulder (3).

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique ou hydrochlorique étendu à la solution bouillante de la chrysammiqne, il s'y dépose des aiguilles qui sont, après la dessiccation, d'un vert olive foncé.

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXI, p. 110.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 234.

(3) Ces comptes rendus, 1848, cahier de janvier.

Elles renferment : carbone 38,65—38,77 ; hydrog. 1,85—1,92 ; azote 18,24 — 18,29.

Ce corps constitue un acide amidé. M. Schunck pense que les deux formules $C^{16}H^8N^6O^{11}$ et $C^{15}H^8M^6O^{12}$ s'accordent assez bien toutes deux avec l'expérience, pour qu'aucune d'elles ne mérite jusqu'à présent la préférence ; cependant, si l'on considère les dernières analyses faites par M. Mulder sur l'acide chrysamnique, il est évident que la formule C^{15} n'est point admissible.

M. Schunck a préparé le sel de Ba de cet acide amidé en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque et ajoutant du chlorure de Ba. On obtient ainsi un précipité rouge et cristallin. Celui-ci a donné à l'analyse : 29,93 carbone, 1,77 hydrogène et 25,11 pour 100 de sulfate de Ba.

Les acides concentrés et bouillants, notamment l'acide nitrique et l'acide sulfurique, transforment de nouveau l'acide amidé en acide chrysamnique (1).

Les sels de cet acide amidé détonent par la chaleur comme les chrysammates : ils ont presque le même aspect que ces derniers, mais on les reconnaît aisément en ce qu'ils dégagent par la potasse une odeur d'ammoniaque. On les obtient par double décomposition.

Si l'on ajoute du chlorure de Ba à une solution aqueuse de chrysammidé, il ne se produit aucun précipité à froid, mais par l'ébullition il se sépare une poudre cristalline d'un rouge foncé qui consiste en amido-chrysammate de Ba. La solution renferme en même temps du sel ammoniac. Mais la précipitation de l'amido-chrysammate de Ba est instantanée, si l'on ajoute de l'ammoniaque au mélange de chrysammidé et de chlorure de Ba (2).

Quand on fait bouillir l'acide chrysamnique avec un excès de potasse caustique, il se dissout et produit une solution brune, qui donne, par l'addition des acides, un précipité brun. Ce pré-

(1) Le nom de cet acide est évidemment mal choisi ; il faudrait le remplacer par celui d'*acide chrysique*, et réserver le nom d'*acide chrysamnique* pour l'acide amidé
C. G.

(2) L'analyse de la chrysammidé, préparée par voie humide, a donné à M. Mulder sensiblement les nombres obtenus par M. Schunck à l'analyse de son acide amidé. Ces deux corps me paraissent, en effet, identiques.
C. G.

cipité est soluble dans l'eau pure. M. Schunck dit que ce corps est identique avec son *acide aloérésinique*.

Si l'on fait bouillir l'acide chrysammique avec la potasse, et qu'on y ajoute ensuite du chlorure de Ba, on obtient un sel de Ba, renfermant : carbone 28,03 ; hydrog. 1,82 ; baryte 30,80 ; ces nombres s'expriment par les rapports $[C^{12}H^8N^1O^9, Ba^2O]$, ou bien



$X = NO^2$.

En prenant pour base la formule, appliquée à l'acide chrysammique par M. Mulder, on a :



D'où l'on voit que 1 éq. de carbone de l'acide chrysammique a dû rester fixé sur la potasse à l'état de carbonate. M. Schunck se base, pour interpréter la réaction, sur une formule qui est évidemment inexacte.

Il est aussi à remarquer que la formule $C^6H^8X^9O$ fait de l'acide aloérésinique un isomère de l'acide nitro-phénésique (phénate binitré G.) de M. Laurent.

Si l'on introduit l'acide chrysammique dans une solution bouillante de sulfure de K, contenant un excès de potasse caustique, il se dissout avec une belle couleur bleue, et, par le refroidissement de la solution, il se sépare de belles aiguilles, bleues par transparence, et d'un rouge métallique par réflexion. M. Schunck donne à ce nouveau corps le nom d'*hydrochrysamide*. Pour le purifier, on le dissout dans la potasse bouillante, qui le dépose à l'état cristallisé.

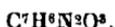
Ce corps ne renferme pas de potasse. Chauffé dans un petit tube, il donne des vapeurs violettes qui se condensent sur les parties froides sous forme de cristaux ; toutefois la plus grande partie de la matière se décompose en dégageant de l'ammoniaque et en laissant beaucoup de charbon. Il est insoluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant, auquel il communique une légère couleur bleue. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur brune, et l'eau l'en sépare de nouveau sous la forme de flocons bleus.

L'acide nitrique bouillant le décompose. Le chlore, sous l'influence de l'eau, se comporte de même.

L'hydrochrysamme se dissout dans la potasse et dans les carbonates alcalins; la solution possède la même couleur que l'acide sulfindigotique et les sulfindigotates; les acides l'en précipitent de nouveau en flocons bleus.

Il ne renferme pas de soufre. On peut aussi l'obtenir en mettant l'acide chrysamique dans une solution bouillante de chlorure stanneux: la solution devient alors bleue, et si l'on enlève l'excédant d'acide, et qu'on fasse dissoudre le résidu dans la potasse bouillante, l'hydrochrysamme y cristallise par le refroidissement. Mais il est alors difficile de l'avoir entièrement exempt d'oxyde d'étain.

L'analyse de l'hydrochrysamme a donné à M. Schunck les résultats suivants: carbone 50,77—50,51; hydrogène 3,48—3,57; azote (méth. qualit.) 15,36—15,28. Ces résultats s'accordent avec les rapports



S. MUSPRATT. — Action de l'acide nitrique sur les éthers sulfocyanhydriques.

M. Sheridan Muspratt (1) a étudié l'action de l'acide nitrique sur les éthers sulfocyanhydriques de l'alcool et de l'esprit de bois.

L'acide nitrique attaque vivement l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool; il se développe des vapeurs rutilantes, du deutoxyde d'azote et du gaz carbonique; il se produit en même temps de l'acide sulfurique dont la quantité dépend de la concentration de l'acide nitrique employé. Si l'on prend de l'acide nitrique assez étendu et qu'on distille doucement, on ne trouve dans le liquide que des traces d'acide sulfurique. On cohoba le produit à plusieurs reprises. Après cinq ou six distillations, on évapora le résidu au bain-marie, jusqu'à expulsion de tout acide nitrique. Il resta ainsi un liquide, dense comme l'acide sulfurique et d'une odeur alliagée désagréable. On l'étendit

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 251.

d'eau et on le satura par du carbonate de Ba. Le liquide filtré fournit par l'évaporation de gros cristaux d'un sel auquel M. Muspratt donne le nom d'*éthyl-hyposulfate* de Ba. Les cristaux furent dissous dans l'eau, précipités par l'alcool absolu, et soumis à une nouvelle cristallisation.

On peut aisément convertir en acide ce sel de Ba, en en précipitant la solution aqueuse par un excès d'acide sulfurique, mettant la partie filtrée en digestion avec du carbonate de Pb, filtrant de nouveau, et décomposant par SH². Le liquide filtré, évaporé au bain-marie, fournit l'acide à l'état de pureté.

L'acide, fondu avec de l'hydrate de K, dégage beaucoup d'acide sulfureux par l'addition de l'acide sulfurique ou hydrochlorique. Il supporte une haute température avant de se décomposer; mais plus tard, il développe d'abord des vapeurs d'acide sulfurique, et vers la fin de l'acide sulfureux. Il possède une saveur acide fort désagréable; les sels solubles présentent la même saveur. L'acide se mélange à l'eau et à l'alcool en toutes proportions.

Le sel de baryum est si soluble qu'on ne l'obtient cristallisé en beaux prismes rhomboïdaux que par l'évaporation lente de sa solution concentrée. Il est aussi fort soluble dans l'esprit-de-vin et dans l'éther, mais il est insoluble dans l'alcool absolu qui le précipite de sa solution aqueuse et concentrée en belles aiguilles soyeuses. A 100° il perd toute son eau de cristallisation. Les cristaux desséchés, fondus avec du potassium, ne donnent aucune trace de combinaison azotée.

L'analyse du sel séché à 100° a donné: carbone 13,76—13,16; hydrogène 3,21 — 3,05; soufre 17,99 — 17,56; baryte 42,69 — 43,26. Ces résultats s'accordent parfaitement avec les rapports [C²H¹⁰S²O⁵, Ba²O], ou bien,

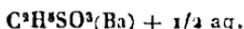


D'après cela, la réaction qui donne naissance à l'acide, s'exprime par l'équation suivante :



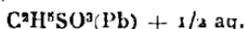
M. Muspratt admet une autre équation plus compliquée, où il fait intervenir à la fois NO et NO²; mais les vapeurs rutilantes proviennent évidemment d'une oxydation ultérieure de NO.

Une détermination directe de l'eau de cristallisation a donné 5,02 pour 100, ce qui équivaut à

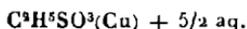


Si on chauffe ce sel dans un petit tube, il se développe, à une température élevée, des vapeurs blanches d'une odeur étouffante, et le résidu noir conserve pendant quelque temps les propriétés d'un pyrophore.

Le sel de plomb cristallise, dans une solution concentrée et chaude, en belles tables incolores, fort solubles dans l'eau et l'alcool. Chauffé dans un tube, il se boursoufle, noircit, et le résidu renferme alors du sulfate. Ce sel perd, à 100°, 4,09 pour 100 d'eau. Le sel desséché contenait 52,76 pour 100 d'oxyde de plomb; c'est-à-dire $[\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^1\text{O}^5, \text{Pb}^2\text{O} + \text{aq.}]$, ou bien



Le sel de cuivre est si soluble dans l'eau et l'alcool qu'on ne l'obtient que difficilement en cristaux bien déterminés. Chauffé dans un tube, il se boursoufle, et dégage, en noircissant, des vapeurs d'une odeur fort désagréable. Abandonné pendant quelques jours sur l'acide sulfurique, il renferme: carbone 13,09; hydrogène 4,84; oxyde de cuivre 21,68, c'est-à-dire $[\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^1\text{O}^5, \text{Cu}^2\text{O} + 5\text{aq.}]$, ou bien



M. Muspratt s'est assuré que le même acide s'obtient par l'action d'un mélange d'acide hydrochlorique et de chlorate de K sur l'éther sulfocyanhydrique.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans cet éther, pendant quelque temps, il se produit beaucoup de chlorure de cyanogène, et, plus tard, une huile jaune et pesante qui se dissout dans l'eau. Une solution alcoolique de potasse décompose le même éther par un contact de quelques jours; le liquide devient d'un rouge de sang, possède une odeur particulière, mais ne contient pas d'ammoniaque. L'auteur promet de revenir sur ces réactions dans un prochain travail.

M. Muspratt a aussi préparé avec le bisulfure d'éthyle (éther persulfhydrique) l'acide de MM. Lœwig et Weidmann. Le sel de cuivre séché à 100° lui a donné: carbone 14,48; hydrogène 5,10.

Il en calcule la formule $[C^3H^{10}S^2O^4, Cu^2O + 8 \text{ aq.}]$, et admet, par conséquent, que ce sel est différent du composé précédemment décrit (1). A mon avis, M. Muspratt est dans l'erreur; ses nouveaux sels me paraissent identiques avec les *éthylates sulfurés* (sulfosulféthylates).

On verra tout à l'heure que l'analyse du composé plombique obtenu avec l'homologue méthylique confirme cette opinion.

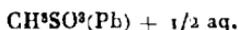
L'acide nitrique attaque aisément l'*ether sulfocyanhydrique de l'esprit de bois*; l'acide obtenu est sans odeur et résiste à l'action d'une assez haute température. Il est identique à celui que M. Kolbe a obtenu par l'action du zinc sur les métholates chlorosulfurés (2).

Le *sel de baryte* est fort soluble dans l'eau, et est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse. Le sel séché à 100° renfermait : carbone 7,23; hydrogène 1,58; soufre 19,80; baryte 46,74. D'où l'on déduit les relations $[C^3H^6S^2O^5, Ba^2O]$, ou bien

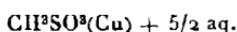


Le sel cristallisé renferme en outre 1/2 aq. par rapport à la formule précédente.

Le *sel de plomb* cristallise en beaux prismes rhomboïdaux; il perd de l'eau par l'action de la chaleur. Les cristaux perdent 4,27 p. 100 d'eau à 100°; ils renferment 53,39 p. 100 d'oxyde de plomb, c'est-à-dire $[C^3H^6S^2O^5, Pb^2O + \text{aq.}]$, ou bien



Le *sel de cuivre* s'obtient en beaux cristaux par l'évaporation lente de la solution aqueuse. Les cristaux séchés sur l'acide sulfurique contenaient : carbone 6,94; hydrogène 4,99, c'est-à-dire $[C^3H^6S^2O^5, Cu^2O + 5 \text{ aq.}]$, ou bien



M. Muspratt a aussi préparé le sel de Pb avec l'acide obtenu

(1) La formule de M. Muspratt exige : carbone 14,20; hydrogène 5,33. — Je crois plus exacte la formule $C^3H^5SO^3(Cu) + 3/2 \text{ aq.}$ qui exige carbone 14,3; hydrog. 4,8. Remarquez que M. Muspratt ne donne que l'analyse de l'éthyl-hyposulfate de Cu séché sur l'acide sulfurique; il ne l'avait pas séché à 100° comme le sel obtenu avec le bisulfure d'éthyle.

C. G.

(2) *Comptes rendus des trav. de Chim.*, 1845, p. 203.

Comptes rendus 1848.

avec le bisulfure de méthyle ; belles tables rhombes , dégageant par la chaleur des vapeurs aqueuses douées d'une odeur pénétrante. Analyse du sel séché au-dessus de l'acide sulfurique : carbone 5,87 ; hydrogène 2,01 ; oxyde de plomb 54,33. L'auteur en déduit les relations $[C^2H^6SO^4, Pb^2O + aq.]$, que je traduis par



en faisant une correction sur les rapports adoptés par M. Muspratt (1). Je crois, en effet, que ce sel est le même que le sel de plomb obtenu avec l'éther sulfocyanhydrique de l'esprit de bois.

A mon sens, les sels décrits par M. Muspratt n'appartiennent pas à un genre nouveau ; ils font tous partie d'une série homologue dont les différents termes sont déjà connus par les travaux de MM. Loewig et Weidmann, Gerathewohl et Kolbe :

Métholates sulfurés (sulfosulfométhylates).	$CH^3SO^3(M)$
Ethylates sulfurés (sulfosulféthylates).	$C^2H^6SO^3(M)$
Amylates sulfurés (sulfosulfamylates).	$C^3H^{11}SO^3(M)$

C. DOLLFUSS. — Combinaisons des alcaloïdes avec les acides sulfocyanhydrique, ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique.

M. Dollfuss (2) a analysé les combinaisons de plusieurs alcaloïdes avec les acides sulfocyanhydrique , ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique , dans le but de contrôler la composition de ces alcaloïdes.

Combinaisons avec l'acide sulfocyanhydrique—On les obtient aisément en saturant la solution alcoolique des alcaloïdes avec une solution pas trop étendue d'acide sulfocyanhydrique. Si le sulfocyanure alcaloïdique est peu soluble, il cristallise alors ; s'il est plus soluble, on abandonne la solution à la cristallisation dans le vide sur l'acide sulfurique.

Pour se procurer l'acide sulfocyanhydrique nécessaire à ces expériences, on distille le sulfocyanure de K avec de l'acide sul-

(1) Ils exigent : carbone 6,1 ; hydrog. 2,02. Ma formule exige : carbone 6,03 ; hydrogène 1,5. C. G.

(2) *Anal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 212.

furique étendu qu'on évite d'employer en excès. En abandonnant le produit distillé à une très-douce chaleur, on l'obtient aisément exempt d'hydrogène sulfuré et de soufre en suspension.

Plusieurs d'entre les sulfocyanures alcaloïdiques moins solubles peuvent aussi s'obtenir en mélangeant une solution aqueuse ou alcoolique de sulfocyanure de K avec une solution aqueuse de chlorure, sulfate ou nitrate alcaloïdique.

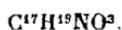
Le *sulfocyanure morphique* forme de petites aiguilles brillantes et limpides qui fondent déjà à 100°. Le sel destiné à l'analyse fut séché à 100° ; il a donné : carbone 60,66 ; hydrog. 5,80. De plus, 0,2234 du sel dissous dans l'acide nitrique étendu et précipité par le nitrate de Ag, ont donné 0,1044 gr. de sulfocyanure de Ag séché à 100°. M. Dollfuss calcule de ces données les rapports $[C^{34}H^{36}N^2O^6, C^2N^2S^2H^8 + H^2O]$ qui exigent : carbone 60,84 et hydrog. 5,63. D'après cela, la formule de la morphine serait $C^{34}H^{36}N^2O^6$ ou $C^{17}H^{18}NO^3$ en la dédoublant.

Or cette formule de M. Dollfuss est contraire à la plupart des expériences qui ont été faites sur la morphine libre. Elle exige, en effet, carbone 71,82 et hydrogène 6,33, tandis que ces expériences ont donné :

	Liebig.	Regnault.	Will,	Laurent.
Carbone	71,29—71,30	71,89—71,43	71,40	71,73—71,59
Hydrogène	6,34— 6,73	6,86— 6,84	6,72	6,59— 6,66

Si l'on excepte la première analyse de M. Liebig, toutes les expériences ont donné plus d'hydrogène que n'en exige la formule de M. Dollfuss.

La vraie formule de la morphine est évidemment celle qui a été proposée par M. Laurent :



Elle exige : carbone 71,58 ; hydrogène 6,66. La somme des équivalents d'hydrogène et d'azote y est un nombre pair, conformément à la loi des combinaisons azotées (1).

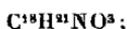
Sans doute, en prenant pour base la formule de M. Laurent, le sulfocyanure morphique se trouve renfermer 5,95 pour 100

(1) Le travail de M. Dollfuss a été fait sous la direction de M. Will, ancien préparateur de M. Liebig. C. G.

d'hydrogène, au lieu de 5,80 obtenus par M. Dollfuss; mais je ne vois pas pourquoi on accorderait à cette seule donnée plus de confiance qu'aux six analyses concordantes faites par des expérimentateurs aussi éprouvés que MM. Regnault, Laurent, etc.

Le *sulfocyanure codéique* forme des aiguilles limpides, fusibles à 100°. 0,2515 de cette combinaison ont donné 0,1179 de sulfocyanure de Ag. 100 parties de la combinaison séchée à 90° ont donné : carbone 62,30; hydrogène 6,13. M. Dollfuss en déduit les relations $[C^{34}H^{38}N^2O^5, C^2N^2S^2H^2, H^2O]$, et propose, en conséquence, pour la codéine libre la formule $C^{34}H^{38}N^2O^5$.

Cet formule ne cadre pas avec la loi de composition des combinaisons organiques; car en la dédoublant, on obtiendrait pour l'oxygène un nombre fractionnaire, ce qui est sans exemple. Si M. Dollfuss avait consulté la formule que j'ai, dans le temps (1), déduite de mes analyses, il aurait vu qu'elle s'accorde parfaitement avec ses propres dosages. Ma formule de la codéine est

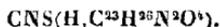


Or le sulfocyanure, séché à 90°, renferme, d'après cela,



et ces rapports exigent : carbone 62,46; hydrogène 5,9.

Le *sulfocyanure brucique* est assez soluble dans l'eau et y cristallise en feuillettes limpides, anhydres et infusibles à 100°; 0,7364 ont donné 0,2674 sulfocyanure de Ag. De plus, 100 parties contenaient : carbone 63,23; hydrogène 6,13. M. Dollfuss en déduit les relations $[C^{34}H^{32}N^2O^8, C^2N^2S^2H^2]$, ou bien



Cette formule est parfaitement exacte.

Le *sulfocyanure strychnique* cristallise aisément en aiguilles limpides, assez peu solubles dans l'eau et anhydres. M. Dollfuss a obtenu avec 0,2904 gram. de ce sel, 0,1181 de sulfocyanure de Ag; de plus, 100 parties contenaient 67,70; hydrogène 6,39.

Ces données ne vont, comme le fait remarquer M. Dollfuss, qu'avec mes analyses et avec ma formule de la strychnine :



Le *sulfocyanure cinchonique* cristallise en aiguilles brillantes

(1) *Revue scientif.*, t. X, p. 202.

et limpides, ne contenant pas d'eau de cristallisation; 0,53103 de cette combinaison ont donné, après dessiccation à 100°, 0,2533 gram. de sulfocyanure de Ag; 100 parties contenaient: carbone 67,86; hydrogène 6,63. Ces résultats ne s'accordent qu'avec les dernières analyses et avec la formule de M. Laurent :



Combinaisons des alcaloïdes avec les acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique. — On sait que les sels de plusieurs alcaloïdes sont précipités par le ferrocyanure de K, mais ces précipités n'avaient pas encore été analysés.

Suivant M. Dollfuss, on obtient ces combinaisons à l'état cristallisé en employant l'acide ferrocyanhydrique préparé d'après le procédé de M. Posselt (1). Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de cet acide avec la solution des alcaloïdes purs dans l'alcool, on observe les réactions suivantes : la *quinine* et la *cinchonine* donnent des précipités orangés ou d'un jaune citroné, très-peu solubles dans l'alcool; la *codéine* précipite en blanc, soluble dans un excès d'acide ferrocyanhydrique; la combinaison cristallise par le repos en petites aiguilles incolores. La *véatrine*, la *brucine* et la *morphine* se comportent d'une manière semblable.

Les combinaisons des quatre derniers alcaloïdes se décomposent aisément, de sorte qu'on ne peut pas les soumettre à une nouvelle cristallisation.

Ces combinaisons se décomposent par la chaleur, qu'elles soient à l'état sec ou en dissolution, et dégagent alors beaucoup d'acide cyanhydrique; en même temps la solution précipite du cyanure ferreux qui bleuit immédiatement. Les combinaisons sèches donnent, par la calcination sur la lame de platine, un résidu d'oxyde ferrique pur.

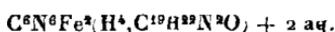
La solution aqueuse de ces combinaisons se comporte avec les sels ferriques comme tous les ferrocyanures solubles.

(1) Si l'on mélange avec de l'éther la solution aqueuse du ferrocyanure de K, avant d'y ajouter l'acide hydrochlorique, il se précipite ensuite, par l'addition de ce dernier, de l'acide ferrocyanhydrique parfaitement blanc, qui se laisse sécher et cristalliser, sans prendre de coloration.

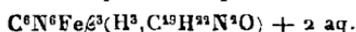
On obtient les combinaisons de l'*acide ferricyanhydrique* avec les alcaloïdes en mélangeant une solution aqueuse de ferricyanure de K avec une solution aqueuse du chlorure alcaloïdique. Avec le chlorure de *quinine* on obtient alors un précipité jaune clair, qui se fonce par l'agitation et devient cristallin; les feuilletts cristallins ressemblent extraordinairement à l'or musif. Pour avoir ces réactions, il faut que les solutions ne soient pas trop étendues.

Le chlorure de *cinchonine* donne un précipité jaune composé de petites aiguilles. La *brucine*, la *morphine* et la *codéine* ne précipitent ordinairement qu'au bout d'un certain temps des combinaisons cristallines qui, à ce qu'il paraît, se décomposent encore plus aisément que les ferrocyanures correspondants.

Le *ferrocyanure cinchonique* a donné à l'analyse : carbone 54,90; hydrogène 6,10; fer 10,30. On en déduit la formule

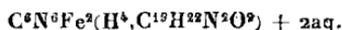


Le *ferricyanure cinchonique* forme des cristaux aciculaires durs et d'un beau jaune citronné. Une fois secs ils ne s'altèrent pas à 100°. Leur solution se comporte avec les sels ferreux et ferriques, comme celle de tous les ferricyanures. L'analyse de cette combinaison a donné : carbone 55,22; hydrogène 5,70; fer 10,34. Elle renferme par conséquent :



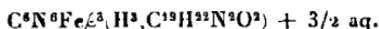
($\text{Fe}\beta = \text{Fe}_7^2$, ferricum).

Les propriétés du *ferrocyanure quinique* sont semblables à celles de la combinaison cinchonique correspondante. M. Dollfuss y a trouvé : carbone 52,9; hydr. 6,0; fer 9,1 — 9,09. La formule, proposée par M. Laurent pour la quinine, s'accorde le mieux avec ces déterminations :



Une solution concentrée de chlorure quinique, contenant un peu d'acide hydrochlorique libre, donne avec une solution concentrée de ferricyanure de K un précipité jaune doré, composé de feuilletts cristallins. Ce *ferricyanure quinique*, une fois desséché, ressemble beaucoup à l'or musif. Il ne perd rien de son poids à 100°, se dissout aisément dans l'eau, mais la solution ne saurait être évaporée sans s'altérer

M. Dollfuss a trouvé dans ce sel : carbone 54,60; hydrog. 5,46; fer 9,86. Il en exprime la composition en se basant sur l'ancienne formule de la quinine, mais la formule de M. Laurent est évidemment plus exacte :



Celle-ci exige, en effet : carbone 54,4; hydrog. 5,1; fer 10,1.

A. SCHWARZENBERG. — Composition des pyrophosphates.

M. Schwarzenberg (1) a soumis les pyrophosphates à de nouvelles analyses.

On obtient le *pyrophosphate de potasse neutre* en mélangeant l'acide phosphorique ordinaire avec une solution alcoolique de potasse, de manière à laisser un excès d'acide; on ajoute plus d'alcool, jusqu'à rendre la solution laiteuse. Au bout de vingt-quatre heures, on trouve séparé un sirop épais et acide, qui constitue un mélange de phosphate de (HK^2) et de phosphate de (H^2K). On le met dans une capsule de platine, on l'évapore et on le soumet à la calcination. Il se produit ainsi un mélange de pyrophosphate et de métaphosphate, qu'on sépare aisément en raison de l'insolubilité de ce dernier.

Calciné, le pyrophosphate de K représente une masse blanche et fondue, qui tombe rapidement en déliquescence à l'air. Sa solution présente une réaction alcaline et peut être portée à l'ébullition, sans passer à l'état de phosphate ordinaire. Mais cette transformation s'effectue si l'on y ajoute de la potasse, et qu'on la fasse ensuite bouillir.

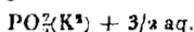
Pour analyser ce sel, on le fit dissoudre, à l'état fondu, dans l'eau, on précipita par le nitrate d'argent, et l'on sépara le pyrophosphate de Ag à l'aide du filtre. L'excès d'argent fut enlevé du liquide au moyen de l'hydrogène sulfuré, et l'on détermina le K à l'état de nitrate. On trouva ainsi : potasse 56,71; anhyd. phosph. 42,71; c'est-à-dire [$\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{K}^2\text{O}$] ou bien, dans la notation unitaire,



Si l'on abandonne sur de l'acide sulfurique la solution syru-

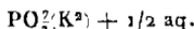
(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 133.

peuse de ce sel, elle se prend en une masse blanche et radiée. Celle-ci a donné 14,11 pour 100 d'eau, équivalent à



1/2 aq. se dégage au-dessous de 100°.

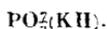
Le sel cristallisé sur l'acide sulfurique perd, à 180°, 9,8 pour 100 = aq., le sel restant



n'est pas du phosphate ordinaire, car il précipite en blanc le nitrate d'argent.

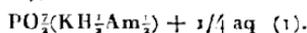
Le troisième demi-équivalent d'eau ne s'en va complètement qu'à 300°.

Pour obtenir le *pyrophosphate de potasse acide*, on dissout le sel neutre dans l'acide acétique et l'on y ajoute de l'alcool; le pyrophosphate se sépare sous forme de sirop, tandis que l'acétate reste en dissolution dans l'alcool. On décante la partie liquide, et on lave le sirop avec de l'alcool; abandonné pendant quelques jours sur l'acide sulfurique, ce sirop finit par se concréter. Il est blanc et déliquescent; sa solution réagit acide et peut être bouillie sans passer à l'état de phosphate ordinaire. L'analyse a donné: potasse (par différ.) 37,14; eau 7,13; anhydr. phosphorique 7,13. Ces résultats correspondent aux rapports $[P^2O^5, K^2O, H^2O]$.



On obtient le *pyrophosphate ammonico-potassique*, en sursaturant le sel précédent par l'ammoniaque, et évaporant au-dessus d'un mélange de chaux et de sel ammoniac. Le nouveau sel est blanc, déliquescent, d'une réaction alcaline; il perd de l'ammoniaque par l'ébullition et passe à l'état de phosphate acide; si on le précipite par le nitrate de Ag, le liquide qui surnage le précipité blanc, présente une réaction acide.

Ce sel a donné: potasse 33,65; ammon. 6,61; eau 9,33; anhydr. phos. (par différ.) 50,41. D'où l'on déduit les relations $[(P^2O^5, 2K^2O) + (P^2O^5, N^2H^3O, H^2O) + \text{aq.}]$, ou, dans la notation unitaire ($Am = NH^4$),



(1) L'eau de cristallisation calculée étant plus forte que l'eau trouvée, il est probable que le sel ne renferme pas d'eau de cristallisation. C. G.

L'auteur a essayé de produire un sel semblable correspondant au phosphate employé dans les essais au chalumeau. Il mélangea le sel $\text{PO}^*(\text{K}^2\text{H})$ avec du sel ammoniac, et abandonna le mélange à l'évaporation spontanée. Mais il ne se forma presque que des octaèdres à base carrée, formés de biphosphate ordinaire, et auxquels vinrent se mêler très-peu de cristaux prismatiques. Le résultat fut le même quand on sursatura le biphosphate de K par l'ammoniaque et qu'on abandonna à l'évaporation spontanée.

Le *pyrophosphate de soude acide* fut obtenu en dissolvant le sel neutre dans l'acide acétique, ce qui détermina un abaissement de température considérable, et ajoutant de l'alcool. Le pyrophosphate se sépara alors à l'état cristallin, tandis que l'acétate restait en dissolution.

Le pyrophosphate de Na acide est fort soluble dans l'eau ; on peut l'obtenir en cristaux bien déterminés, en versant une couche d'alcool sur la solution aqueuse, de manière toutefois à ne pas la mélanger avec celle-ci. Sa solution réagit acide et peut être bouillie sans s'altérer ; saturée par de la soude, elle donne des cristaux de pyrophosphate ordinaire. Les nitrates de Ag, Pb et Ba en sont précipités, en mettant en liberté la moitié de l'acide nitrique.

Le sel contenait : soude 27,50 ; eau 8,43 ; anhydr. phosph. 63,15 ; d'où l'on tire $[\text{P}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}, \text{Na}^2\text{O}]$, ou dans la notation unitaire

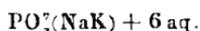


Si l'on dissout dans l'acide nitrique le phosphate de soude ordinaire et qu'on y ajoute de l'alcool, il se produit du biphosphate $\text{PO}^*(\text{H}^2\text{Na})$ qui se sépare à l'état cristallin, et du nitrate de Na qui reste en dissolution.

On obtient le *pyrophosphate sodico-potassique* en saturant le sel de Na acide par du carbonate de K et concentrant la liqueur jusqu'à consistance de sirop fluide ; toute la masse se prend par le refroidissement en un magma de fines aiguilles, dont la forme paraît être un prisme oblique rhomboïdal. Le sel est blanc et transparent ; sa solution aqueuse a une réaction alcaline.

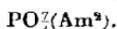
L'analyse a donné : potasse 18,18 ; soude 12,08 ; anhydr.

phosph. (par différ.) 27,64; eau 42,10. Ces résultats correspondent aux rapports $[P^2O^5, Na^2O, K^2O + 12 \text{ aq.}]$, ou dans la notation unitaire



Le *pyrophosphate d'ammonium* fut obtenu en sursaturant par l'ammoniaque l'acide pyrophosphorique et ajoutant de l'alcool. Le liquide se troubla, et, au bout de 24 heures, les parois se trouvèrent tapissées de paillettes cristallines. Ce sel est fort soluble dans l'eau; sa solution présente une réaction alcaline. Elle peut être bouillie sans passer à l'état de phosphate, mais elle perd de l'ammoniaque et se convertit en pyrophosphate acide. Chauffé avec de l'ammoniaque, il se transforme en phosphate. Il se comporte donc, sous ce rapport, comme le sel de K. Il précipite en blanc le nitrate de Ag, et le liquide surnageant est neutre.

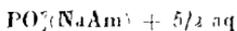
L'analyse de ce sel a donné : 27,27 ammoniaque; 14,97 eau (par différ.); 57,76 anhydr. phosphorique. Ces résultats conduisent aux rapports $[P^2O^5, 2N^2H^8O]$, ou bien $Am = NH^+$:



Si l'on dissout le sel précédent dans l'acide acétique et qu'on y ajoute de l'alcool, il se précipite un *sel acide* sous la forme d'un sirop épais, qui se convertit, au bout de quelque temps, en paillettes nacrées. Le sel fut jeté sur un filtre et lavé à l'alcool. Il est fort soluble dans l'eau; la solution peut être bouillie sans passer à l'état de phosphate; elle présente une réaction acide. L'analyse du sel a donné : ammoniaque 17,24; eau (par différ.), 16,12; anhydr. phosph. 66,64. Ces résultats s'accordent avec les rapports $[P^2O^5, N^2H^8O, H^2O]$, ou bien



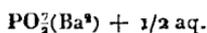
Lorsqu'on dissout dans l'eau le sel de Na acide et qu'on le sature par l'ammoniaque, on obtient, par l'évaporation du liquide sur un mélange de chaux et de sel ammoniac, des cristaux prismatiques qui paraissent appartenir au prisme oblique rhomboïdal. Ce sel est blanc, fort soluble dans l'eau, et perd de l'ammoniaque par l'ébullition en passant à l'état de pyrophosphate de Na acide. Il a donné à l'analyse : soude 17,70; ammoniaque 10,18; anhydr. phosph. 40,55; eau, par différence, 31,57; c'est à-dire $[P^2O^5, Na^2O, N^2H^8O + 5 \text{ aq.}]$, ou bien



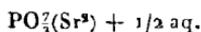
En précipitant le chlorure de Ba par le pyrophosphate de Na, on obtient le *pyrophosphate de baryte*. L'acide pyrophosphorique est aussi précipité par l'eau de baryte.

Ce sel constitue une poudre blanche et amorphe, quelque peu soluble dans l'eau. L'acide nitrique et l'acide hydrochlorique le dissolvent; il est insoluble dans l'acide acétique et dans le pyrophosphate de Na. Il est soluble dans l'eau contenant de l'acide sulfureux; mais, au bout de 24 heures, le liquide dépose du sulfate, tandis que de l'acide phosphorique devient libre.

Le pyrophosphate de Ba est soluble dans beaucoup d'acide pyrophosphorique. Le sel séché à 100° perd par la calcination 4,02 pour 100 d'eau. La composition du sel se représente donc par $[P^2O^5, 2Ba^2O + aq.]$, ou bien



Lorsqu'on précipite le nitrate de Sr par du pyrophosphate de Na, on obtient à froid une poudre blanche et amorphe. Mais si l'on chauffe les liquides, le précipité se convertit en petits cristaux. Ceux-ci sont blancs, un peu solubles dans l'eau, entièrement solubles dans les acides hydrochlorique et nitrique, insolubles dans l'acide acétique et dans le pyrophosphate de Na. Ce *pyrophosphate de strontiane*, séché au bain-marie, perd par la calcination 4,76 pour 100 d'eau. Il renferme: $[P^2O^5, 2Sr^2O + aq.]$, ou bien

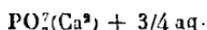


Le *pyrophosphate de chaux*, obtenu en mélangeant le chlorure de Ca avec le pyrophosphate de Na, constitue une poudre blanche et amorphe. Si l'on dissout celle-ci dans de l'eau saturée de gaz sulfureux et qu'on chauffe la solution, le pyrophosphate se sépare à la surface du liquide en croûtes cristallines qui se déposent peu à peu.

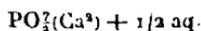
Si l'on verse du nitrate de Ag sur le pyrophosphate de Ca cristallin, il se produit du nitrate de Ca, et du pyrophosphate de Ag blanc.

Le pyrophosphate de Ca est un peu soluble dans l'eau, entièrement soluble dans l'acide hydrochlorique et dans l'acide nitrique, mais insoluble dans l'acide nitrique et dans le pyrophos-

phate de Na. Le sel séché à 100° dégage, par la calcination, 9,44 — 9,83. Il renferme : $[2(\text{P}^2\text{O}^5\text{Ca}^2\text{O}) + 3 \text{ aq.}]$, ou bien

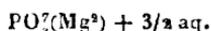


Le sel séché à 110° ne dégage que 6,91 pour 100 d'eau, et correspond à la formule



Wach indique que le sulfate de magnésie ne se précipite par le pyrophosphate de Na qu'en présence d'un sel ammoniacal. M. Schwarzenberg n'obtient pas le même résultat. Selon ce chimiste, si l'on mélange le sulfate de Mg avec le pyrophosphate de Na, il se produit un précipité amorphe, semblable à l'alumine hydratée, et qui s'agglomère comme elle par la dessiccation. Si l'on dissout ce sel dans l'acide sulfureux et qu'on porte à l'ébullition, on obtient le pyrophosphate à l'état d'une poudre cristalline. Lorsqu'on introduit de la magnésie dans une solution de pyrophosphate de Na acide, l'oxyde se dissout; quand on chauffe ensuite, le pyrophosphate de Mg se sépare, et toute la masse se prend en gelée.

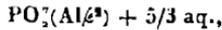
Le pyrophosphate de Mg est un peu soluble dans l'eau, entièrement soluble dans l'acide hydrochlorique, l'acide nitrique et le pyrophosphate de Na. L'analyse du sel magnésien, séché à 100°, a donné 20,32 — 20,64 pour 100 d'eau. Il contenait par conséquent $[\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{Mg}^2\text{O} + 3 \text{ aq.}]$, c'est-à-dire



Quand on précipite une solution aqueuse de chlorure d'aluminium sublimé par le pyrophosphate de Na, on obtient un précipité gélatineux de *pyrophosphate d'alumine*, soluble dans les acides minéraux et dans le pyrophosphate de Na, insoluble dans l'acide acétique. Il se dissout aussi dans l'acide sulfureux, mais la solution donne par l'ébullition un précipité amorphe. Le pyrophosphate d'alumine se dissout dans la potasse et dans l'ammoniaque.

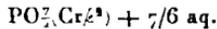
Mais si l'on dissout dans l'acide hydrochlorique le pyrophosphate d'alumine et qu'on précipite ensuite par l'ammoniaque, le précipité est un sel surbasique, insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Le pyrophosphate d'alumine séché à 100° renferme : $[3P^2O^5, 2Al^1O^3 + 10 \text{ aq.}]$, ou bien



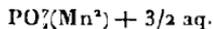
$Al_3 = Al \ 2/3$.

Lorsqu'on précipite, à la température ordinaire, une solution d'alun de chrome par le pyrophosphate de Na, il se produit un précipité d'un rouge sale; si l'on opère, au contraire, à l'ébullition, le précipité est d'un vert clair. Ce sel qui constitue le *pyrophosphate de chrome*, est soluble dans les acides minéraux, ainsi que dans le pyrophosphate de Na. Il se dissout aussi dans l'acide sulfureux et dans la potasse. Le sel séché à 130° contient $[3P^2O^5, 2Cr^4O^3 + 7 \text{ aq.}]$, ou bien



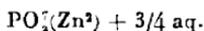
(Le calcul exige 14,4 pour 100 d'eau; l'analyse n'en ayant donné que 13,95 pour 100, il est probable que les 7/6 aq. doivent être remplacés par aq.)

Le *pyrophosphate manganoux* est une poudre blanche amorphe, soluble dans les acides minéraux et dans le pyrophosphate de Na. La potasse caustique le décompose. Si on le dissout dans l'acide sulfureux et qu'on porte le liquide à l'ébullition, le sel se sépare en belles paillettes nacrées. Il renferme: $[P^2O^5, 2Mn^2O + 3 \text{ aq.}]$, ou bien



(Eau calculée: 15,86; id. trouvée 16,54).

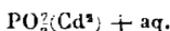
Le *pyrophosphate de zinc* s'obtient en précipitant le sulfate de Zn par le pyrophosphate de Na. Masse blanche, volumineuse et amorphe qui se contracte par la dessiccation comme de l'alumine. Si l'on fait passer du gaz sulfureux dans l'eau tenant le sel en suspension, il se dissout, et la solution le reprécipite par l'ébullition à l'état de poudre cristalline. Ce sel est fort soluble dans les acides et dans la potasse; l'ammoniaque le dissout également. Il renferme: $[2(P^2O^5, 2Zn^2O) + 3 \text{ aq.}]$, ou bien



(Eau trouvée: 8,44; id. calculée 8,17).

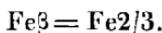
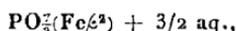
Le *pyrophosphate de cadmium* s'obtient en précipitant le sulfate de Cd par le pyrophosphate de Na. Poudre blanche, soluble

dans l'ammoniaque, les acides et le pyrophosphate de Na. Il se dissout également dans l'acide sulfureux et se précipite par l'ébullition en paillettes nacrées. Il contient : $[P^2O^5, 2Cd^2O + 2 aq.]$, c'est-à-dire

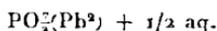


Le *pyrophosphate ferreux* s'obtient sous la forme d'un précipité blanc et amorphe, qui se colore à l'air, d'abord en vert, puis en brun.

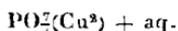
On obtient le *pyrophosphate ferrique* en dissolvant dans l'eau le chlorure ferrique sublimé et mélangeant avec du pyrophosphate de Na; le liquide surnageant est neutre. C'est une poudre blanche, un peu jaunâtre, soluble dans les acides et dans le pyrophosphate de Na, ainsi que dans l'ammoniaque. Il contient : $[3P^2O^5, 2Fe^3O^3 + 9 aq.]$, ou bien



En précipitant l'acétate de Pb par le pyrophosphate de Pb, on obtient du *pyrophosphate de plomb*, blanc et amorphe, soluble dans l'acide nitrique, la potasse et le pyrophosphate de Na, insoluble dans l'ammoniaque, l'acide acétique et l'acide sulfureux. Le sel séché à l'air contenait encore 2,92 pour 100 d'eau, d'où l'on déduit les rapports $[P^2O^5, 2Pb^2O + aq.]$, ou bien



Le précipité blanc-verdâtre qu'on obtient en mélangeant un sel de Cu avec du pyrophosphate de Na, constitue le *pyrophosphate de cuivre*. Ce sel devient à 100° d'un bleu foncé, après la calcination il est d'un bleu plus clair. Les acides minéraux et l'ammoniaque le dissolvent; la potasse caustique le décompose par l'ébullition en oxyde et en phosphate ordinaire. Il renferme : $[P^2O^5, 2Cu^2O + 2 aq.]$, ou bien



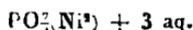
Si l'on dissout le sel précédent dans l'alcool et qu'on y ajoute de l'alcool, de manière toutefois à ne pas le mélanger avec le liquide aqueux, il se produit, sur les parois du vase, des mamelons d'un bleu d'outremer, peu solubles dans l'eau. On les a séchés dans une atmosphère d'ammoniaque. Ils contenaient : $[3(P^2O^5, 2Cu^2O) + 2(Cu^2O, 2NH^6) + 8 aq.]$.

Cette formule ne me paraît pas exacte. L'analyse avait donné : ammoniaque 11,39; eau 10,17; oxyde de cuivre 46,76. La formule précédente exige 10,08; eau 10,63; ox. de cuivre 47,46.

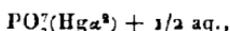
Le sulfate de Ni donne par le pyrophosphate de Na un précipité vert clair de *pyrophosphate de nickel*, soluble dans les acides minéraux, le pyrophosphate de Na, et l'ammoniaque. Si le sel de nickel renferme du cobalt, l'alcool ne précipite de la solution ammoniacale que le sel cobaltique, tandis que le sel de nickel reste en dissolution.

Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide sulfureux et qu'on porte à l'ébullition, il se précipite à l'état cristallin; s'il renferme du cobalt, le sel cobaltique se précipite le premier.

L'analyse a donné les rapports $[P^2O^5, 2Ni^2O + 6 aq.]$, c'est-à-dire



Quand on précipite le nitrate mercurieux par du pyrophosphate de Na, on obtient une poudre blanche et cristalline, soluble dans l'acide nitrique. Ce sel qui constitue le *pyrophosphate mercurieux* se dissout aussi dans le pyrophosphate de Na. Il renferme, à 100°, $[P^2O^5, 2Hg^2O + aq.]$, c'est-à-dire



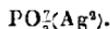
$Hg^2 = Hg^2$ mercurousin.

En précipitant le nitrate mercurique par du pyrophosphate de Na, on obtient un précipité blanc de *pyrophosphate mercurique*; l'addition d'une plus forte quantité de sel de Na rend le précipité d'un rouge jaunâtre.

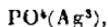
Le *pyrophosphate de bismuth* est blanc et amorphe au moment de la précipitation, et devient cristallin par le repos.

Le *pyrophosphate d'antimoine* forme une masse semblable à des choux-fleurs qui, mise en digestion avec de l'eau, laisse à l'état insoluble une grande quantité d'oxyde d'antimoine.

M. Schwarzenberg a aussi confirmé par l'analyse l'exactitude de la formule attribuée depuis longtemps au *pyrophosphate d'argent*, savoir



Lorsqu'on dissout dans l'acide phosphorique le *phosphate d'argent* jaune



qu'on abandonne la solution sur de l'acide sulfurique, et qu'on ajoute de l'éther au liquide sirupeux, il se précipite une poudre blanche et cristalline, qu'on lave à l'alcool absolu.

D'après l'analyse de M. Schwarzenberg, ce sel renferme $[P^2O^5, 2Ag^2O, H^2O]$, c'est-à-dire



et présente une composition analogue à celle du phosphate de Na ordinaire. Il ne perd pas d'eau à 100°, mais à 170° il en perd 2,87 pour 100, et se trouve alors converti en pyrophosphate.

A. BENSCH. — Sur les proportions de soufre contenues dans la bile de quelques animaux.

M. Bensch (1) a déterminé la quantité de soufre contenue dans la bile de plusieurs animaux.

Il purifia d'abord la bile de la manière suivante : la bile récente fut mélangée avec trois fois son volume d'alcool absolu, le mucus fut séparé à l'aide du filtre, la solution alcoolique fut évaporée à siccité ; le résidu, ayant été réduit en poudre, fut séché à 100°, délayé dans l'alcool absolu et mis en digestion avec ce liquide pendant 24 heures. Le liquide filtré fut évaporé au bain-marie au huitième de son volume, additionné de quelques gouttes d'eau, agité avec de l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne laissât plus de matière grasse par l'évaporation sur un verre de montre. La solution de la bile, ainsi purifiée de sels et de matière grasse, fut ensuite décolorée par du charbon animal. Le liquide, le plus souvent entièrement incolore, fut évaporé et le résidu fut séché à 110°.

Voici les résultats de l'auteur :

	BILE				
	de bœuf,	de veau,	de mouton,	de chèvre,	de porc.
Soufre en 100 p.	3,78—3,39	4,88	5,71	5,20	0,30—0,36—0,32
	BILE				
	d'ours,	de chien,	de loup,	de renard,	de poule,
	5,75—5,93	6,21	5,03	5,21	4,96
					de poisson.
					5,58—5,52

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 194.

DARBY. — Composition de quelques chromates.

M. Stephen Darby a analysé les chromates suivants, sous la direction de M. Will (1).

Bichromate d'ammoniaque. — On l'obtient, comme on sait, en saturant en partie l'acide chromique par l'ammoniaque. On le purifie de sulfate par de nouvelles cristallisations. Ce sel se décompose à 200° en eau et en oxyde chromique. Si l'on effectue la décomposition dans un tube, on remarque toujours un dégagement d'ammoniaque, ce qui rend le dosage de l'eau trop faible.

Analyse : anhyd. chromique, 84,96—85,20; eau, 20,9 (par la calcination dans un tube), 23,0 (par la calcination avec du chromate de plomb). Ces résultats conduisent aux rapports



qui exigent : anhyd. chromique, 85,4; eau, 23,0. Si c'était un sel d'ammonium, il eût fallu obtenir 28,6 eau.

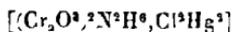
Ce sel dégage immédiatement de l'ammoniaque par la potasse et fournit du chlorure platinico-ammonique par le chlorure platinique.

Le chromate ammonique neutre a donné 47,0 eau; la formule



en exige 46,1 pour 100.

Chlorure mercurique et bichromate d'ammoniaque. — Si l'on mélange des solutions aqueuses de bichromate d'ammoniaque et de chlorure mercurique, par équivalents égaux, on obtient de gros cristaux rouge foncé et fort solubles qui donnent à l'analyse : 40,4—40,8 anhyd. chromique. La formule



exige 39,7 anhyd. chromique.

Chlorure mercurique et bichromate potassique. — Ce sel, déjà

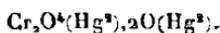
(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p 204.

obtenu par M. Millon (1), a donné à l'analyse : anhyd. chrom., 34,55; chlore, 14,8; mercure, 36,6; c'est-à-dire

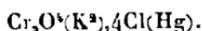


On l'obtient, en abandonnant à l'évaporation une solution d'équivalents égaux de bichromate de potasse et de chlorure mercurique, sous la forme de beaux cristaux rouges et aciculaires.

Chlorure mercurique et équichromate potassique. — Lorsqu'on mélange une solution d'équichromate de K avec du chlorure mercurique, il se produit un précipité d'un rouge brique de sous-chromate mercurique dont la composition a déjà été indiquée par M. Millon (2), M. Darby a trouvé dans ce composé : 13,8—13,6 anhyd. mercurique; ces nombres sont d'accord avec les rapports



Si l'on évapore le liquide, séparé du précipité à l'aide du filtre et contenant un excès de chlorure mercurique, on obtient de petits cristaux légèrement rougeâtres, fort solubles dans l'eau et contenant : potasse, 13,3—12,1; anhyd. chrom., 13,3—13,43—13,48; mercure, 51,28; chlore, 21,3—21,1. Ces résultats donnent



Le même sel s'obtient en mélangeant équivalents égaux d'équichromate de K et de chlorure mercurique, et ajoutant de l'acide hydrochlorique jusqu'à dissolution du précipité.

Cyanure mercurique et équichromate potassique. — Ce sel, préparé pour la première fois par MM. Caillot et Podevin, a été analysé par M. Poggiale (3) et par M. Rammelsberg (4), avec des résultats différents. M. Darby l'a obtenu sous la forme de gros feuillets, jaune clair, fort solubles dans l'eau et contenant : anhyd. chromique, 17,07—17,60—18,09; potasse,

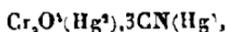
(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 60.

(2) *Ibid.*, p. 57.

(3) *Comptes rendus des trav. de Chim.*, 1847, p. 68.

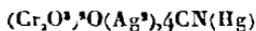
(4) *Ann. de Poggend.*, t. XLII, p. 131.

16,48; mercure, 52,47—50,80—50,80. Il a déduit de ces nombres les rapports

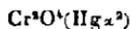


qui exigent: anhyd. chrom., 17,5; potasse, 16,7; mercure, 52,2. M. Rammelsberg avait trouvé 17,28 anhyd. chrom., 17,60 potasse, 51,14 mercure. M. Poggiale n'a point publié ses résultats analytiques.

Cyanure mercurique et bichromate argentique. — Si l'on ajoute du nitrate d'argent à la solution du sel précédent, tant qu'il se produit un précipité, et qu'on y ajoute ensuite de l'acide nitrique en chauffant jusqu'à une température voisine de l'ébullition, de manière à tout redissoudre, il se dépose, par le refroidissement, de belles aiguilles rouges, plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Ce sel explosionne par la chaleur et renferme: anhyd. chromique, 21,6—21,6; oxyde d'argent, 25,1—25,5; c'est-à-dire



Chromate mercureux neutre. — On l'obtient, sous la forme d'une poudre cristalline, d'un rouge brique, en faisant bouillir avec de l'acide nitrique dilué le précipité de sous-chromate obtenu en mélangeant l'équichromate de K avec le nitrate mercureux. Un autre procédé consiste à faire bouillir avec de l'acide nitrique étendu le sel double de cyanure mercurique et d'équichromate de K; la solution dépose le chromate mercureux sous la forme d'une poudre cristalline d'un très-beau rouge. Analyse: anhyd. chromique, 19,2—19,5—19,1; c'est-à-dire



$\text{Hga} = \text{Hg}_2$ mercurosum.

Chauffé doucement avec de l'acide hydrochlorique, ce sel donne du chlorure mercureux blanc; la potasse et l'ammoniaque le noircissent comme tous les sels mercureux.

A. DELESSE. — sur le chrysotil des Vosges.

La serpentine des Vosges, et en particulier celle du Goujot, près Eloyes, est traversée par un très-grand nombre de filons sans direction déterminée, et qui pénètrent la roche en tous sens; ces filons sont souvent microscopiques, et généralement

ils ont au plus 1 ou 2 centimètres de puissance; ils sont remplis par une substance asbestiforme, dont les fibres sont perpendiculaires aux épontes et disposées symétriquement par rapport à la ligne médiane du filon sur laquelle elles se réunissent.

On donne généralement à cette substance, le nom d'asbeste, mais il résulte des recherches de M. Delesse (1), qu'elle doit être rapportée au *chrysotil* de M. Kobell.

Elle est formée de fibres parallèles excessivement déliées, et qu'on peut assez facilement séparer l'une de l'autre; elle est translucide lorsqu'elle est en masse, et même ses fibres sont transparentes lorsqu'elles sont isolées; elles deviennent opaques et blanchâtres par l'exposition à l'air. Elle est d'un vert d'huile généralement assez clair, mais qui peut passer au vert d'olive, elle a un éclat nacré et soyeux qui est caractéristique. $D = 2,219$.

M. Delesse y a trouvé :

		Moyenne.	Oxygène.	
Silice.	41,70 — 41,46	41,58	21,611	
Alumine.	— 0,42	0,42	0,196	
Oxyde ferreux. . .	— 1,69	1,69	0,384	} 21,419
Magnésie (différ.).	— 42,93	42,61	16,976	
Eau.	13,91 — 13,50	13,70	$\frac{1}{2}$ 12,179	
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

L'auteur, adoptant les idées de M. Schérer sur l'isomorphisme polymère (2), suppose que $\frac{1}{2}$ OH^2 remplace OMg^2 , et il calcule en conséquence les relations $[\text{Si}^2\text{O}^3, 3\text{R}^2\text{O}]$.

La composition chimique du chrysotil est identique à celle de la pikrolithe de Stromeyer, des différentes serpentines nobles, analysés dans ces derniers temps par M. Lychnell, et surtout de la serpentine cristallisée de Snarum. Cependant le poids spécifique du chrysotil est plus faible que celui de la serpentine, ce qui semble indiquer que le premier minéral est une variété dimorphe de la serpentine.

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, février 1848, p. 116.

(2) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 10.

WIEDEMANN. — Nouveau produit de décomposition de l'urée.

En soumettant le nitrate d'urée, ou simplement de l'urée à l'action de la chaleur, M. Wiedemann (1) a obtenu un corps nouveau, fort soluble dans l'eau et l'alcool, auquel il donne le nom de *biuret*.

Ce corps se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré, et n'en est décomposé que par une ébullition prolongée. Sa solution n'est précipitée ni par les alcalis, ni par les acides, ni par les sels métalliques.

Il renferme



et cristallise dans l'eau avec aq. qu'il perd à 100°. L'alcool le dépose à l'état anhydre.

Traité par une lessive de potasse et par une solution de sulfate de cuivre, il se colore en rouge intense.

Il fond par la chaleur, et se convertit en acide cyanurique, en perdant de l'ammoniaque; or,



Sa formation se comprend par l'équation suivante :



FRITZSCHE. — Recherches sur les graines du *Peganum Harmala*.

Les graines du *Peganum Harmala* contiennent deux alcaloïdes particuliers, dont l'un est déjà connu sous le nom de *harmaline*; M. Fritzsche (2) appelle l'autre *harmine*. Ils sont contenus dans l'extrait qu'on obtient en traitant les graines pulvérisées par de l'eau aiguisée avec de l'acide sulfurique ou acétique. On ajoute à l'extrait une solution de sel marin; les chlorures alcaloïdiques étant insolubles dans ce liquide, viennent alors se précipiter, mélangés avec une certaine quantité de matière colorante. On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave au sel marin,

(1) *Comptes rendus de l'acad. de Berlin*, juillet 1847, p. 223.

(2) *Journ. f. prakt. Chem*, t. XLI, p. 31 et t. XLII, p. 275.

jusqu'à ce que toute l'eau mère soit enlevée. On dissout ensuite le précipité dans l'eau pure, de manière à en séparer une partie de la matière colorante. Le liquide, traité par le charbon animal, donne une solution d'où l'ammoniaque précipite à chaud (à 50 ou 60°) les alcaloïdes à l'état de pureté. On n'ajoute l'ammoniaque que successivement : la harmine se précipite la première, presque tout entière, avant que la harmaline se précipite elle-même. On reconnaît au microscope quand le précipité commence à être mélangé de harmaline : en effet, à l'état de pureté, la harmine forme des aiguilles, aisées à distinguer, à l'aide d'un assez fort grossissement, de la harmaline qui s'étend sous forme de feuillets. Quand toute la harmine est précipitée, on filtre la liqueur chaude, et l'on précipite ensuite la harmaline par un excès d'ammoniaque.

L'auteur entre dans de longs détails à l'égard de cette préparation.

Au lieu du sel marin, on peut aussi employer le nitrate de soude pour opérer la précipitation, les nitrates de ces alcaloïdes étant encore moins solubles que leurs chlorures. Cependant, comme l'acide nitrique mis en liberté pourrait réagir sur les alcaloïdes, il faut avoir soin, en employant le nitrate de soude, d'éviter la présence d'un excès d'acide sulfurique dans l'extrait des graines.

Elles donnent en somme environ 4 pour 100 d'alcaloïde, dont 1/3 de harmine et 2/3 de harmaline.

Harmaline. — A l'état de pureté, cet alcaloïde est entièrement incolore ; cependant on l'obtient le plus souvent avec une teinte jaune ou brunâtre. Pour le purifier, on le délaye dans l'eau, et l'on y ajoute goutte à goutte de l'acide hydrochlorique, pour le dissoudre en plus grande partie ; on filtre ensuite ; la matière colorante reste alors avec la partie non dissoute de l'alcaloïde. On étend la solution d'une quantité d'eau suffisante et l'on précipite par le nitrate de soude, le sel marin ou l'acide hydrochlorique ; on filtre de nouveau, et, après avoir lavé la matière avec une solution étendue du réactif employé pour la précipiter, on la dissout dans l'eau tiède. On traite la solution par le charbon animal, jusqu'à ce qu'elle ait une couleur jaune de soufre, puis on la précipite par un excès de potasse caustique.

La harmaline ainsi obtenue forme des paillettes nacrées, qu'on obtient, par la cristallisation dans l'alcool, sous forme d'octaèdres à base rhombe modifiés. M. Fritzsche en donne les mesures.

Elle est peu soluble dans l'eau. Ses sels ont une saveur franchement amère. L'alcool bouillant la dissout en grande quantité. Elle est peu soluble dans l'éther.

A chaud, elle expulse l'ammoniaque des sels ammoniques. Elle forme avec les acides des solutions jaunes.

La harmaline a déjà été analysée par MM. Will et Varrentrapp. Leurs résultats s'accordent sensiblement avec ceux de M. Fritzsche; toutefois ce chimiste est d'avis de modifier la formule adoptée par eux.

Voici ses résultats analytiques :

Carbone (1). . .	73,92	—	73,42	—	73,64	—	73,84	—	73,70	—	73,15
Hydrogène. . .	6,56	—	6,54	—	6,55	—	6,70	—	6,63	—	6,52
Azote.	12,33										

M. Fritzsche en déduit la formule

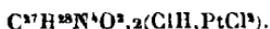


laquelle exige : carbone, 73,67 (poids atom., 75,11); hydrog., 6,35; azote, 12,7. Il est à remarquer que trois analyses ont donné plus de carbone que n'en exige cette formule.

Le *chlorure harmalique* forme de longues aiguilles jaunes et prismatiques, contenant 12,3 pour 100 d'eau de cristallisation. Il est assez soluble dans l'eau et l'alcool. Le sel séché à 125° a donné : carbone, 63,05—63,21; hydr., 5,77—5,86, c'est-à-dire



Ce sel donne, avec le chlorure platinique, un précipité jaune clair de *chlorure platinico-harmalique* qui, séché à 100°, renferme : carbone, 37,56—37,69; hydrog., 3,51—3,58; platine, 23,39—23,45—23,19—23,07, c'est-à-dire



Le *bromure harmalique* se présente en cristaux qui ressemblent beaucoup au chlorure. Le *cyanure* ne paraît pas pouvoir exister à l'état de liberté; mais le *ferrocyanure* s'obtient sous la forme

(1) Ces résultats sont calculés avec le poids atomique 75,11. C. G.

d'une poudre rouge brique et cristalline, par le mélange d'une solution de ferrocyanure de K et d'une solution de chlorure harmalique. De même le *ferricyanure* s'obtient en longs prismes d'un brun verdâtre foncé.

Le *sulfocyanure* forme des aiguilles soyeuses peu solubles. Le *sulfure* s'obtient aussi en cristaux prismatiques, en mélangeant une solution de sulfure ammonique, saturée d'hydrogène sulfuré, avec une solution d'acétate harmalique. Ce sel est fort peu stable.

Le *sulfate* se dessèche, dans le vide, en une masse radiée; avec un excès d'acide sulfurique, on obtient des aiguilles fort solubles, qui paraissent constituer un sursel.

Le *nitrate* cristallise aisément en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide. Le *phosphate* s'obtient aussi en aiguilles.

Le *bicarbonate* de harmaline peut s'obtenir en mélangeant une solution d'acétate harmalique avec une solution concentrée de bicarbonate de K; c'est un précipité composé de fines aiguilles peu stables.

Il existe deux *oxalates* cristallisés, un équisel et un sursel.

Une solution de harmaline dans l'*acide acétique* donne, par l'évaporation à la température ordinaire, un liquide sirupeux qui devient cristallin par une plus forte concentration.

M. Fritzsche décrit aussi des *chromates*, mais il n'en donne pas l'analyse.

Harmine. — Cet alcaloïde peut être extrait directement des graines, mais on l'obtient aussi comme produit de transformation de la harmaline. Ainsi, lorsqu'on chauffe le bichromate de harmaline au delà de 120°, il se décompose subitement avec dégagement de chaleur, et production de harmine dont une partie est volatilisée, mais se condense immédiatement en cristaux sur les parois du vase.

Un procédé plus avantageux consiste à chauffer la harmaline avec un mélange à parties égales d'acide hydrochlorique et d'alcool et un peu d'acide nitrique. Dès que l'ébullition a commencé, la conversion de la harmaline en harmine est bientôt terminée, et si l'on refroidit le liquide, le chlorure de harmine se dépose abondamment en fines aiguilles.

A l'état de pureté, la harmine se présente en cristaux incolores, minces et allongés, dont la forme est le prisme rhomboïdal

oblique. Elle est presque insoluble dans l'eau, et très-peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther. Elle constitue un alcaloïde plus faible que la harmaline, cependant elle est encore assez forte pour expulser l'ammoniaque de ses sels à l'aide de l'ébullition.

Les sels de harmine sont incolores; leurs dissolutions ont une couleur jaunâtre à l'état de concentration, et une teinte bleuâtre à l'état de dilution.

L'analyse de la harmine a donné

Carbone.	74,38	—	73,89	—	73,95	—	74,61	—	74,19
Hydrogène.	5,53	—	5,32		.		5,77	—	5,60
Azote.	13,02								

M. Fritzsche en déduit les rapports :



qui ne diffèrent que par H² de la formule de la harmaline.

Le chlorure harmique constitue des aiguilles renfermant 12,38 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'il perd complètement par la dessiccation à 100°. L'alcool le dépose à l'état anhydre



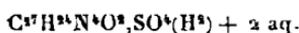
Quand on mélange ce sel avec une dissolution de chlorure platinique, on obtient un précipité de chlorure platinico-harmique, sous la forme d'un précipité floconneux, que la chaleur rend cristallin. Le sel séché à 100° contenait : carbone, 38,17—37,60—37,98—37,85; hydrog., 3,14—3,16—3,23—3,15; platine 23,21—23,29.

Lorsqu'on mélange des solutions chauffées modérément de ferrocyanure de K et d'un sel de harmine, il se produit un précipité jaune clair de ferrocyanure harmique, cristallin et peu soluble; en employant des solutions bouillantes, ce sel se dépose en cristaux orangés. Le ferricyanure harmique se dépose sous la forme d'un précipité floconneux d'un jaune sale.

Quand on mélange des solutions diluées de chlorure harmique et de sulfocyanure de K, il se précipite du sulfocyanure harmique, sous la forme d'un amas d'aiguilles feutrées. Il est assez peu soluble dans l'eau froide.

Il existe un sulfate neutre et sursulfate de harmine. On obtient l'équisel en mettant un excès de harmine en digestion avec de l'acide sulfurique étendu. Ce sel se sépare par l'évaporation en

aiguilles groupées concentriquement. Les cristaux renferment 6,57 pour 100 d'eau de cristallisation. On a trouvé dans le sel desséché 15,09 — 15,19 pour 100 d'anhydride sulfurique. M. Fritzsche déduit de ces résultats la formule



Le *sel acide* s'obtient en dissolvant la harmine dans de l'alcool bouillant, additionné d'un excès d'acide sulfurique, et abandonnant le mélange au repos. Il se sépare alors en cristaux qui ressemblent beaucoup à ceux de l'équisel, mais ne contiennent pas d'eau de cristallisation. M. Fritzsche y a trouvé 25,57 — 25,61 pour 100 d'anhydride sulfurique. Il déduit de ces résultats la formule



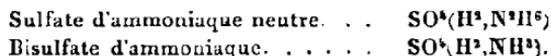
qui me paraît inadmissible (1).

Le *nitrate harmique* cristallise aisément en aiguilles incolores.

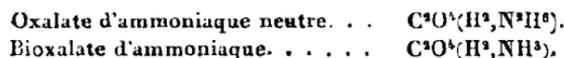
Il existe un *oxalate neutre* et un *suroxalate*; le premier s'obtient en introduisant, dans une solution de harmine dans l'acide oxalique, de la harmine récemment précipitée, jusqu'à ce qu'il se sépare un précipité cristallin. Celui-ci constitue l'oxalate neutre de harmine.

Le *sel acide* cristallise, dans l'eau-mère de la préparation du

(1) La composition de ces deux sulfates, ainsi que celle du bioxalate de harmine, me semble prouver que l'équivalent de la harmine, et conséquemment aussi de la harmaline, n'est que la moitié de la formule adoptée par M. Fritzsche. En effet, si l'on prend pour équivalent de l'ammoniaque NH^3 , on a :



De même :



Tous les sulfates et oxalates des alcaloïdes analysés jusqu'à présent présentent les mêmes rapports de composition que les sels ammoniacaux précédents.

Or, les formules adoptées par M. Fritzsche pour la composition de la harmine et de la harmaline ne se laissent pas dédoubler; je suis donc porté à croire qu'elles sont inexactes. C. G.

...e, en aiguilles groupées en aigrettes. Le sel séché à 110° a donné à l'analyse : carbone, 59,96—60,41 ; hydrog., 4,49—4,68. D'où l'auteur déduit les rapports $[C^{27}H^{24}N^4O^2, C^2O^4(H^2) + C^2O^4(H^2)]$. Les cristaux renferment 5,67 pour 100 d'eau, qu'ils perdent par la dessiccation.

La solution de l'acétate de harmine perd de l'acide acétique pendant l'évaporation.

M. Fritzsche n'a pas réussi à obtenir le *chromate neutre* à l'état de pureté. On obtient le *bichromate* en mélangeant des solutions acides de sels de harmine avec une solution d'acide chromique ou de chromate alcalin. Le sel se sépare d'abord à l'état de gouttelettes huileuses qui deviennent peu à peu cristallines. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout davantage dans l'eau bouillante. M. Fritzsche y a trouvé : anhydr. chromiq., 24,23—23,84—23,64—23,48 ; carbone, 49,33—48,92—48,82—48,53 ; hydrogène, 3,85—3,78—3,86—3,93. Il déduit de ces résultats la formule $[C^{27}H^{24}N^4O^2, Cr^2O^4H^2 + Cr^2O^3]$.

II. DELBRUCK, C. RAMMELSBURG, MONTHIERS. — sur le cyanogène et les cyanures.

M. Delbruck fait connaître (1) plusieurs expériences sur la formation des cyanures.

Il s'en produit en grande quantité par la calcination d'un mélange de carbonate potassique, de nitrate ammoniac et de charbon végétal (de sucre) ou de graphite.

En calcinant du potassium dans l'oxyde de carbone, et chauffant le produit dans un courant de deutoxyde d'azote, on obtient également du cyanure potassique.

Le résultat fut le même en faisant passer du carbonate d'ammoniac sur le potassium, et calcinant le produit.

Enfin, lorsqu'on fit passer de l'azote pur avec du gaz carbonique sur du potassium chauffé, il se forma une quantité sensible de cyanure.

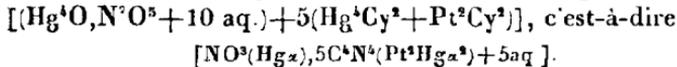
Le même chimiste communique quelques observations relatives au produit brun ou noir qui a reçu le nom de *paracyanogène*,

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLI, p. 161.

et qu'on obtient soit par la décomposition du cyanure de mercure sous l'influence du feu, soit par la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique, soit enfin par l'action de l'eau sur le cyanogène. Il résulte de l'ensemble de ces expériences que l'on a confondu sous le même nom des produits d'une nature fort variable. Le *paracyanure d'argent* de M. Thaulow est un mélange d'argent métallique et de carbure, dont les proportions varient suivant le degré de chaleur auquel le cyanure a été soumis; de même, le prétendu gaz *carbazote* du même chimiste ne serait que du cyanogène.

Quelques expériences sur la décomposition des cyanures et des polycyanures par le feu ont été publiées par M. Rammelsberg (1). Ce chimiste confirme la non-existence du carbazote de M. Thaulow, comme corps distinct du cyanogène. Le cyanure d'argent laisserait, selon lui, du paracyanure en dégageant la moitié de son cyanogène; les cyanures de cuivre et de zinc laisseraient aussi des paracyanures. Les cyanures de nickel, de cobalt et de fer laisseraient un mélange de charbon et de paracyanure. Les ferrocyanures de potassium, de calcium et de zinc donneraient un mélange de cyanures de K, Ca et de carbure de fer, etc.

Lorsqu'on précipite le platinocyanure de K par le nitrate mercurieux, on obtient une poudre bleu clair, qu'on peut laver à l'eau froide, mais qui blanchit par l'eau bouillante, tandis qu'il se dissout du nitrate mercurieux. M. Rammelsberg a trouvé dans ce produit, séché sur l'acide sulfurique : 83,55 platinocyanure mercurieux et 9,89 oxyde mercurieux. Il renferme par conséquent



$\text{Hg}_2 = \text{Hg}^{\text{I}}$ mercuriosum.

En traitant par la potasse caustique le cyanure cuivreux fondu, on obtient une poudre blanche et cristalline, peu soluble dans l'eau, et se décomposant par les acides avec séparation de cyanure cuivreux. M. Rammelsberg y a trouvé 18,31 potassium et 48,61 cuivre, c'est-à-dire $[2\text{K}^{\text{I}}\text{Cy}^{\text{I}} + 3\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cy}^{\text{I}}]$, ou bien



$\text{Cu}_2 = \text{Cu}^{\text{I}}$ cuprosium.

(1) *Ibid.*, p. 180. — *Ann. de Poggend.*, t. LXXIII, p. 80.

De son côté, M. Monthiers a publié un travail sur quelques polycyanures (1).

MUSPRATT. — Composition des sulfites.

Le dernier travail de M. Rammelsberg (2) a engagé M. Sheridau Muspratt (3) à reprendre ses recherches sur la composition des sulfites. Ce chimiste s'est surtout appliqué à doser directement l'eau de cristallisation, tandis que M. Rammelsberg ne l'avait évaluée que par différence.

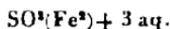
M. Muspratt a obtenu le *sulfite neutre de soude* avec 10 éq. d'eau, comme dans son premier travail. Quant au *sulfite acide*, il est d'avis que les résultats de M. Rammelsberg s'accordent tout aussi bien avec la formule



qu'avec la formule peu vraisemblable $[\text{4SO}^2 + \text{2Na}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}]$ adoptée par le chimiste de Berlin.

M. Muspratt fit passer du gaz sulfureux dans de l'ammoniaque concentrée jusqu'à disparition de toute odeur, et ajouta ensuite de l'alcool. Au bout de quelque temps il y eut un dépôt cristallin; on le recueillit sur un filtre et on le fit sécher sur de l'acide sulfurique. Le sel avait une faible odeur d'ammoniaque; il contenait 40,36 pour 100 d'anhydride sulfureux. La formule $[\text{2}(\text{N}^2\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^2) + \text{N}^2\text{H}^6 + \text{3H}^2\text{O}]$ correspond à 40,09 pour 100.

Le *sulfite ferreux*, obtenu par la limaille de fer et l'acide sulfureux, avait exactement la composition admise par MM. Fordø et Gélis $[\text{Fe}^2\text{O} + \text{SO}^2 + \text{3H}^2\text{O}]$, c'est-à-dire



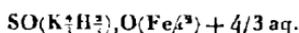
Lorsqu'on fait passer du gaz sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde ferrique récemment précipité, celui-ci se dissout promptement, et la liqueur devient d'un rouge de sang. Cette teinte disparaît par l'exposition à l'air. On enlève par la chaleur l'excédant d'acide, et on abandonne la solution pendant

(1) *Journ. de Pharm.*, t. XI, p. 259.

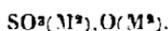
(2) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 209.

(3) *Philos. magaz.*, t. XXX, p. 414. — *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XII, p. 211.

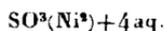
quelques jours au contact de l'air ; elle devient alors d'un brun clair et dépose un précipité brun rouge. Si l'on ajoute peu à peu de la potasse caustique à la solution rouge de sang, il se produit un précipité cristallin, tandis que la liqueur reste acide. Ce précipité renfermait : 30,11 anhyd. sulfureux, 24,19 oxyde ferrique, 14,83 eau, c'est-à-dire $[(\text{Fe}^4\text{O}^3, \text{SO}^2) + 2(\text{K}^2\text{O}, \text{SO}^2) + 5\text{H}^2\text{O}]$, formule que je traduirai par



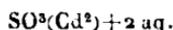
Le précipité constitue par conséquent un *sous-sulfite* appartenant au type



En faisant passer du gaz sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de nickel, jusqu'à dissolution de ce dernier, on obtint, par l'échauffement de la solution filtrée, de petits cristaux verdâtres de *sulfite de nickel*, presque insolubles dans l'eau, et contenant $[\text{Ni}^2\text{O}, \text{SO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}]$, c'est-à-dire



Le carbonate cadmique se dissout aisément dans l'acide sulfureux, et si l'on traite la solution par de l'alcool absolu, il se produit un précipité gélatineux et anhydre. Mais ce précipité, abandonné pendant quelques jours dans le liquide alcoolique, se convertit en jolis cristaux de *sulfite de cadmium*, d'un éclat argentin, et renfermant



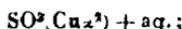
Le beau sel rouge qui se forme lorsqu'on chauffe ensemble un mélange de sulfate cuivrique et de sulfite ammonique, ou qu'on fait passer du gaz sulfureux tenant de l'oxyde cuivrique en suspension, est considéré par M. Rammelsberg comme du *sulfite cuivroso-cuivrique*. Les analyses de M. Muspratt ne conduisent pas à ce résultat.

Ce chimiste prépara le sel en question par le gaz sulfureux et l'oxyde cuivrique, jusqu'à dissolution complète de ce dernier. Quand tout était dissous, il chauffa le liquide; la combinaison rouge se sépara alors en larges cristaux qu'on lava sur un filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus troublées par le chlorure de baryum. Puis le sel fut séché dans le vide; malgré

toutes les précautions, il contenait encore des traces de sulfate. Voici maintenant les dosages :

Anhyd. sulfureux.	28,84—30,76—29,90—28,68—30,50
Eau.	10,29—8,71—9 4j
Oxyde cuivreux.	60,60—58,88.

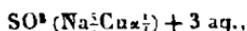
M. Muspratt en déduit les relations $[Cu^4O, SO^2 + H^2O]$, c'est-à-dire



cette formule est celle du *sulfite cuivreux*, $Cu_x = Cu^2$ cuprosum. M. Rammelsberg avait trouvé 35,12—35,06—34,47 anhydride sulfureux; mais M. Muspratt pense que le sel analysé par M. Rammelsberg n'avait pas été assez lavé, et devait encore contenir du sulfate. Voici d'ailleurs des réactions qui viennent à l'appui de l'opinion de M. Muspratt : dissous dans l'acide hydrochlorique, le sel rouge donnait une solution incolore que la potasse diluée précipitait en blanc; de même cette solution était précipitée par le ferrocyanure de K en blanc, soluble dans un excès d'acide.

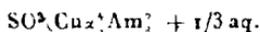
Bouilli avec de l'eau, le sel rouge passe à l'état de sous-sel, en perdant la moitié de son acide.

Si l'on mélange des solutions saturées de sulfate cuivrique et de sulfite sodique, et qu'on y ajoute ensuite de l'alcool absolu, il se sépare un liquide rougeâtre qui ressemble beaucoup au benzène nitré. Ce liquide, abandonné dans le vide, donne de beaux cristaux jaunes, renfermant : oxyde cuivreux, 10,67; anhydr. sulfureux, 24,44; eau, 44,32. M. Muspratt en déduit les relations $[Cu^4O, SO^2 + 5(Na^2O, SO^2) + 38H^2O]$, que je traduirai par



en faisant une légère correction sur l'eau.

Avec le sulfate cuivrique et le sulfite ammonique en excès, on obtient aussi un *sulfite cuivroso-ammonique*, renfermant $[2(Cu^4O, SO^2) + N^2H^2O, SO^2 + aq.]$, c'est-à-dire



**MALAGUTI ET DUROCHER. — sur l'extraction
de l'argent.**

Les recherches sur l'extraction de l'argent, entreprises par MM. Malaguti et Durocher (1), se divisent en trois parties.

Dans la première partie, ils examinent si les minéraux argentifères ne seraient pas, en Europe, plus nombreux qu'on ne le croit, et dans quel état l'argent s'y trouve associé.

Dans la seconde partie, ils étudient l'action des réactifs sur ces minéraux, action qui doit effectuer la séparation de l'argent.

Ils examinent enfin, dans la troisième partie, les influences secondaires qui jouent un rôle non encore bien connu dans les procédés en usage pour l'exploitation de l'argent.

Voici les principaux résultats relatifs à la première partie.

Par suite de nombreuses recherches que MM. Malaguti et Durocher ont faites sur une grande série d'échantillons provenant de différentes localités d'Europe, ils sont arrivés à constater ce fait général, que tous les composés métalliques qui accompagnent les minéraux argentifères ou qui se trouvent dans leur voisinage, renferment plus ou moins d'argent; de manière que les auteurs n'hésitent pas à établir que l'argent est peut-être un des métaux les plus répandus dans la nature.

Leurs recherches ont été faites sur les sulfures, les arséniures, les sulfarséniures, sur quelques oxydes métalliques et même sur les métaux natifs.

Ce fait général de l'argent dans presque tous les composés métalliques une fois établi, MM. Malaguti et Durocher se sont occupés de la forme de l'argent dans ces mêmes composés; et comme la solution d'un pareil problème leur a paru fort difficile, ils ont commencé par le simplifier en se demandant dans quel état se trouvait l'argent dans les galènes, les blendes et les pyrites.

Les auteurs ont supposé que l'argent ne pouvait s'y trouver qu'à l'état natif, ou à l'état de chlorure, ou à l'état de sulfure.

Leurs expériences paraissent démontrer que, dans ces sulfures, l'argent ne peut pas se trouver à l'état métallique. Des expériences

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 160.

encore plus nombreuses et plus péremptoires semblent aussi prouver que l'argent ne peut pas y être à l'état de chlorure; et, à cette occasion, ils ont remarqué un fait général qui avait jusqu'à présent échappé aux chimistes : ils ont vu que tous les sulfures métalliques proprement dits, et même quelques arséniures, ont la propriété de décomposer une certaine quantité de chlorure ou de bromure d'argent. Cette décomposition s'effectue plus ou moins lentement, lorsque le contact est favorisé tout simplement par l'eau; mais elle s'effectue bien plus rapidement, et pour quelques-uns même instantanément, lorsque le chlorure ou le bromure d'argent se trouve en dissolution.

Suivant les expériences de MM. Malaguti et Durocher,

100 de sulfure de zinc décomposent.	3	chlorure d'argent.
— sulfure de cadmium.	14	—
— sulfure de bismuth.	2	—
— sulfure de plomb.	5	—
— protosulfure d'étain.	1/2	—
— bisulfure d'étain.	30	—
— protosulfure de cuivre.	360	—
— arséniure d'antimoine.	120	—
— arséniure de cobalt.	166	—

En opérant sur les sulfures naturels, les auteurs ont remarqué des différences considérables dans leur pouvoir décomposant. Ils attribuent ces différences à la présence de petites quantités de sulfures ou d'arséniures à pouvoir décomposant fort élevé.

Ces différences tiendraient, suivant MM. Malaguti et Durocher, à des circonstances moléculaires. Ainsi, par exemple, une blende de Kongsberg, très-pure et bien cristallisée, avait un pouvoir décomposant égal à celui du sulfure de zinc artificiel, tandis qu'une autre blende, provenant de Radna, également pure et bien cristallisée, avait un pouvoir décomposant deux fois plus faible; et cependant ces deux blends présentaient la même densité.

Voici comment les auteurs résument les conséquences qu'ils tirent de leurs observations. Tous les sulfures métalliques purs ont la faculté de décomposer, dans des conditions déterminées, une quantité donnée de chlorure d'argent, et même d'autres

chlorures insolubles. Cette faculté paraît modifiée dans quelques cas par l'état moléculaire. La décomposition du chlorure d'argent par les sulfures peut s'effectuer par double décomposition, par réduction, ou par réduction et double décomposition à la fois.

Les sulfures naturels présentent souvent des pouvoirs absorbants très-élevés, à cause de la présence de quantités minimes de sulfures, ou d'arséniures étrangers, agissant par réduction sur le chlorure d'argent. Le pouvoir de décomposition des sulfures se manifeste proportionnellement sur le bromure d'argent, et il est fort peu appréciable pour l'iodure. Dans ces phénomènes, le dissolvant n'exerce aucune influence, puisqu'on parvient aux mêmes résultats, sauf la question de temps, par le simple contact favorisé par l'eau.

Ce fait général de la décomposition du chlorure insoluble par les sulfures paraît donc rendre probable que, dans les sulfures naturels, l'argent ne se trouve pas à l'état de chlorure ou de bromure.

Après avoir ainsi écarté la probabilité de la présence de l'argent métallique ou chloruré dans les sulfures naturels argentifères, MM. Malaguti et Durocher pensent que l'argent doit s'y trouver à l'état de sulfure. Mais si cette conclusion est exacte, pourquoi les blendes, les pyrites, les galènes n'abandonnent-elles pas de l'argent au mercure, le sulfure d'argent étant attaqué par le mercure aussi bien que l'argent lui-même? Les expériences qui semblent écarter cette objection serviront d'introduction à la seconde partie de ce travail, dont les auteurs promettent la publication prochaine.

WARREN DE LA RUE. — Recherches sur la cochenille.

M. Warren de la Rue (1) a publié un travail sur la matière colorante de la cochenille.

Il donne le nom d'*acide carminique* à un produit obtenu de la manière suivante. On épuise la cochenille par de l'eau bouillante; l'extrait est précipité par le sous-acétate de plomb, qu'on évite d'employer en excès; on lave le précipité à l'eau distillée, et on

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 1.

le décompose par l'hydrogène sulfuré. Après avoir décomposé tout le sel de plomb, on évapore la liqueur rouge, on la concentre jusqu'à consistance de sirop, et on la dessèche au bain-marie. On obtient ainsi un produit d'un pourpre foncé, très-acide et de l'odeur du sucre brûlé. Ce produit n'est pas pur; il renferme, entre autres, de l'acide phosphorique. On le traite par l'alcool absolu qui en extrait l'acide carminique; celui-ci, desséché au bain-marie, ne donne que des traces de cendres; il renferme : carbone, 53,38—53,63; hydrogène, 5,20—5,14. La matière est très-hygroscopique. Dans une autre préparation, on a obtenu : carbone, 53,78—53,55; hydrogène, 5,12—5,19; dans une troisième : carbone, 53,21; hydrogène, 5,04. Dans une quatrième préparation, où le carminate de plomb avait été décomposé par l'acide phosphorique au lieu de l'hydrogène sulfuré, on a obtenu : carbone, 53,97; hydrogène, 5,39.

Tous ces produits renfermaient une trace seulement (0,76 pour 100) d'azote, qui provenait évidemment d'un mélange en petite quantité d'une substance étrangère.

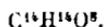
Pour purifier l'acide carminique d'une manière encore plus complète, on en précipite la solution alcoolique par l'éther; mais ce procédé ne suffit pas.

On mélangea ensuite l'acide carminique avec une solution acidulée d'acétate de cuivre; le précipité fut décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée, évaporée à siccité, fut dissoute dans l'alcool bouillant, et la solution évaporée dans le vide. L'acide carminique ainsi obtenu contenait encore une trace d'acide phosphorique; le produit renfermait : carbone, 53,20; hydrogène, 4,59; azote, 0,2. On fit ensuite dissoudre le produit dans l'alcool absolu et bouillant; la solution fut précipitée par de l'éther anhydre; le précipité n'avait pas une belle couleur rouge, mais il était brun, et semblait contenir une matière azotée, tandis que la véritable matière colorante restait en dissolution.

Une certaine quantité d'acide carminique, séché à 121°, a donné à l'analyse :

Carbone.	54,17	54,10
Hydrogène.	4,58	4,66

M. de la Rue en déduit les relations

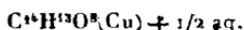


La solution alcoolique de l'acide pur n'est pas précipitée par l'éther. Il se dissout aussi, sans décomposition, dans les acides hydrochlorique et sulfurique non concentrés.

On peut le chauffer à 136° sans qu'il se décompose; mais, passé cette température, il dégage un liquide acide. Porté à la chaleur rouge, il se boursoufle, émet une petite quantité de vapeurs rouges qui se condensent sans donner aucune trace de matière huileuse.

Sa solution aqueuse présente une légère réaction acide; elle n'absorbe pas d'oxygène à la température ordinaire. Elle n'est pas précipitée par les alcalis; mais ceux-ci précipitent en pourpre la solution alcoolique. Elle donne par les solutions métalliques des laques couleur pourpre.

Le *carminate de cuivre* a donné à l'analyse : carbone, 47,62; hydrogène, 4,12; oxyde de cuivre, 11,78—11,27, c'est-à-dire $[C^{28}H^{26}O^{10}, Cu^2O]$ ou bien



Action de l'acide nitrique sur l'acide carminique.—L'acide nitrique de 1,4 attaque à chaud l'acide carminique; il développe beaucoup de vapeurs nitreuses, et quand la réaction est terminée, le liquide se prend en une bouillie cristalline composée d'acide oxalique et d'un autre acide, auquel M. de la Rue donne le nom d'acide nitro-coccusique.

On dissout la bouillie dans l'eau bouillante et on précipite par le nitrate de plomb; le précipité, traité par l'hydrogène sulfuré, donne une solution qui fournit d'abondants cristaux d'acide oxalique. Le liquide séparé, par le filtre, de l'oxalate de plomb, donne, par la concentration, une nouvelle portion d'oxalate; enfin l'eau mère fournit de beaux prismes à base rhombe, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. Ce produit renferme :

Carbone. . .	33,67—33,60—33,95—34,11—33,72—33,82—33,84
Hydrogène. .	1,98— 1,98— 1,82— 1,87— 1,93— 1,87— 1,89
Azote	15,03—14,92

On déduit de ces nombres les rapports



qui exigent : carbone, 33,45; hydrogène 1,74; azote, 14,63.

Il est à remarquer que toutes les analyses (à part la dernière) ont donné plus de carbone que n'en exige cette formule.

L'acide cristallisé, non desséché à 100°, renfermait, en outre, 6,02—5,97—5,84—6,01 pour 100 d'eau, c'est-à-dire *aq.* pour les rapports précédents.

En supposant que l'azote s'y trouve sous forme de vapeur nitreuse $\text{NO}^2=\text{X}$, la formule ci-dessus devient



dérivant d'un acide $\text{C}^8\text{H}^3\text{O}^3$, et présentant la composition de l'*acide anisique trinitré* de M. Cahours.

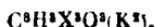
Toutefois, selon M. de la Rue, l'acide nitro-coccusique serait bibasique, de sorte qu'il n'y aurait pas identité.

Il cristallise en tables rhombes d'une couleur jaune, solubles dans l'eau froide, plus solubles encore à chaud; il est également fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions colorent l'épiderme en jaune.

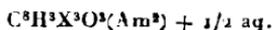
Il dissout le fer et le zinc en devenant plus foncé. Le sulfure ammonique le décompose en séparant du soufre et en produisant un acide particulier qui n'a pas été examiné.

Tous les nitro-coccusates sont très-solubles dans l'eau; la plupart d'entre eux se dissolvent aussi dans l'alcool. La chaleur les fait détoner avec violence.

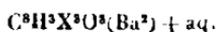
La *sel de potasse* s'obtient en petits cristaux contenant: carbone, 26,46; hydrog., 1,18; potasse, 25,74 — 25,92. M. de la Rue en déduit les rapports $[\text{C}^{16}\text{H}^6\text{N}^6\text{O}^{16}, 2\text{K}^2\text{O}]$, c'est-à-dire



Le *sel ammonique* forme de petites aiguilles qui ont donné à l'analyse: carbone, 29,05; hydrog., 3,97; oxyde ammonique, 15,91, c'est-à-dire $[\text{C}^{16}\text{H}^6\text{N}^6\text{O}^{16}, 2\text{N}^2\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}]$:



Le *sel barytique* forme de petits cristaux jaunes, insolubles dans l'alcool, qui en précipite la solution aqueuse. Il a donné à l'analyse: carbone, 21,96; hydrog., 1,38; baryte, 35,06, c'est-à-dire $[\text{C}^{16}\text{H}^6\text{N}^6\text{O}^{16}, 2\text{Ba}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}]$:



Lorsqu'on essaye de faire le *sel d'argent* en dissolvant l'oxyde

d'argent dans l'acide bouillant, celui-ci éprouve une décomposition en dégagant du gaz carbonique. Pour éviter cette métamorphose, il faut préparer le sel à froid, avec du carbonate d'argent, et évaporer la solution dans le vide. On obtient alors de longues aiguilles jaunes qui deviennent orangées par la dessiccation à 100°. Une chaleur plus élevée le fait explosionner. Il renfermait : carbone, 18,99; hydrog., 0,75; oxyde d'argent, 46,00. Ces nombres s'accordent avec les rapports $[C^{16}H^8N^6O^{16}, 2Ag^2O]$, c'est-à-dire



Le sel de cuivre forme des aiguilles d'un vert-pomme pâle.

Substance particulière contenue dans la cochenille. — L'eau mère provenant de la préparation de l'acide carminique, a donné, par la concentration jusqu'à consistance de sirop, un dépôt crayeux qu'on a séparé à l'aide du filtre. 3 livres de cochenille ont fourni 5 onces de cette matière. Elle contenait un produit cristallin.

Pour obtenir ce dernier, on lava la matière à l'eau froide, puis on la fit dissoudre dans l'eau bouillante. La solution fut traitée par le charbon animal, et filtrée de nouveau. On obtint ainsi des cristaux soyeux, contenant : carbone, 59,36 — 59,62 — 59,25; hydrog., 6,41 — 6,18 — 6,29; azote, 7,62 — 7,71. Ces nombres s'accordent avec les rapports



Ce corps est insoluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout sans altération dans l'acide hydrochlorique.

L'acide nitrique l'attaque et le transforme en un acide particulier.

Il est soluble dans l'ammoniaque, ainsi que dans les alcalis fixes; les acides le précipitent de cette solution.

M. de la Rue croit que ce corps est identique avec la substance particulière (*tyrosine*) obtenue par M. Liebig (1) en traitant la caséine par la potasse, et à la quelle ce chimiste attribue la formule $C^{16}H^{18}N^2O^5$.

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 91.

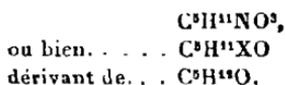
W. HOFMANN. — Sur l'éther nitrique de l'huile de pommes de terre.

M. Hofmann (1) est parvenu à produire l'éther nitrique de l'huile de pommes de terre (amylol nitré G.), en faisant agir l'acide nitrique sur l'alcool amylique, en présence d'une proportion considérable de nitrate d'urée.

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur désagréable, qui rappelle celle des punaises. Il est à peine soluble dans l'eau et bout à 148°.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose, et en sépare des cristaux de nitre et de l'alcool amylique.

Il renferme



I. SAALMÜLLER. — Sur les acides gras de l'huile de ricin.

Selon MM. Bussy et Lecanu, l'huile de ricin est un mélange de plusieurs glycérides, donnant par la saponification un mélange de deux ou trois acides gras. L'un de ces acides, l'*acide margaritique*, s'obtient en paillettes nacrées, et renferme, suivant ces chimistes : carbone, 70,5 ; hydrogène, 11,0—10,8.

M. Saalmüller (2), qui a soumis l'huile de ricin à de nouvelles recherches, a trouvé dans cet acide bien plus de carbone et d'hydrogène ; il l'avait fait cristalliser dans l'alcool à plusieurs reprises jusqu'à ce que le point de fusion restât constant. Ses analyses, toutefois, ne sont pas concordantes pour toutes les préparations. Ainsi, dans une première préparation, il obtint un acide fusible à 74° ou 70°, et contenant : carbone, 76,85 ; hydrogène, 12,74, c'est-à-dire les rapports que présente l'acide stéarique ; une autre préparation lui fournit : carbone, 74,4—74,64—74,61 et hydrogène, 12,88—12,62—12,46 ; cette composition serait celle de l'acide palmitique, mais celui-ci fond à 60 ou 62°.

La partie liquide, séparée de l'acide margaritique, se concrète

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 184.

(2) *Annal. des Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 109.

entièrement par le froid, mais ce produit ne se laisse pas dédoubler, selon M. Saalmüller, en deux acides qui seraient différents par le point de fusion, la solubilité dans l'alcool, la volatilité, etc.

C'est un acide unique, l'*acide ricinoléique*, qu'on purifie d'après le procédé employé par M. Gottlieb pour la purification de l'acide oléique.

On met l'acide brut en contact avec un excès d'oxyde de plomb, il se produit ainsi une masse emplastique, entièrement soluble dans l'éther. La solution étherée, décomposée par l'acide hydrochlorique et additionnée d'eau, donne, après l'évaporation de l'éther au bain-marie, l'acide gras liquide. On saponifie celui-ci par un excès d'ammoniaque, et l'on précipite le savon par le chlorure de baryum. Celui-ci, étant dissous dans l'alcool à une douce chaleur, s'en sépare par le refroidissement en cristaux grenus qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Le produit ainsi présente une composition constante, et donne un acide parfaitement pur.

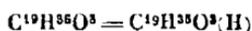
L'acide ricinoléique est huileux, jaunâtre, sans odeur, mais d'une saveur fort âcre et persistante. Sa densité est de 0,94 à 15° C. A—6 ou—10°, il se prend en une masse composée d'agrégats sphériques. Il se mélange en toutes proportions à l'alcool et à l'éther; sa solution alcoolique présente une réaction acide, et décompose les carbonates avec effervescence.

Il n'altère pas l'oxygène de l'air à la température ordinaire. On ne peut pas le distiller sans qu'il se décompose, en donnant d'abord des produits très-fluides, puis des liquides fort épais, doués d'une odeur désagréable. Ces produits ne renferment pas d'acide sébacique.

Voici les résultats de l'analyse de l'acide ricinoléique :

Carbone.	73,06	—	73,16	—	73,45
Hydrogène.	11,68	—	11,59	—	11,51
Oxygène.	15,26	—	15,25	—	15,04

M. Saalmüller en déduit les rapports [C³⁸H⁷⁰O⁵, H²O] ou bien



qui exigent : carbone, 73,08; hydrogène, 11,54.

Le sel de baryum a donné à l'analyse : carbone, 59,93—59,67

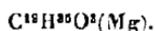
—59,60—60,03; hydrogène, 9,32—9,33—9,60—9,26; baryte, 20, 23—20, 33—20, 25; c'est-à-dire $[C^{38}H^{70}O^5, Ba^2O]$, ou $C^{19}H^{35}O^3(Ba)$.

Le sel de strontiane ressemble entièrement au sel précédent. Il a donné 14 61 pour 100 de strontiane, c'est-à-dire $C^{19}H^{35}O^3(Sr)$.

Le sel de calcium forme de petites écailles, d'un blanc éclatant, qui perdent encore de l'eau par la fusion, lors même qu'elles ont été longtemps maintenues dans le vide. Elle fondent à 80° en un liquide jaune et transparent. On y a trouvé: carbone, 66,33—66,42; hydrogène, 10,53—10,66; chaux, 8,47—8,44; c'est-à-dire $[C^{38}H^{70}O^5, Ca^2O, H^2O]$, ou bien



Le sel de magnésium cristallise dans l'alcool, où il est fort soluble, en fines aiguilles renfermant



Le sel de zinc se présente en petits grains blancs, renfermant



La solution éthérée du sel de plomb donne, par l'évaporation sur l'acide sulfurique, une masse diaphane et cristalline qui fond à 100°, en un liquide brun clair et visqueux. Ce sel a donné: carbone, 54,45—54,75—54,35—54,75; hydrogène, 8,65—8,73—8,45—8,63; oxyde de plomb, 27,08—26,83,—27,44; résultats qui s'accordent avec les rapports $[C^{38}H^{70}O^5, Pb^2O]$, ou bien



Lorsqu'on précipite le ricinoléate ammonique, additionné d'ammoniaque, par l'acétate de plomb, on obtient un précipité caillébotté dont la composition n'est pas constante.

Il n'est pas aisé d'obtenir le sel d'argent à l'état de pureté. On l'obtient sous la forme d'un précipité caillébotté, en précipitant le ricinoléate ammonique, additionné de beaucoup d'ammoniaque, par du nitrate d'argent étendu d'eau. L'analyse d'un semblable produit a donné: carbone, 54,01—53,76—54,31; hydrogène, 8,42—8,32—8,68; oxyde d'argent, 27,49—27,49; d'où l'on déduit $[C^{38}H^{70}O^5, Ag^2O]$, ou bien



L'éther ricinoléique s'obtient en faisant passer du gaz hydrochlorique dans une solution d'acide ricinoléique dans l'alcool absolu, mélangeant avec de l'eau, lavant l'éther mis en liberté d'abord avec du carbonate de Na, puis avec de l'eau. L'analyse de cet éther a donné : carbone, 73,87; hydrogène, 11,76; ces résultats s'accordent avec les rapports $[C^{38}H^{70}O^8, C^6H^{10}O]$, ou bien



Selon M. Boudet, l'huile de ricin se concrèterait sous l'influence de l'acide sulfureux. M. Saalmüller trouve, au contraire, que l'huile de ricin et l'acide ricinoléique, tout en absorbant du gaz sulfureux, n'éprouvent de sa part aucune espèce d'altération.

H. HOW ET T. ROWNEY.—Analyse des cendres de l'oranger.

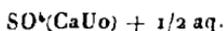
MM. Henri How et Thomas Rowney ont déterminé la composition des cendres de l'oranger. Voici leurs résultats, déduction faite des parties accidentelles, charbon, sable, acide carbonique.

	Racine.	Tronc.	Fruits,		Graines.
			Feuilles.	sans graines.	
Potasse.	15,48	— 11,69	— 16,51	— 36,42	— 40,28
Soude.	4,52	— 3,07	— 1,68	— 11,42	— 0,92
Chaux.	49,89	— 55,13	— 56,38	— 24,52	— 18,97
Magnésie.	6,91	— 6,34	— 5,72	— 8,06	— 8,74
Oxyde ferrique.	1,02	— 0,57	— 0,52	— 0,46	— 0,80
Chlorure sodique.	1,18	— 0,25	— 6,66	— 3,87	— 0,82
Acide phosphorique.	13,47	— 17,09	— 3,27	— 11,07	— 23,24
Acide sulfurique.	5,78	— 4,64	— 4,43	— 3,74	— 5,10
Silice.	1,75	— 1,22	— 4,83	— 0,44	— 1,13

Les graines desséchées à 100° ont donné 3,30 pour 100 de cendres; la racine en a donné, 4,48 pour 100; les feuilles, 13,73 pour 100; les fruits sans la graine, 3,94 pour 100. La plus forte proportion d'acide carbonique était contenue dans la racine, les branches, les feuilles et les fruits; cet acide carbonique provenait évidemment de la décomposition de certains acides organiques.

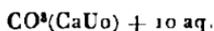
L. SMITH. — Minéraux uranifères.

M. Laurence Smith annonce à l'Académie (1), qu'il vient de trouver près d'Andrinople, sur des échantillons de pechblende, deux substances minérales nouvelles. L'une est un *sulfate uranico-calcique* [$U^2O^3, SO^3 + Ca^2O, SO^3 + H^2O$] :



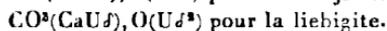
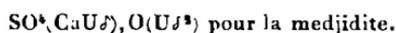
M. Smith la nomme *medjidite*.

L'autre consiste en *carbonate uranico-calcique* [$U^2O^3, CO^2 + Ca^2O, CO^2 + 20H^2O$] :



M. Smith lui a donné le nom de *liebigitte*.

La composition de ces minéraux est intéressante en ce que UO (uranyle) y remplace un métal simple M, comme dans beaucoup d'autres sels d'urane décrits par M. Péligot. On pourrait aussi, il est vrai, considérer ces deux minéraux comme des sous-sels, et alors $U\frac{1}{2}$ représenterait M, comme dans les sels d'antimoine et de bismuth ; on aurait ainsi les formules ($U\delta = U\frac{1}{2}$) :

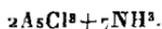


Pendant les faits observés par M. Péligot semblent plus favorables à la première manière de voir.

L. PASTEUR. — Recherches sur le chlorure arsénieux et sur quelques arsénites.

Nous extrayons d'une thèse de M. Pasteur (2) les faits suivants, relatifs au chlorure arsénieux et à quelques arsénites.

Action du gaz ammoniac sec sur le chlorure arsénieux. — Lorsqu'on fait rendre, dans un ballon contenant du chlorure arsénieux, du gaz ammoniac desséché, bientôt la température du chlorure s'élève, tandis qu'il se trouve transformé en une matière blanche, pulvérulente, non cristallisée, inodore, et qui, saturée de gaz ammoniac, possède, d'après M. Henri Rose, la composition



(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 184.

(2) Présentée à la Faculté des sciences de Paris, le 23 août 1847.

M. Pasteur pense qu'il se passe, entre le gaz ammoniac et le chlorure arsénieux, une réaction semblable à celle que présentent le chlorure phosphoreux et l'ammoniaque, c'est-à-dire qu'il se produit un mélange de sel ammoniac et de *chlorarsénimide*. En prenant la formule de M. Rose pour le produit direct, on a, en effet,

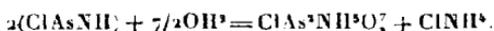


Une preuve en faveur de cette opinion, c'est que si l'on chauffe la matière dans un tube, il se dégage d'abord beaucoup d'ammoniaque, puis toute la matière se sublime; mais il est très-facile d'apercevoir, surtout dans les parties sublimées en dernier lieu, beaucoup de petits cristaux cubiques, qui ne sont autre chose, selon M. Pasteur, que du sel ammoniac. Ce qui se sublime en premier lieu serait un mélange de chlorarsénimide et de sel ammoniac. La différence de volatilité de ces substances, quoique réelle, n'est pas assez grande pour qu'on puisse espérer d'isoler, par ce moyen, la chlorarsénimide à l'état de pureté parfaite.

Le chlorure arsénieux ammoniacal, traité par l'eau bouillante, se détruit complètement, en donnant lieu d'abord à un dégagement d'ammoniaque, tandis qu'il reste en dissolution ou qu'il se précipite de l'acide arsénieux et du sel ammoniac.

Traité au contraire par l'eau, à la température ordinaire ou à une douce chaleur, la masse s'échauffe, en même temps que de l'ammoniaque se dégage. La liqueur, abandonnée au refroidissement et à l'évaporation spontanée, donne un dépôt cristallin fortement adhérent aux parois du vase, et composé de tables ayant la forme d'hexagones réguliers d'une grande netteté.

M. Pasteur y a trouvé : chlore, 13,43; arsenic, 58,10; azote, 5,35; hydrogène, 2,30; oxygène par différence, 20,82. Ces nombres correspondent aux rapports $\text{ClAs}^2\text{NH}^5\text{O}_7$. Voici la réaction qui donne naissance à ce composé. Lorsqu'on traite par l'eau le chlorure arsénieux ammoniacal, NH_3 se dissout ou se dégage en partie reconnaissable à l'odeur; le sel ammoniac se dissout et $2(\text{ClAsNH})$ s'assimile les éléments de $7/2$ équivalents d'eau pour donner la combinaison nouvelle; en même temps un nouvel équivalent de sel ammoniac entre en dissolution.



La nouvelle combinaison renferme les éléments de la chlorarsénimide, de l'anhydride arsénieux et de l'eau :



On peut aussi la regarder comme un bi-arsénite ammonique dans lequel une partie de l'oxygène serait remplacée par du chlore :



semblable à $\text{As}^3\text{O}^3(\text{H}, \text{NH}^3)$.

Quoi qu'il en soit, si l'on traite la nouvelle combinaison par l'ammoniaque concentrée, elle se prend tout de suite en une masse dure, adhérente au vase, et composée de tables hexagonales allongées, groupées ensemble, et renfermant :



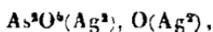
C'est donc de l'arsénite neutre d'ammoniaque.

Ce sel est très-instable dès qu'il est séparé d'une eau chargée d'ammoniaque. Sa dissolution dans l'eau sent fortement l'ammoniaque, et se détruit peu à peu. Abandonné à l'air, à l'état solide, après un jour il n'y a plus trace d'ammoniaque; il ne reste alors que de l'anhydride arsénieux en poudre.

Arsénite d'ammoniaque.—Lorsqu'on verse de l'ammoniaque concentrée sur de l'anhydride arsénieux, immédiatement celui-ci se prend en une masse dure qui adhère fortement aux parois du vase, en même temps que la température s'élève d'une manière très-sensible. Cette masse n'est autre chose que de l'arsénite d'ammoniaque cristallisé, et l'anhydride arsénieux n'a pris cette dureté que par l'enchevêtrement des cristaux d'arsénite, ainsi que l'on peut s'en assurer par le microscope.

La forme de ce sel est celle d'un prisme oblique à base rectangulaire, modifié sur deux arêtes opposées des bases, ce qui lui donne la forme d'une table hexagonale.

Ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune clair renfermant



ne renfermant pas d'eau de cristallisation, et la liqueur qui surnage le précipité est acide, ce qui fait que peu à peu le précipité disparaît, parce qu'il est soluble dans les liqueurs acides.

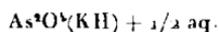
M. Pasteur n'a pas pu obtenir un arsénite d'ammoniaque

cristallisé, d'une composition qui correspondrait à celle du sel d'argent précédent.

Arsénites de potasse.—Il existe plusieurs arsénites de K. Lorsqu'on traite à froid une dissolution de potasse par l'acide arsénieux en excès, la température s'élève un peu, et l'on obtient un liquide huileux qui ne cristallise pas, et qui donne avec le nitrate de Ag un précipité jaune, pourvu que les liqueurs soient étendues. Le précipité est plus ou moins blanc, selon qu'il y a plus ou moins d'anhydride arsénieux qui se précipite en même temps.

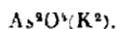
Dans tous les cas, la liqueur surnageante prend une réaction acide prononcée. L'acidité qu'acquiert le liquide d'abord fortement alcalin et la précipitation simultanée d'une quantité notable d'anhydride arsénieux permettent de conclure que l'arsénite qui a pris naissance est un arsénite acide. C'est ce que l'expérience confirme. En effet, si l'on traite par l'alcool la liqueur filtrée obtenue en saturant à froid la potasse par l'acide arsénieux, elle devient visqueuse et filante comme une huile épaissie, rendue opaque et blanche par l'interposition d'une foule de gouttelettes d'alcool. Ces gouttelettes disparaissent peu à peu quand le liquide est abandonné au repos. Au bout d'un ou de deux jours, il est complètement éclairci, et l'on remarque alors sur les parois du vase, une foule de cristaux d'une netteté parfaite : ce sont des prismes rectangulaires droits ne portant aucune modification. Au bout de quelques jours toute la masse sirupeuse est prise en masse.

D'après l'analyse de M. Pasteur, ces cristaux renferment



Le $\frac{1}{2}$ aq. s'en va à 100°.

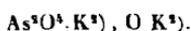
Si l'on mêle le sel précédent avec le carbonate de K, et qu'on porte le liquide en ébullition durant plusieurs heures, il se dégage du gaz CO^2 , et il reste un produit qui n'est que fort peu soluble dans l'alcool. Agité plusieurs fois avec ce liquide, on obtient une matière sirupeuse renfermant



C'est l'arsénite neutre de potasse.

Si l'on ajoute à la solution de l'arsénite acide, un excès de

potasse caustique, et qu'on précipite ensuite par l'alcool la liqueur visqueuse, tout l'excès de potasse est enlevé, et il reste un produit très-soluble dans l'eau, dont la composition correspond au sel d'argent jaune,



C'est donc un sous-sel comme ce dernier. Le précipite-t-on par le nitrate d'argent, on obtient en effet l'arsénite d'argent jaune, quel que soit l'état de dilution ou de concentration des liqueurs; mais cette fois le précipité jaune persiste, et la liqueur surnageante est parfaitement neutre aux papiers réactifs, si l'on a eu soin d'ajouter un excès de nitrate de Ag.

M. Pasteur croit qu'il existe, en outre un quatrième arsénite de K, mais qui ne se conserve pas longtemps en présence de l'eau, celle-ci le décomposant en plus grande partie.

Arsénites de soude. — Tout ce qui vient d'être dit relativement aux arsénites de K est applicable aux arsénites de Na. M. Pasteur a obtenu trois arsénites de ce dernier métal, mais le sel acide n'est pas cristallisable comme le sel correspondant de K (1).

Isomorphisme et dimorphisme des anhydrides arsénieux et antimonieux. — Lorsqu'on sature une solution bouillante de potasse par l'acide arsénieux jusqu'à refus, on obtient, comme nous l'avons déjà dit, une liqueur très-sirupeuse qui se dissout entièrement dans l'eau, véritable combinaison mais qui peu à peu se détruit par la présence même de cette eau, en laissant déposer beaucoup d'anhydride arsénieux. Quelle que soit la quantité d'eau ajoutée, pourvu qu'elle ne soit pas par trop considérable, on obtient toujours ce dépôt d'anhydride arsénieux, qui tapisse toutes les parois du vase. Or, ce qu'il y a de

(1) On voit, par les expériences de M. Pasteur, qu'il existe au moins deux types d'arsénites :

Arsénites. $\text{As}^3\text{O}^3(\text{M}^3)$

Sous-arsénites. $\text{As}^3\text{O}^3(\text{M}^3), \text{O}(\text{M}^3).$

A ce dernier type appartient le sel d'argent jaune, ainsi que l'un des sels de potasse. C'est une grave erreur que d'admettre, comme certains chimistes, que les sels d'argent ne puissent pas donner des sous-sels; pourquoi auraient-ils ce privilège? Il s'agit, d'ailleurs, de bien définir d'abord ce qu'on veut entendre par sous sels ou sels basiques. C. G.

remarquable, c'est que l'anhydride arsénieux qui se dépose dans cette circonstance, n'a jamais ou presque jamais la forme d'un octaèdre régulier. M. Pasteur a répété mainte fois cette expérience, et dans un seul cas il a obtenu de l'anhydride arsénieux octaédrique. L'anhydride arsénieux affecte dans ce cas diverses formes qui toutes peuvent se ramener à celle d'un prisme droit à base rhombe. L'auteur entre à cet égard dans quelques détails.

L'exitèle des minéralogistes (oxyde ou anhydride antimonieux) est complètement isomorphe avec cette dernière variété d'anhydride arsénieux. M. Pasteur a trouvé dans cette dernière tous les groupements que les minéralogistes assignent aux cristaux d'exitèle; l'aspect même des cristaux est tout à fait le même. Un des caractères saillants de l'anhydride antimonieux naturel, c'est de s'offrir avec un éclat soyeux, nacré, adamantin : c'est précisément l'aspect de l'anhydride arsénieux prismatique.

Cette analogie frappante de forme a conduit M. Pasteur à essayer de produire un anhydride antimonieux cristallisé en octaèdre régulier, et isomorphe par conséquent avec l'anhydride arsénieux octaédrique. Voici comment il y réussit : il mit en digestion pendant quelques jours de la poudre d'algaroth, récemment précipitée et lavée avec du carbonate de soude en excès; il obtint ainsi un oxyde jaunâtre en poudre grenue et cristalline; celle-ci, examinée au microscope, était formée d'une infinité de petits cristaux octaédriques, impossibles à distinguer de l'anhydride arsénieux de même forme. Souvent les cristaux avaient la forme d'un cubo-octaèdre; mais, comme cela a lieu pour l'anhydride arsénieux, la forme dominante était alors l'octaèdre régulier. Il y a plus : ces cristaux étaient mêlés à d'autres prismatiques, ayant exactement la forme de l'anhydride arsénieux, avec les mêmes modifications.

L'anhydride arsénieux et l'oxyde antimonieux sont donc à la fois dimorphes et isomorphes, ou isodimorphes, comme disent les minéralogistes.

L. PASTEUR. — sur quelques phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides (1).

Lorsque deux sels dissous sont mis en présence, et qu'aucun sel ne se précipite, y a-t-il double décomposition? Quatre sels existent-ils dans la dissolution, ou deux seulement? Les phénomènes observés par M. Biot sur la polarisation rotatoire des liquides permettent d'éclairer cette question.

Lorsqu'une substance est douée de la propriété de dévier le plan de polarisation des rayons lumineux, ou, pour nous servir du langage de M. Biot, lorsqu'une substance active est mêlée à un liquide inactif, son pouvoir de déviation ne varie pas sensiblement, si toutefois les liqueurs ont un certain degré de dilution. Ainsi, qu'on fasse un mélange à volume égal d'eau et d'un tartrate dissous, le mélange fera éprouver alors au plan de polarisation une déviation presque exactement moitié de celle qu'aurait produite le tartrate avant de l'étendre d'eau. Que si donc on mêle ce tartrate à une dissolution saline quelconque, mais inactive, si le tartrate entre sans altération dans la nouvelle dissolution, on sait d'avance quelle sera son action sur la lumière polarisée, ou à très-peu de chose près. Au contraire, si quatre sels prennent naissance, la liqueur renfermera alors deux tartrates, et la déviation même l'accusera, si le pouvoir de ces deux tartrates est assez différent. Ceux des tartrates de potasse ou d'ammoniaque, et de soude diffèrent assez pour qu'on puisse résoudre la question par le mélange des tartrates de potasse ou d'ammoniaque avec des sels de soude, ou par le mélange du tartrate de soude avec les sels de potasse ou d'ammoniaque. On trouve ainsi, selon M. Pasteur, que dans le mélange de deux sels solubles, qui ne peuvent donner lieu à des sels insolubles, il y a en réalité formation de quatre sels dans la liqueur. L'auteur promet des détails sur ces phénomènes.

Lorsqu'un sel dissous est mis en présence d'un acide dilué, et

(1) Thèse de physique, présentée à la Faculté des sciences de Paris, le 23 août 1847.

qu'aucun corps ne se volatilise, y a-t-il encore double décomposition? Cette question, selon nous, n'est qu'un cas particulier de la question précédemment posée; car, dans le système unitaire, les acides sont des sels à base d'hydrogène (1); M. Pasteur devait donc arriver aux mêmes résultats que précédemment. Voici comment il a opéré: une certaine dissolution de tartrate était observée dans un tube de longueur déterminée; on observait ensuite cette même dissolution étendue de son volume d'eau, et étendue de son volume d'un acide faible; le pouvoir de déviation des tartrates à base de métal alcalin, étant considérablement plus élevé que celui de l'acide tartrique, si l'acide ajouté éliminait de l'acide tartrique, la déviation devait l'accuser d'une manière non douteuse.

Les expériences faites par M. Pasteur, avec les acides nitrique, hydrochlorique, acétique et sulfurique, ont donné des résultats analogues. Toujours l'addition de l'un de ces acides a opéré une profonde altération dans le pouvoir de déviation de la solution du tartrate.

M. Pasteur a aussi obtenu avec les sels à deux bases (les sels dits doubles et les sels acides) des résultats qui sont extrêmement favorables au système unitaire.

Lorsqu'il fit dissoudre ensemble deux sels simples du même genre, par exemple, deux tartrates, ne donnant pas naissance à un sel double, ils n'éprouvèrent aucune altération; la déviation du mélange était exactement la moyenne des sels avant leur mélange. Du moins, ce résultat fut obtenu, avec le tartrate de Na qu'on avait mélangé avec du tartrate de Am.

D'un autre côté, ayant dissous un sel à deux métaux, déjà formé et même cristallisé, par exemple du tartrate sodico-ammonique, ou du tartrate sodico-potassique, il lui trouva un pouvoir de

(1) Le système unitaire définit les sels en disant que ce sont des composés, formés de deux parties, l'une métallique et l'autre non métallique, pouvant s'échanger par double décomposition. La partie métallique, susceptible du double échange, s'appelle la base du sel. Les oxydes sont des sels dont la partie non métallique n'est composée que d'oxygène. Les acides sont des sels à base d'hydrogène. Voir, pour plus de détails, mon *Introduction à l'Étude de la chimie par le système unitaire*.

déviations propres, qui n'était pas la moyenne de celui des tartrates simples, qu'on aurait mélangés séparément dans les rapports nécessaires pour former le sel à deux métaux.

Voici des résultats numériques qui feront saisir cette différence.

Le tartrate de Am dévie de $31^{\circ},1$; celui de Na de $23^{\circ},6$; le mélange des deux tartrates à volumes égaux donne $\frac{31^{\circ},1 + 23^{\circ},6}{2} = 27^{\circ},3$. La moyenne de onze observations n'a donné pour le tartrate sodico-ammonique qu'une déviation de $23^{\circ},27$.

Le tartrate de K dévie de $30^{\circ},5$; nous venons de dire que le tartrate de Na dévie de $23^{\circ},6$; le mélange à volumes égaux de ces deux tartrates donne pour moyenne $26^{\circ},67 = \frac{30^{\circ},5 + 23^{\circ},6}{2}$;

mais le tartrate sodico-potassique a donné $30^{\circ},3$.

Enfin il résulte des expériences de M. Pasteur que *les molécules des corps isomorphes ont le même pouvoir rotatoire*. Les expériences ont été faites, d'une part, sur le tartrate potassico-ammonique et sur le tartrate potassique neutre; d'autre part sur l'émétique de K et sur l'émétique de Am.

En terminant ce travail, M. Pasteur fait la remarque suivante. Les sels ammoniacaux sont, en général, isomorphes avec les sels de K correspondants; or le tartrate neutre de K et le tartrate neutre de Am, quoique cristallisant sans eau de cristallisation, ne sont pas complètement isomorphes, comme il résulte des mesures de M. de la Provostaye. Cependant, si l'isomorphisme n'y est pas complet, on peut dire qu'il y en a des indices. Le système est en effet le même, et certains angles sont très-sensiblement les mêmes. Les modifications se rapprochent: ce qu'il y a de remarquable, c'est que ces deux substances ont aussi presque exactement le même pouvoir de déviation. En effet, la moyenne de plusieurs observations donne $31^{\circ},2$ pour le tartrate ammonique, et $30^{\circ},5$ pour le tartrate potassique, lorsqu'ils sont dissous en poids équivalents égaux, les dissolutions ayant le même volume.

Admettons qu'il soit prouvé, d'une manière rigoureuse, que les molécules des corps isomorphes agissent de même sur la lumière polarisée; puisque, pour arriver à ce résultat, on est

obligé de prendre pour équivalents des tartrates isomorphes de K, et de K et Am, des poids proportionnels à ceux que représentent les formules



on y trouve un excellent argument à faire valoir en faveur du système unitaire qui range les sels à deux métaux dans le même type que les sels simples correspondants.

BOLLEY ET WYDLER. — Sur la matière colorante de la fausse angusture.

MM. Bolley et Wydler ont fait quelques expériences (1) sur la matière colorante de la fausse angusture (*Anchusa tinctoria*), qui est comme on sait, fort altérable.

Après avoir épuisé cette racine par l'eau froide, pour en séparer une certaine matière extractive, ils la firent sécher dans une étuve et l'épuisèrent ensuite par l'alcool. La solution, d'abord rouge, devient par l'ébullition violette, puis d'un vert grisâtre; aussi, faut-il, pour éviter ce changement de couleur, y ajouter quelques gouttes d'acide hydrochlorique. On concentre l'extrait, et on l'agite avec de l'éther. Celui-ci se charge alors de la matière colorante; la solution donne, par l'évaporation, une masse résinoïde qui possède, en général, les caractères que Pelletier assigne à l'acide *anchusique*. Toutefois elle ne rougit pas le tournesol, elle n'agit pas non plus sur le curcuma.

La moyenne des analyses de cette substance a donné : carbone, 71,33; hydrogène, 7,0; oxygène, 21,67. Pelletier avait obtenu sensiblement les mêmes nombres. MM. Wydler et Bolley calculent de leurs analyses les rapports $[C^{88}H^{40}O^8]$ qui exigent : carbone, 71,4; hydrogène, 6,80.

Pour obtenir le produit vert de la décomposition de ce corps, on fit bouillir dans un ballon une partie de l'extrait alcoolique; on évapora ensuite au bain-marie. Le produit, d'un vert noir, fut délayé dans l'eau, qui prit ainsi une teinte brune; on jeta sur un filtre et on lava à l'eau froide. La partie non dissoute se dis-

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 141.

solvait, au contraire, dans l'éther avec une belle couleur verte.

Cette partie a donné à l'analyse : carbone, 69,81—70,35; hydrogène, 7,69—7,52. La formule $[C^{34}H^{16}O^8]$ exige : carbone, 70,34; hydrogène, 7,64.

Les auteurs supposent, en conséquence, que la matière colorante rouge fixerait de l'eau et éliminerait CO^2 , pour se transformer dans la matière verte. Cette élimination de CO^2 aurait effectivement lieu.

Ils se sont ensuite demandé de quelle manière l'addition de l'acide hydrochlorique à l'extrait de la matière colorante pouvait en empêcher la transformation en matière verte. Cette question les a conduits à découvrir dans l'extrait une certaine quantité d'un composé ammoniacal, celui-là même qu'on peut extraire par des lavages à l'eau froide, et qui, par l'ammoniaque qu'il renferme, détermine cette métamorphose à la température de l'ébullition. Au reste, ils se sont assurés que la matière rouge, une fois pure, ne change plus de couleur par l'ébullition la plus prolongée de sa solution alcoolique, tandis qu'il suffit de l'addition d'un peu d'ammoniaque libre, ou de la matière extractive brune, pour déterminer promptement le changement de nuance.

La matière extractive brune leur a donné à l'analyse : carbone, 40,05; hydrogène, 4,32; azote, 3,12. Ils traduisent ces nombres par les rapports $[C^{29}H^{30}O^{18}, N^2H^8O]$. Cette formule, comme les deux précédentes, ne présente pas une grande garantie de certitude; il en est ainsi d'ailleurs de tous les corps non-cristallisables, dont on ne connaît pas les métamorphoses.

L. PASTEUR. — Recherches sur le dimorphisme.

M. Laurent (1) a émis, il y a quelque temps, une opinion qui a beaucoup choqué les cristallographes : il a admis que des substances cristallisant dans des systèmes différents pouvaient être isomorphes. Voici cependant M. Pasteur (2), qui démontre par de nouvelles recherches sur les substances dimorphes, que les idées de M. Laurent sont entièrement conformes à la vérité.

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1845, p. 97.

(2) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 353.

Les substances dimorphes, dit M. Pasteur, ont une propriété commune : c'est que l'une des deux formes qu'elles présentent, est une forme limite, une forme en quelque sorte placée à la séparation de deux systèmes, dont l'un est le système propre de cette forme, et l'autre le système dans lequel rentre la seconde forme de la substance.

Ainsi, le soufre cristallise en prisme oblique et en prisme rectangulaire droit. Or le prisme oblique est très-voisin du prisme rectangulaire, car l'angle des pans est de $90^{\circ}32'$, et l'angle de la base sur les pans, de $94^{\circ}6'$.

L'arragonite et ses isomorphes cristallisent en prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est voisin de 120° , et ce prisme affecte en général, par une modification tangente à l'arête verticale correspondante à l'angle de 60 degrés environ, l'allure d'un prisme hexagonal régulier. L'autre système de la chaux carbonatée est le prisme hexagonal régulier.

Le nitrate de potasse, celui de soude, le sulfate de potasse cristallisent dans le système du prisme hexagonal régulier et en prisme rhomboïdal droit, très-voisin de 120° .

Le sulfate de nickel, le séléniate de nickel, le séléniate de zinc, cristallisent en prisme rhomboïdal droit de 90 à 91 degrés, et en prisme droit à base carrée.

L'oxyde ferrique cristallise en octaèdre régulier, et en rhomboèdre dont l'angle ne s'éloigne de 90 degrés que de $3^{\circ}40'$. Or le cube est la limite des rhomboèdres aigus et obtus.

Le sulfotricarbonate de plomb, le chlorure de naphthaline et le chlorure de naphthaline monochlorée, l'idocrase, etc., ont également des formes limites.

Ces exemples suffisent pour caractériser ce premier fait important, que le dimorphisme n'existe que là où il y a forme limite, et que ce sont deux des systèmes que réunit en quelque sorte cette forme limite, qui sont les deux systèmes incompatibles propres à la substance dimorphe.

Mais la relation des deux formes incompatibles va généralement plus loin. On trouve, en effet, qu'en partant de l'une des formes et des dimensions du prisme qui lui correspond, on peut toujours, par des lois de dérivation simples, obtenir les faces secondaires qui naissent sur l'autre forme. La différence des

angles ne s'élève pas à plus de 3 ou 4 degrés, et elle est presque toujours moindre.

Trois substances n'offrent pas les relations qu'on vient de signaler : ce sont la pyrite, l'anhydride arsénieux et l'anhydride titanique. Mais, suivant M. Pasteur, ces substances doivent être regardées comme offrant des exemples d'isomérisie, et non de dimorphisme.

Que déduire de ce qui précède? C'est, d'une part, que les deux formes incompatibles d'une substance dimorphe sont voisines l'une de l'autre; et d'autre part, à cause de la relation des faces secondaires, que les dimensions moléculaires qui correspondent à ces formes sont à peu près les mêmes, ou peuvent être regardées comme telles. En d'autres termes, ces deux arrangements des équilibres moléculaires qui correspondent aux deux formes, sont des équilibres stables, mais voisins l'un de l'autre, quoique appartenant à deux systèmes différents et forcés d'en subir les lois générales. Ce voisinage leur permet de passer de l'un à l'autre, lorsque certaines circonstances, lors de la cristallisation, viennent modifier un peu les forces moléculaires. L'un des équilibres étant bien plus stable que l'autre, en général, comme dans le soufre, l'iodure de mercure, les nitrates de potasse et de soude, d'après les curieuses observations de Frankenheim, on voit souvent l'un de ces équilibres passer à l'autre sans difficulté.

M. Pasteur explique ensuite comment l'isomorphisme qui existe entre des substances dont le système cristallin est différent, rentre tout à fait dans les conditions de l'isomorphisme ordinaire. Il y a toujours dans ces cas-là isodimorphisme entre les deux substances.

En terminant, l'auteur annonce des résultats extrêmement importants, qui justifient entièrement la proposition précédente : il a reconnu que les huit tartrates suivants, tartrates neutres de K, de Na, et de Am, tartrates doubles de K et Am, de K et Na, de Na et Am, et enfin les bitartrates de K et de Am, sont isomorphes et peuvent cristalliser en toutes proportions. Néanmoins ces tartrates appartiennent à deux systèmes différents, le prisme rectangulaire oblique et le prisme rectangulaire droit; mais le prisme oblique

est une forme limite; l'inclinaison de la base sur les pans ne s'élève pas à plus de 2 degrés.

A. WURTZ. — Éthers de l'acide cyanurique.

On obtient l'éther cyanurique (1) en distillant au bain d'huile du cyanurate de K alcalin avec du sulfovinat de K. Le produit se condense, dans le col de la cornue et dans le récipient, sous la forme d'une masse cristalline. On le purifie en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool, d'où il cristallise, par le refroidissement, en cristaux prismatiques d'un grand éclat.

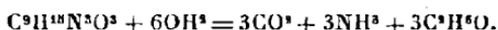
L'éther cyanurique fond à 85° en un liquide incolore plus dense que l'eau. Il bout à 276° et distille complètement sans éprouver la moindre altération. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 7,4; ce nombre correspond à deux volumes pour la formule



à laquelle conduisent les analyses de M. Wurtz.

Peu soluble dans l'eau, cet éther se dissout avec facilité dans l'alcool et dans l'éther ordinaire.

Soumis à une ébullition prolongée avec de la potasse alcoolique, il dégage continuellement de l'ammoniaque, tandis que la potasse se carbonate. On a d'ailleurs



Lorsqu'on distille du sulfovinat de K, avec du cyanate de K sec, on recueille un liquide extrêmement irritant, qui constitue un mélange d'éther cyanique et d'éther cyanurique. Il suffit de le soumettre à la distillation pour séparer ces deux produits, dont les points d'ébullition sont très-différents. L'éther cyanique, bouillant vers 60°, se volatilise le premier.

M. Wurtz a aussi obtenu l'homologue de l'éther cyanurique pour la série méthylique. Cet homologue se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques, incolores, fusibles vers 140°, volatils à 295° (2). Densité de vapeur 5,98, correspondant à deux volumes pour la formule

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 368.

(2) Ce point d'ébullition doit être erroné; ce serait la première fois



trouvée par expérience.

On voit, d'après cela, que les éthers cyanuriques sont triacooliques, ce qui indique que l'acide cyanurique est tribasique, ainsi que M. Liebig l'a depuis longtemps admis.

BOLLEY. — Sur l'extraction et la composition des matières colorantes.

Les faits publiés par M. Preisser (1) sur la composition et l'extraction de plusieurs matières colorantes ont été reconnus comme inexacts par MM. Arppe, Schiel et Schlieper, quant à celles de la cochenille, de la garance et du carthame. Voici M. Bolley (2) qui vient à son tour réfuter les expériences de M. Preisser relatives à la matière colorante du quercitron. Que deviennent alors les douze corollaires que M. Preisser a déduits *logiquement et philosophiquement* de ses expériences ?

STAEDELER. — Sur les principes contenus dans la noix d'acajou.

Le fruit des noix d'acajou (*Anacardium occidentale*) a une saveur douce semblable à celle des amandes, et contient une huile grasse particulière; le péricarpe renferme un principe huileux, brun, semblable aux baumes, d'une saveur âcre, et d'une action rubéfiante sur la peau. M. Staedeler a soumis ce principe âcre à quelques recherches.

Il contient deux composés particuliers auxquels l'auteur donne les noms d'*acide anacardique* et de *cardol*. Voici comment on les obtient : on épuise le péricarpe par l'éther, on éloigne ce solvant par la distillation, et on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau, pour enlever une petite quantité de tannin. On dissout ensuite ce résidu dans quinze à vingt fois son poids

que les composés méthyliques eussent un point d'ébullition plus élevé que les homologues éthyliques correspondants. C. G.

(1) Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques, et étude spéciale de l'action de l'oxygène sur ces principes immédiats. *Journ. de Pharm.*, mars 1841, p. 191, et avril, p. 249.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.* t. LXII, p. 109.

d'alcool, et on le met en digestion avec de l'hydrate de plomb récemment précipité. Celui-ci s'empare de l'acide anardique, ainsi que d'un produit de décomposition du cardol, en laissant celui-ci en dissolution.

On délaye le sel de plomb dans l'eau, on le décompose par le sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on décante l'anardate d'ammoniaque produit dans cette réaction. On ajoute à ce dernier de l'acide sulfurique étendu, de manière à mettre l'acide anacardique en liberté; celui-ci se sépare alors à l'état d'une masse molle et cohérente qui se solidifie au bout de quelque temps. On la lave à l'eau froide, et on la dissout dans l'alcool; mais elle n'est pas encore entièrement pure et exige de nouvelles purifications.

A l'état de parfaite pureté, l'acide anacardique constitue une masse blanche et cristalline qui fond à 26°, et redevient cristalline par le refroidissement. Il est sans odeur, mais sa saveur est aromatique et brûlante; il ne rubéfie pas la peau. On peut le chauffer à 150°, sans qu'il dégage des produits condensables, mais déjà à 100° il développe une odeur particulière, sans perdre sensiblement de son poids. Au-dessus de 200°, il se décompose en donnant une huile incolore très-fluide. Il brûle avec une flamme fuligineuse, et tache le papier. Il se liquéfie par le contact prolongé à l'air, en développant une odeur semblable à celle de la graisse rance. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément; les solutions rougissent le tournesol.

Cet acide a donné à l'analyse : carbone, (C=75,12; H=6,24), 75,06—75,02—75,07; hydrogène, 9,17—9,19—9,19. M. Staedeler représente ces nombres par la formule $C^{44}H^{64}O^7$ qui exige : carbone, 75,04; hydrogène, 9,07. Malgré la concordance du calcul et de l'expérience, cette formule ne présente aucune vraisemblance; car elle ferait de l'acide anacardique un acide quadribasique, comme nous l'allons voir.

L'acide anacardique donne des sels tantôt cristallins, tantôt amorphes.

On obtient l'anacardate neutre de potasse en dissolvant l'acide dans une lessive de potasse pas trop concentrée, tant qu'il s'y dissout sans trouble. L'addition de l'eau n'en sépare pas un sel acide; mais si l'on fait passer du gaz carbonique dans la solution

concentrée, il se sépare un sel acide en flocons blancs. On évapore le tout à siccité, et l'on extrait le sel acide par l'éther. Celui-ci l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse blanche et amorphe, fort soluble dans l'eau et l'alcool; elle a donnée à l'analyse 14,22 pour 100 de potasse. M. Staedeler en calcule la formule $[C^{44}H^{60}O^5, 2K^2O + C^{44}H^{60}O^5, 2H^2O]$, qui exige 12,06 pour 100 de potasse.

L'*anacardate d'ammoniaque* s'obtient en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque; il se produit ainsi une liqueur épaisse. Desséchée dans le vide, celle-ci perd de l'ammoniaque et produit une masse savonneuse, non cristalline, qui donne avec l'eau un liquide trouble et filant; celui-ci s'éclaircit par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Une addition de sel ammoniac, même en petite quantité, sépare la combinaison sous forme de coagulum.

Une solution d'acide anacardique dans l'alcool n'est pas précipitée par une solution alcoolique de chlorure de Ca; mais si l'on y ajoute de l'ammoniaque, il se produit un précipité tantôt grenu, tantôt gélatineux d'*anacardate de chaux*. Le sel séché à 100° a donné 33,95 pour 100 de sulfate de Ca; la formule $[C^{44}H^{60}O^5, 2Ca^2O + aq.]$ en exige 34,13 pour 100.

L'*anacardate de baryte* obtenu par double décomposition avec le chlorure de Ba et l'anacardate d'ammoniaque, forme un précipité blanc qui brunit par la dessiccation. Ce sel a donné 47,67 pour 100 de sulfate de baryte; la formule $[C^{44}H^{60}O^5, 2Ba^2O]$ en exige 47,82 pour 100.

L'*anacardate de plomb* s'obtient sous la forme d'un précipité blanc et grenu, en mélangeant une solution bouillante d'acide anacardique avec une solution alcoolique d'acétate de plomb. Examiné au microscope, le précipité se présente à l'état de globules radiés qui se divisent, quand on les écrase, en fragments réguliers. L'analyse de ce sel a donné: oxyde de plomb, 40,42—40,03; carbone, 47,23—47,68; hydrogène, 5,43—5,57. La formule $[C^{44}H^{60}O^5, 2Pb^2O]$ exige: oxyde de plomb, 40,02; carbone, 47,43; hydrogène, 5,37.

M. Staedeler décrit aussi un sel double d'*acétate et d'anacardate de plomb* renfermant: oxyde de plomb, 36,35; carbone, 47,07; hydrogène, 5,55. La formule $[C^4H^6O^3, Pb^2O + C^{44}H^{60}O^5,$

Pb^2O, H^2O] exige : oxyde, 36,13; carbone, 46,71; hydrogène, 5,50.

Une solution neutre d'argent donne, dans la solution concentrée de l'acide anacardique, un précipité blanc et pulvérulent d'*anacardate d'argent*, soluble dans l'alcool, surtout en présence d'un acide libre. Ce sel a donné à l'analyse : carbone, 57,56; hydrogène, 6,82; oxyde d'argent, 25,37. Ces nombres s'accordent avec la formule $[Ag^2O, H^2O, C^{44}H^{60}O^8]$.

L'acide sulfurique concentré dissout aisément l'acide anacardique et la solution se colore légèrement en rouge; l'eau en sépare l'acide anacardique sans altération. L'acide nitrique le convertit en une masse jaune et spongieuse; par l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient des produits solides et des produits liquides, qui paraissent être les mêmes que ceux auxquels les acides gras donnent lieu dans les mêmes circonstances.

Quant au *cardol*, il est renfermé dans le liquide dont l'anacardate de plomb a été séparé. Il n'est pas encore pur; on éloigne la plus grande partie de l'alcool par la distillation, on ajoute au résidu de l'eau jusqu'à ce qu'il commence à se troubler, puis on y verse de l'acétate et du sous-acétate de plomb jusqu'à décoloration du liquide. On enlève ensuite le plomb de ce dernier, à l'aide de l'acide sulfurique.

Le cardol forme un liquide oléagineux, coloré en jaune, très-altérable, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther; les solutions n'ont pas d'action sur le papier de tournesol. Il n'est pas volatil, et se décompose par l'action de la chaleur.

M. Staedeler y a trouvé : carbone, 80,00—80,08; hydrogène, 9,86—9,80. Il exprime ces nombres par la formule $C^{82}H^{62}O^4$.

Le cardol précipite les sels de plomb.

L'acide sulfurique concentré le colore en rouge en le dissolvant. L'acide nitrique paraît donner avec lui, dans certaines circonstances, les mêmes produits qu'avec l'acide anacardique.

La potasse caustique concentrée le convertit en une masse jaunâtre qui finit par s'y dissoudre; au contact de l'air, la solution se colore en rouge intense, et précipite alors la plupart des sels métalliques en rouge ou en violet.

Nous ne rapporterons pas les détails dans lesquels entre l'auteur relativement à ces produits, ses expériences ne présentant rien de net.

Le cardol exerce sur la peau une action rubéfiante fort énergique; M. Staedeler propose de le substituer à la cantharidine, dont le prix est si élevé.

PASTEUR, CH. DEVILLE. — Cristallisation et solubilité du soufre dans le sulfide carbonique.

Le dimorphisme du soufre est un fait généralement connu. Il y a longtemps que M. Mitscherlich a déterminé la forme des cristaux naturels, déjà étudiée par Haüy, et celle des cristaux obtenus artificiellement par fusion ou par dissolution dans le sulfide de carbone.

Les cristaux obtenus par la fusion du soufre sont des prismes obliques à base rhombe, dont l'angle des pans est de $90^{\circ}32'$; l'angle de la base sur les pans latéraux est de $94^{\circ}6'$. M. Mitscherlich a toujours trouvé la forme primitive diversement modifiée et maclée. Ces cristaux, limpides pendant quelque temps, deviennent bientôt opaques, et sont alors transformés en octaèdres droits à base rhombe. Quant aux cristaux naturels ou obtenus par la dissolution du soufre dans le sulfide de carbone, leur forme dominante est celle d'un octaèdre du prisme droit à base rhombe, diversement modifié en général.

On pensait que le soufre cristallisé à la température ordinaire dans le sulfide de carbone avait toujours cette forme des cristaux naturels, et jamais celle du soufre obtenu par fusion. M. Pasteur (1) a présenté à l'Académie un échantillon de soufre cristallisé dans le sulfide de carbone par évaporation spontanée à la température ordinaire, et sur lequel on voit les deux formes incompatibles du soufre. Les cristaux en prismes obliques à base rhombe offrent la forme primitive sans aucune modification. Ces cristaux, d'abord transparents et de couleur jaune pareille à celle des cristaux octaèdres, sont bientôt devenus opaques, friables et de couleur blanc paille; aussi les distingue-t-on aisé-

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XXVI, p. 48.

ment dans des cristaux octaédres qui les entourent. Au microscope, on n'a pu rien distinguer de déterminé.

De son côté, M. Charles Deville (1) a aussi observé les deux formes du soufre dans les cristaux déposés par une solution de soufre dans le sulfide de carbone. Dans une note publiée à ce sujet, ce savant cite plusieurs expériences sur la solubilité du soufre dans ce véhicule; voici comment il les résume : 1° Le sulfide de carbone, en contact avec un excès des diverses variétés de soufre, comme soufre octaédrique naturel et artificiel, soufre prismatique jaune ou rouge, récemment ou anciennement préparé, soufre mou jaune ou rouge, récemment ou anciennement préparé, soufre en fleurs, en dissout constamment, à la température de 12°, les 0,35 ou, en nombre rond, le tiers de son poids. 2° Les soufres octaédriques, naturels ou artificiels, se dissolvent sans résidu. 3° Les soufres prismatiques, récemment préparés ou déjà transformés, épuisés par le sulfide de carbone jusqu'à ce que ce solvant n'en enlève plus que des millièmes, laissent un résidu blanchâtre, extrêmement léger, qui n'a jamais dépassé les 0,03 du poids primitif; cette portion insoluble provient de la surface des prismes. 4° Les soufres qui ont subi un refroidissement brusque, ou une trempé, comme les soufres en fleurs et les soufres mous, laissent au contraire un résidu très-notable, variant de 0,11 à 0,35 du poids primitif.

LAURENT et CHANCEL. — Action de l'acide nitrique sur la butyrone.

Lorsqu'on fait un mélange de volumes égaux de butyrone et d'acide nitrique de concentration ordinaire, la butyrone se rassemble à la surface en se colorant d'abord en rouge, puis en vert; si l'on chauffe très-modérément le matras renfermant le mélange, il se détermine après quelques instants, et d'une manière brusque, une action des plus vives; des vapeurs rutilantes et surtout de l'anhydride carbonique se dégagent par torrents, et pourraient projeter le liquide hors de l'appareil, s'il n'était immédiatement soustrait à l'action de la chaleur.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XXVI, p. 118.

On peut aussi, et avec plus d'avantage, introduire 10 à 15 grammes de butyrone dans un ballon d'un litre à long col, porter ce liquide en ébullition et ajouter ensuite, par petites portions, son volume environ d'acide nitrique bouillant; la réaction s'établit aussitôt et sans soubresauts; une fois commencée, elle doit, dans tous les cas, être terminée à froid.

Lorsque le dégagement de gaz a entièrement cessé, on verse le liquide dans une assez grande quantité d'eau; on sépare par ce moyen un acide nitrogéné qui se rassemble au fond de l'eau, sous la forme d'un liquide huileux, soluble dans l'alcool en toutes proportions.

Si l'on mêle une solution alcoolique de cet acide avec de la potasse également dissoute dans l'alcool, la liqueur s'échauffe en se colorant légèrement; on voit ensuite apparaître une multitude de paillettes cristallines qui finissent par se prendre en masse. On les purifie par de nouvelles cristallisations.

Le sel de potasse se présente sous la forme de petites lames d'un beau jaune, dont l'aspect rappelle celui de l'iodoforme.

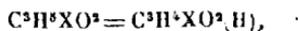
Le sel ammoniacal s'obtient identiquement de la même manière; les autres sels, notamment celui d'argent, se produisent par double décomposition.

Tous ces sels sont cristallisables. A l'exception du sel de Am, ils s'enflamment sous l'influence d'une douce chaleur, avec une sorte d'explosion.

Pour obtenir l'acide à l'état de pureté, il suffit de traiter une dissolution aqueuse du sel de K ou de Am par un acide minéral. Il se présente alors sous la forme d'un liquide huileux, fortement coloré en jaune, et qui se précipite au fond de l'eau.

Cet acide ne peut être congelé, même par un froid très-intense; il possède une odeur aromatique et une saveur sucrée très-prononcée; il se laisse enflammer aisément et brûle avec une flamme rougeâtre.

Il résulte des analyses de MM. Laurent et Chancel que cet acide renferme



X = NO².

C'est donc l'*acide métacétique nitré* (1).

Voici les sels qui ont également été analysés :

Sel de potasse. . . . $C^3H^3XO^2(K) + aq$ } isomorphes.
 Sel d'ammoniaque. . . $C^3H^3XO^2(Am) + aq.$ }
 Sel d'argent. $C^3H^3XO^2(Ag) + aq$, cristallisé en tables rhomboïdales.

Le *sel de K* ne perd son eau (10 pour 100) qu'à 140° et détone à 2 ou 3 degrés plus haut. Le *sel d'ammoniaque*, qui peut se sublimer sans détoner, se décompose spontanément, quand on l'abandonne en vase clos pendant quelques jours; il paraît alors se transformer en deux produits, l'un liquide, l'autre gazeux, à la température ordinaire. L'hydrogène sulfuré décompose promptement ce sel avec dépôt de soufre et formation de nouveaux produits.

Quand on mélange une solution du sel de K avec du nitrate de Ag, il se produit un précipité jaune qui est très-probablement un sous-sel, car, bouilli avec de l'eau, il sépare de l'oxyde d'argent, tandis qu'il reste en dissolution le *sel d'argent* cristallisable dont nous venons de donner la composition.

LAURENT ET CHANCEL. — Sur le butyronitryle.

Lorsque M. Chancel découvrit la butyramide, il la fit passer en vapeur sur de la baryte caustique, chauffée presque jusqu'au rouge sombre. Il obtint ainsi un liquide limpide, incolore, soluble dans une dissolution concentrée et bouillante de potasse.

L'examen de ce produit a donné à MM. Chancel et Laurent des résultats qui s'accordent avec la formule



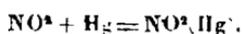
c'est-à-dire $C^4H^8O^2, NH^3 - 2H^2O$, qui est celle du *butyronitryle*.

Avec le benzoate d'ammoniaque, il y a une vive incandescence, et il ne se forme que de la benzine presque pure.

(1) M. Chancel, à qui l'on en doit la découverte, l'avait d'abord désigné sous le nom d'*acide butyro-nitrique*. C. G.

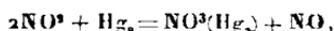
GERHARDT. — sur les nitrates de mercure.

On sait que les vapeurs hyponitriques attaquent immédiatement le mercure métallique, et le convertissent en une matière saline. Plusieurs chimistes (1) admettent, en se fondant sur les substitutions nitrées dans les matières organiques, que les vapeurs hyponitriques se comportent dans ces circonstances comme un corps simple, en s'unissant directement au mercure pour former du nitrite, d'après l'équation



L'expérience n'a pas dû être faite, car je me suis assuré que telle n'est pas la réaction.

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs hyponitriques dans un ballon contenant du mercure, et maintenu dans de la glace, tout le métal finit par se transformer en une poudre entièrement blanche qui consiste en *nitrate mercurieux*; mais en même temps, et pendant toute la durée de l'opération, il se dégage du *deutoxyde d'azote*. Je me suis convaincu par des réactifs qu'il ne se forme aucune trace de nitrite. Voici d'ailleurs l'équation qui représente cette réaction :



$\text{Hg}_2 = \text{mercurosum}$.

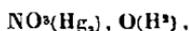
Si l'on délaye dans une petite quantité d'eau le nitrate ainsi formé, et qu'on porte le mélange à l'ébullition, on obtient par le refroidissement de petits prismes obliques rhomboïdaux très-brillants de *sous-nitrate mercurieux*, renfermant



Je me suis livré à cette occasion à quelques expériences sur la composition et la formation des nitrates mercurieux en général, et j'ai acquis la certitude que les résultats publiés en dernier lieu par M. Lefort ne sont pas entièrement exacts. Cela tient au mode de dosage employé par ce chimiste. L'équinirate et les deux sous-nitrates mercurieux renferment les éléments de l'eau

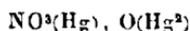
(1) M. Baudrimont, entre autres; voir son *Traité de Chimie*, t. I.
Comptes rendus 1848.

que M. Lefort avait évalués par différence, en pesant directement la somme de mercure et d'eau, et déterminant à part le mercure. Or, par sa méthode, le mercure est toujours trop faible de 1 à 2 pour 100; ainsi, pour ne citer qu'un exemple, tandis que M. Lefort obtient 69,98 et 69,06 pour 100 de mercure pour l'équinirate, j'en trouve 71,3 pour 100, ce qui est parfaitement d'accord avec la formule



qui en exige 71,4 pour 100. On remarque que l'équinirate a une composition semblable à celle du sous-nitrate, l'eau y remplaçant l'hydrate mercurieux. L'eau de ces sels se dose aisément, à l'aide de quelques précautions, par le procédé employé dans l'analyse organique; chauffés à 300°, ils laissent de l'oxyde mercurique entièrement pur, dont la proportion donne d'une manière très-rigoureuse la quantité de mercure qu'ils renferment.

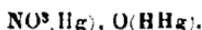
L'équinirate s'obtient en tables hexagonales ou en cristaux rhomboédriques toutes les fois qu'on dissout le mercure dans un excès d'acide nitrique étendu ou qu'on dissout dans ce liquide un sous-nitrate mercurieux. On n'obtient jamais de *surnitrate*, même en présence d'un grand excès d'acide nitrique. Les sous-nitrates se produisent par l'action de l'eau sur l'équinirate; si l'on délaye dans peu d'eau les cristaux de ce sel et qu'on porte à l'ébullition les nouveaux cristaux qui se déposent par le refroidissement, représentent le sous-sel dont j'ai donné plus haut la composition. Par l'emploi d'une plus forte quantité d'eau, il se produit un sous-sel jaune et insoluble qui finit par noircir en se transformant en oxyde mercurieux (ou en mercure et oxyde mercurique). Ce sous-sel paraît être le correspondant du *sous-nitrate mercurique* blanc, analysé récemment par M. Millon,



Mes propres analyses confirment l'exactitude de cette formule. Le sous-nitrate mercurique jaune ou orangé de M. Kane n'existe pas; c'est tout simplement de l'oxyde mercurique dont la couleur varie du jaune à l'orangé suivant qu'on l'a obtenu par l'action de l'eau ou par celle de la chaleur sur l'équinirate mercurique.

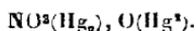
Le sous-nitrate mercurieux cristallisé, dont j'ai indiqué plus

haut la composition, correspond à son tour au sous-nitrate mercurique cristallisé

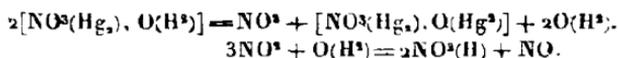


Il se produit aussi quand on maintient longtemps en ébullition une solution de l'équinitrate dans l'acide nitrique, et qu'on remplace par l'eau l'acide nitrique qui s'évapore. Souvent aussi on obtient, dans ces circonstances, des prismes droits aplatis d'un sous-nitrate sur la composition duquel je ne suis pas encore fixé.

L'équinitrate mercurieux éprouve par la chaleur une métamorphose remarquable qui a été fort mal interprétée par les chimistes. Il fond bien au-dessous de 100°, et si l'on maintient la chaleur, il se dégage de l'eau et de l'acide nitrique, en émettant des vapeurs nitreuses et du deutoxyde d'azote, en même temps qu'il reste un sel jaune et cristallin. M. Lefort dit que ce dernier est du nitrite mercurieux; je trouve au contraire que c'est du *sous-nitrate mercuroso-mercurique*; en effet, il ne dégage pas de vapeurs nitreuses au contact de l'acide sulfurique, et fournit par l'acide hydrochlorique un mélange de chlorure mercurieux et de chlorure mercurique. C'est évidemment le sel déjà obtenu par M. Brooks dans d'autres circonstances, et auquel ce chimiste donne la formule :



Au reste, les équations suivantes rendent parfaitement compte de la métamorphose qui donne lieu à ce sous-nitrate :



On voit par ce qui précède que la composition des nitrates mercuriels est extrêmement simple et se rattache à un seul type de combinaison, $\text{NO}^3(\text{M}) + \text{O}(\text{M}^2)$. Dans l'équisel, OM^2 est représenté par de l'eau qui s'en va dans le vide; dans les sous-sels, OM^2 est représenté par un oxyde, ou par un hydrate, mais dans ce dernier cas l'eau de l'hydrate ne saurait être expulsée sans entraîner la destruction totale du nitrate.

Voici un tableau qui résume la composition des différents nitrates mercuriels; nous écrivons $\text{NO}^3(\text{M}), \text{O}(\text{M}^2) = \text{NO}^3(\text{M}^2)$, et $\text{Hg}, \text{mercurosum} = \text{Hg}_2$.

	Notation unitaire.	Notation dualistique.
Équinitrate mercureux.	$\text{NO}^{\text{I}}(\text{Hg}\times\text{H}^{\text{I}})$. . .	$\text{N}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}, \text{Hg}^{\text{I}}\text{O} + 2\text{H}^{\text{I}}\text{O}$.
Équinitrate mercurique.	$\text{NO}^{\text{II}}(\text{HgH}^{\text{II}})$. . .	$\text{N}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}\text{O} + 2\text{H}^{\text{II}}\text{O}$.
Sous-nitrate bimercurieux.	$\text{NO}^{\text{I}}(\text{Hg}\times^{\text{II}}\text{H})$. . .	$\text{N}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}, 2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O} + \text{H}^{\text{I}}\text{O}$.
Sous-nitrate bimercurique.	$\text{NO}^{\text{II}}(\text{Hg}^{\text{II}}\text{H})$. . .	$\text{N}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}, 2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O} + \text{H}^{\text{II}}\text{O}$.
Sous-nitrate trimercureux.	$\text{NO}^{\text{I}}(\text{Hg}\times^{\text{III}})$. . .	$\text{N}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}, 3\text{Hg}^{\text{I}}\text{O}$.
Sous-nitrate trimercurique.	$\text{NO}^{\text{II}}(\text{Hg}^{\text{III}})$. . .	$\text{N}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}, 3\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}$.
Sous-nitrate trimercuroso-mercurique. . .	$\text{NO}^{\text{I}}(\text{Hg}\times^{\text{II}}\text{Hg}^{\text{II}})$. . .	$\text{N}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}}, \text{Hg}^{\text{I}}\text{O} + 2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}$.

Ce travail se rattache à mes recherches sur les sous-sels dont je serai bientôt en mesure de communiquer les résultats généraux.

CHANCEL. — Recherches sur la formation et la constitution des corps pyrogénés.

Le système d'idées que nous soutenons, M. Laurent et moi, depuis quelques années, et qui nous a valu de si violentes récriminations de la part des hommes intéressés au maintien de l'ancienne routine, ce système commence à se faire jour parmi quelques hommes indépendants. Dans une thèse fort remarquable présentée récemment à la Faculté des sciences de Paris, M. Chancel a développé, dans le sens de ces idées, une théorie sur la formation et la constitution d'une certaine classe de corps pyrogénés. Nos lecteurs connaissent déjà les expériences sur la butyrone, le butyral, le valéral, etc., qui servent de base à cette théorie; nous nous bornerons donc à la reproduire, renvoyant pour les expériences aux numéros antérieurs de ces Comptes rendus.

« Les recherches, dit M. Chancel, qui font le sujet de cette thèse se rapportent principalement aux *acétones*, à cette série de combinaisons qui prennent toujours naissance dans la distillation sèche des acides monobasiques homologues de l'acide acétique (série RO^{II}). Les composés de cette classe, sans contredire l'une des plus intéressantes de la chimie des produits pyrogénés, n'ont été jusqu'à présent, malgré la netteté des réactions qui les engendrent, liés à aucun principe rationnel qui puisse donner une idée de leur constitution; en abordant ce sujet, je ne me trouve donc en opposition avec aucune théorie déjà existante.

» M. Kane, à la vérité, en assimilant l'acétone aux alcools, a

émis des vues théoriques sur la constitution de ce composé ; mais cette théorie n'a pas un seul fait à son appui, et se trouve même en contradiction avec les caractères fondamentaux des acétones et des alcools. Je m'abstiendrai, d'ailleurs, de la discuter, M. Liebig ayant déjà eu occasion de la combattre (1). La seule opinion qui ait été émise depuis sur la constitution des acétones, et qui me paraît entièrement rationnelle, c'est celle de M. Gerhardt (2). Ce chimiste en fait une classe à part, celle des *complications*, c'est-à-dire des corps naissant de la métamorphose de deux ou de plusieurs molécules, renfermant encore le résidu d'une de ces molécules, et susceptibles, par conséquent, de la régénérer. Cette idée, à laquelle M. Gerhardt n'a pas donné de plus amples développements pour le cas particulier des acétones, m'a néanmoins servi de base dans ces recherches, et je crois être parvenu à bien préciser les relations qui rattachent cette classe de corps aux autres composés de la chimie.

» Dans ce travail, je n'examinerai d'ailleurs que les produits pyrogénés qui dérivent des acides monobasiques homologues de l'acide acétique (dans lesquels on observe, entre le nombre des équivalents de carbone et d'hydrogène, le rapport constant :: 1 : 2). Chacun de ces acides donne lieu à deux réactions bien distinctes, suivant le mode de distillation sèche dont on fait usage : dans l'une, il y a formation d'un hydrocarbure ; dans l'autre, on obtient une combinaison oxygénée. Je vais chercher successivement à déterminer le caractère de la distillation sèche dans les deux cas qui viennent d'être signalés.

» Afin d'éviter les périphrases et de mettre plus de clarté dans cet exposé, il sera nécessaire de poser une définition purement conventionnelle et indépendante de toute idée systématique. Tous les acides que nous aurons à examiner appartiennent à autant de séries parallèles, dont la première est la *série méthylique* (acide formique), et la dernière la *série stéarique* (acide stéarique). Chacune de ces séries peut présenter deux *hydrocarbures* : le premier a toujours une forme analogue à celle du gaz oléfiant (C^2H^4), c'est-à-dire que les équivalents de carbone et

(1) J. Liebig, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 460.

(2) Ch. Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 201.

d'hydrogène sont entre eux dans le rapport simple de 1 : 2; je les désignerai collectivement sous le nom d'*hydrocarbures simples*. Les seconds sont analogues au gaz des marais, ils renferment constamment deux équivalents d'hydrogène de plus que les hydrocarbures simples; ce seront les *perhydrocarbures* (1). Le perhydrocarbure d'une série renferme donc deux équivalents d'hydrogène de plus que l'hydrocarbure simple de la même série.

» L'acide acétique, ou ce qui revient au même, l'acétate de soude cristallisé, chauffé en présence d'un grand excès de baryte, perd tout son oxygène à l'état d'anhydride carbonique, et donne naissance au gaz des marais, qui appartient à la série méthylitique. Les acides métacétique, butyrique, valérique, stéarique, etc., subiront, dans les mêmes circonstances, une décomposition analogue, et l'on obtiendrait ainsi une série d'hydrocarbures présentant tous une forme semblable à celle du gaz des marais; on a, en effet :

Ac. acétiq. . . (C²H⁴ + O²) — CO² = CH⁴ + H², perhydride formique (gaz des marais);

Ac. métacétiq. (C³H⁶ + O²) — CO² = C²H⁴ + H², perhydride acétique (éthyle de Lœwig);

Ac. butyriq. . (C⁴H⁸ + O²) — CO² = C³H⁶ + H², perhydride métacétique;

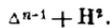
Ac. valériq. . (C⁵H¹⁰ + O²) — CO² = C⁴H⁸ + H², perhydride butyrique;

.....

» Pour donner à ces faits une interprétation générale, représentons par Δ le plus simple des hydrocarbures = CH⁴; la formule générale des acides monobasiques homologues de l'acide acétique sera



» Un acide de cette forme, en perdant tout son oxygène à l'état d'anhydride carbonique, engendrera toujours, comme nous venons de le voir, un perhydrocarbure, dont la composition s'exprimera par



Ainsi, dans une distillation sèche de cette nature, il y a *passage complet* de la série à laquelle appartient cet acide, à la série

(1) Dans la classification de M. Laurent, les hydrocarbures simples ne sont autre chose que les *éthénoïdes* ou *rayaux fondamentaux* de ces séries; les perhydrocarbures sont les *protogénides hydrides*.

immédiatement antérieure. Cette formule générale nous apprend en outre que

» Pour obtenir un perhydrocarbure dans une série n , il faudra enlever tout l'oxygène, sous forme d'anhydride carbonique, à l'acide monobasique de la série $n + 1$.

» Si nous ramenons la formule générale des acides monobasiques au cas particulier de l'acide formique, n devient égal à 1, et, par suite, $n - 1 = 0$. Ce qui fait voir que si, par la distillation sèche, on enlève à l'acide formique tout son oxygène à l'état d'anhydride carbonique, on obtiendra, comme unique produit pyrogéné, de l'hydrogène pur. C'est là, en effet, ce que démontrent des expériences déjà fort anciennes de M. Pelouze (1).

» L'acétone est un corps type d'une série de combinaisons dans laquelle viennent se ranger la métacétone (2), la butyrone, la valérone, etc. En examinant de près les réactions communes à ces substances, il est facile de se convaincre qu'elles ne constituent pas des composés simples tels que les alcools, les acides ou les aldéhydes, capables de fournir des dérivés faisant toujours partie de la même série; mais ce sont, au contraire,

(1) Mémoire sur la transformation de l'acide hydrocyanique et des cyanures en ammoniacque et en acide formique; par M. J. Pelouze. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLVIII. p. 395.)

(2) La métacétone dont il est question ici aurait pour composition



elle résulterait de la distillation sèche des métacétates de chaux ou de baryte



• J'avais lieu de croire que la métacétone de M. Frémy n'était autre chose que ce composé; du moins, la formation de l'acide métacétique par l'action de la potasse sur le sucre, celle de la métacétone de M. Frémy par la distillation sèche de la même substance en présence de la chaux; enfin, la transformation de ce produit pyrogéné en acide métacétique ($C^5H^5O^2$) sous l'influence des actions oxydantes, semblaient donner à cette présomption quelque probabilité. Cependant je crois pouvoir affirmer, d'après les expériences que je viens de faire sur une assez grande échelle, que la métacétone de M. Frémy ne présente pas une composition constante, mais se comporte comme un mélange de plusieurs matières, dont la séparation présente des difficultés presque insurmontables.

comme je vais essayer de le démontrer, des *combinaisons oxygénées complexes*, qui résultent de la juxtaposition des *hydrocarbures simples* de deux séries différentes.

» Il résulte de cette juxtaposition même, que les produits pyrogénés de cette classe présentent une apparence de complication qui semble entièrement les exclure de la série de l'acide qui leur a donné naissance. Mais les *acétones* ne sont évidemment pas des molécules simples, la nature de leur réaction ne permet pas le moindre doute à cet égard ; il suffit de remarquer qu'elles sont toujours inertes à l'égard des agents faibles ; tandis que l'emploi des agents énergiques les dédouble en général et les ramène à la série de l'acide qui a servi à les produire.

» Ainsi, MM. Dumas et Stas ont démontré que l'acétone se transforme en acide acétique sous l'influence de l'acide chromique étendu ; c'est avec le même réactif que M. Gottlieb a obtenu un nouvel acide en oxydant la métacétone. Je me suis assuré, de mon côté, de la formation de l'acide butyrique dans l'action des corps oxydants sur la butyrone. Enfin, M. Dumas a constaté que l'acétone soumise à l'action de la chaux potassée donne à la fois du formiate et de l'acétate. Ces faits, auxquels on pourrait en joindre plusieurs autres, suffisent pour mettre en évidence le lien intime qui unit chacun des composés de la classe des acétones à la série de l'acide qui a servi de point de départ. Jetons maintenant un coup d'œil sur le principe qui préside à la formation de ces substances.

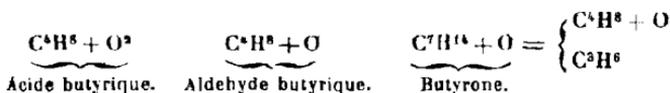
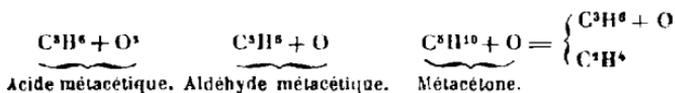
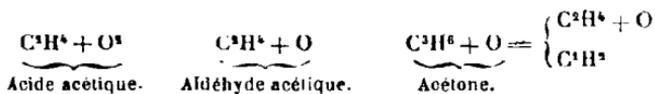
» Il résulte d'un grand nombre de faits qu'une distillation sèche n'est autre chose qu'un *procédé de réduction* ; c'est un véritable acte de combustion qui se fait aux dépens des éléments de la matière organique. Or, si à un acide monobasique on pouvait enlever 1 équivalent d'oxygène sans toucher au carbone et à l'hydrogène, il est évident que l'on formerait l'aldéhyde de cet acide ; car

» *Un aldéhyde est un composé neutre qui ne diffère de son acide que par 1 équivalent d'oxygène en moins, et qui peut toujours régénérer cet acide par une simple fixation d'oxygène.*

» Eh bien ! ces aldéhydes qu'on a cru, jusqu'à ce jour, ne pouvoir obtenir que d'une manière indirecte, peuvent cependant être engendrés par la *réduction de l'acide* même, et cela

précisément dans une distillation sèche. Assez fréquemment, il est vrai, ces aldéhydes ne s'obtiennent pas libres, mais seulement en combinaison avec un hydrocarbure qui se forme simultanément; ce sont ces combinaisons, comme nous allons le voir, qui constituent les acétones.

» Nous venons de rappeler que les acétones sont des *produits de réduction* qui conservent toujours, malgré leur apparence de complication, l'empreinte de leur origine, au point que, placés dans des circonstances opposées à celles qui leur ont donné naissance, c'est-à-dire sous l'influence d'*actions oxydantes*, elles régénèrent toujours leur produit primitif. Si nous ajoutons que les *aldéhydes* et les *acétones* possèdent ce caractère commun de régénérer le *même acide*; enfin, que deux de ces aldéhydes, le butyral et le valéral qui présentent avec l'aldéhyde acétique l'analogie la plus parfaite, prennent naissance dans une distillation sèche par suite du dédoublement de la butyryone et de la valéryone, on ne pourra, je pense, se refuser à l'idée que chacun des composés de la classe des acétones renferme deux groupes moléculaires distincts, dont l'un comprend les éléments de l'aldéhyde de l'acide qui lui a donné naissance. En dédoublant les formules des acétones, d'après ce point de vue, voici les relations que l'on observe :



... et ainsi de suite pour toutes les acétones des acides homologues de l'acide acétique.

» Les relations entre les divers acides monobasiques, leurs aldé-

hydres et leurs acétones, qui sont mises en évidence dans le tableau précédent, peuvent maintenant recevoir une interprétation générale.

» Représentons toujours par Δ^n un hydrocarbure simple ($\Delta^n = \text{CH}^n$); la formule des acides sera



et celle des aldéhydes correspondant à l'acide,



dès lors la formule générale des acétones sera

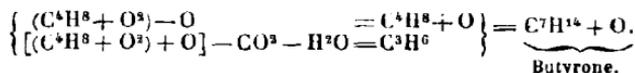


Nous sommes donc conduit à la règle suivante :

» *L'acétone d'une série peut être représentée par l'union de l'aldéhyde de cette série avec l'hydrocarbure simple de la série immédiatement antérieure.*

» Ainsi, la distillation sèche d'un acide monobasique présente deux cas bien distincts; dans l'un et l'autre il y a réduction de l'acide, et l'oxygène éliminé brûle une partie de ses éléments. Si cette réduction est complète, il se forme un perhydrocarbure, et il y a *passage complet* de la série à laquelle appartient cet acide à la série antérieure. Lorsqu'au contraire on n'enlève qu'une partie de l'oxygène de l'acide sous forme d'eau et d'anhydride carbonique, 2 équivalents de l'acide prennent part à la réaction, et l'on obtient une acétone : on reste alors dans la série à laquelle appartient l'acide, tout en *passant partiellement* à la série antérieure.

» Cette réaction complexe, qui donne naissance aux composés de la classe des acétones, peut s'exprimer d'une manière très-simple par une double équation. Prenons pour exemple la distillation sèche de l'acide butyrique ou des butyrates, 2 équivalents d'acide prenant part à la réaction; on a



» En opérant sur de faibles quantités de butyrate, on obtient de la butyrone presque pure, si l'on a soin de conduire la distillation avec une grande régularité; mais, lorsqu'on élève trop

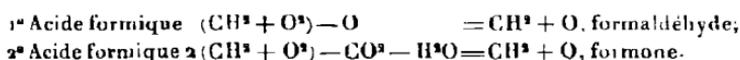
la température, la butyrone formée se dédouble en aldéhyde butyrique et en un *hydrocarbure simple* (le métacétène = C^3H^2). Cette circonstance rend compte de la formation de l'hydrocarbure que j'ai obtenu dans la plupart des préparations de butyrone.

» En appliquant la règle précédente au cas particulier de l'acide formique, qui appartient à la première de toutes ces séries, nous voyons que l'hydrocarbure simple, qu'il faut ajouter à l'aldéhyde formique pour avoir la formone, est nul; nous arrivons donc à cette conclusion, que

» *L'aldéhyde formique et la formone ne doivent être qu'une seule et même substance.*

» Ce résultat est d'ailleurs immédiatement mis en évidence par la formule générale des acétones; car, dans le cas de l'acide formique, $n = 1$, et, par conséquent, $n - 1 = 0$, c'est-à-dire que Δ^{n-1} devient nul.

» Enfin, nous sommes encore conduit à la même conséquence par les relations ordinaires appliquées au cas qui nous occupe; ainsi on a :



» Bien que l'aldéhyde formique ou la formone reste encore à découvrir, il est impossible de contester la probabilité de réactions aussi simples, et de la nature de toutes celles qui ont été observées jusqu'à ce jour.

» Ainsi, la série des aldéhydes ne diffère de celle des acétones qu'en ce que la première renferme les *aldéhydes simples*, et la seconde ces mêmes *aldéhydes combinés*, ces deux séries sont liées l'une à l'autre par le premier terme, qui doit être tout à la fois un aldéhyde et une acétone (1).

(1) Les considérations dont il vient d'être question ont conduit à des formules générales qui permettent d'assigner aux acétones la place qu'elles doivent occuper dans la série de l'acide qui leur a donné naissance. Il serait facile, par exemple, de rattacher à présent ces composés au système de *classification chimique* qui a été proposé par M. Laurent (voyez *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XIX, p. 1089). En

« La théorie dont je viens de présenter l'exposé ne repose, comme on le voit, sur aucune hypothèse gratuite; elle n'a d'autre base que l'ensemble des faits observés par un grand nombre de chimistes. Les formules générales qui en découlent rendent compte de la formation des produits pyrogénés, du caractère de la distillation sèche, et permettent de saisir les relations spéciales qui affectent certains cas particuliers.

« La règle concernant les acétones assigne à ces substances une forme générale, et définit leur nature chimique en démontrant qu'elles ne doivent pas être considérées comme des composés simples, mais qu'il faut les assimiler à des combinaisons complexes, telles, par exemple, que les éthers composés. Enfin, elle nous apprend que ces substances appartiennent toujours à la série de l'acide qui les a engendrées, met en évidence le lien qui les unit à cet acide, et détermine la place qu'elles occupent dans la série. »

adoptant les divisions établies par ce chimiste dans chacune de ces séries, nous aurons :

PREMIER TYPE .	Noyaux	Éthénides	Δ^n ,
DEUXIÈME TYPE .	Protogénides .	{ Hydrides	$\Delta^n + H^n$,
		{ Aldéhydes	$\Delta^n + O$,
TROISIÈME TYPE .	Sels	Acides monobasiques.	$\Delta^n + O^n$,
QUATRIÈME TYPE .	Syndesmides .	Acétones	{ $\Delta^n + O$,
			Δ^{n-1} .

Ici se trouve encore révélé le caractère d'une distillation sèche: la réaction à laquelle donne lieu l'acide, consistant dans une élimination constante d'oxygène, soit totale, soit partielle, le produit pyrogéné engendré doit être considéré comme un produit de réduction; aussi y a-t-il toujours passage du *type salin* au *type protogénide*, dans les deux cas que peut présenter la distillation sèche d'un acide. Ce n'est qu'en raison de la complication du noyau que les acétones devraient être rangées dans une classe à part, car, en réalité, elles font partie du *type protogénide*. Les *syndesmides*, dit M. Laurent, pourraient, d'après leurs propriétés, soit se diviser en *anhydrides*, *aldéhydes*, *sels*, etc., soit se placer à la suite de chaque genre dont elles partagent les propriétés. Les acétones, tout en appartenant au *type syndesmide*, devraient donc, d'après leur constitution, être placées à la suite du genre aldéhyde.

BERZÉLIUS. — sur la découverte de l'acide lactique dans l'économie animale.

En 1807, M. Berzélius fit l'analyse de la chair d'animaux récemment tués, et constata, dans le liquide dont elle est imprégnée, une certaine quantité d'*acide lactique*; plus tard, il retrouva le même acide dans le sang, l'urine, les larmes, la salive, la bile, etc. Tous les chimistes avaient adopté les résultats de l'illustre Suédois, quand, en 1825, MM. Gmelin et Tiedemann déclarèrent que l'acide trouvé par M. Berzélius n'était autre que l'acide acétique, et leur opinion semblait, en effet, justifiée par quelques expériences. Néanmoins M. Berzélius reprit son premier travail, et cette fois il parvint à se procurer une quantité d'acide lactique dans un état de pureté assez grande pour établir l'identité de ce corps d'une manière certaine. Le premier numéro des *Annales* de Giessen contient un long extrait de ce travail.

Dans ces derniers temps, M. Liebig, abordant lui-même cette question si controversée, s'est livrée à une série d'expériences qui confirment pleinement les expériences de M. Berzélius, faites déjà il y a quarante ans. Voici comment M. Berzélius apprécie, dans son dernier annuaire, la part prise par M. Liebig dans ces discussions (1) :

« Pendant ces discussions, une nouvelle réputation scientifique s'était fondée et avait grandi par de nombreuses et belles découvertes; tout annonçait que M. Liebig allait atteindre à la célébrité. Il proclama, en 1842, qu'il réunissait en sa personne une si grande étendue de connaissances, acquises par d'innombrables expériences, que personne, dans l'avenir même peut-être, ne pourrait en acquérir autant, et qu'en conséquence il se donnait la mission d'initier le genre humain aux mystères des phénomènes chimiques de la nature vivante... C'était une tentative prématurée... Plus d'une fois, j'ai été forcé de faire remarquer que M. Liebig donnait pour vérités démontrées et incontestables des probabilités, moins même que des probabilités... A la hauteur où s'était placé M. Liebig, se défendre eût été une faiblesse. L'audacieux qui osait balbutier une objection devait être regardé

(1) *Revue scientif.*, t. X, p. 202.

comme coupable d'un grand crime : il fallait le châtier ; et le grand mode de châtiment consistait à détruire l'un après l'autre les titres de gloire, par un simulacre d'expériences nouvelles et plus exactes faites dans le laboratoire de Giessen.

» Sur l'invitation avouée de M. Liebig, M. Enderlin, un de ses élèves, déclara qu'il avait été conduit par ses analyses à reconnaître qu'il est absolument impossible d'admettre l'existence de l'acide lactique dans le corps des animaux. Cet acide, ajoute-t-il, n'y a pas encore été trouvé, et d'ailleurs, la nourriture des animaux ne renferme aucune substance qui puisse lui donner naissance... Ce n'était pas assez : M. Liebig monta lui-même à la brèche, et déclara que les analyses de M. Enderlin constataient qu'aucun fluide animal ne contenait d'acide lactique. Lorsqu'on examine de près, disait-il, les expériences à l'aide desquelles Berzélius a établi la présence de l'acide lactique dans l'urine, on est conduit à proclamer qu'aucune d'elles ne fournit une preuve que cet acide soit un élément des urines fraîches.

» M. Liebig atteignit son but, il réussit à faire croire que je m'étais trompé, et que les corps vivants ne renfermaient pas d'acide lactique... M. Boussingault, cependant, aidé d'une réaction indiquée par M. Pelouze, constata dans l'urine un acide qui n'était autre que l'acide lactique ; mais M. Liebig fit prouver par M. Schlieper, un autre de ses élèves, que M. Pelouze s'était trompé ; que sa méthode, parfaitement exacte cependant, comme je m'en suis assuré, n'était pas applicable... Qu'on juge donc de ma grande surprise quand ce même M. Liebig vint, le 21 décembre 1846 et le 17 janvier 1847, adresser à la Société de chimie de Londres et à l'Académie des sciences de Paris la réclame suivante : « Après avoir surmonté plus de difficultés que je n'en avais jamais rencontrées dans aucune investigation, je viens de prouver pour la première fois, d'une manière incontestable, que l'acide lactique et l'acide phosphorique libre se trouvent répandus dans l'organisme, partout où il y a un muscle. N'est-il pas extraordinaire, en effet, que tandis que ceux qui contestent la présence de l'acide lactique n'ont aucune espèce de preuves sur lesquelles ils s'appuient, je vienne maintenant leur en démontrer l'existence dans la chair de bœuf, de volaille, etc. ? » Ainsi donc M. Liebig, en 1847, prétend s'attribuer la gloire

d'avoir découvert un fait qu'il a longtemps combattu par les armes les plus déloyales, en s'efforçant de renverser de fond en comble les modestes expériences qui l'avaient établi plus de trente années auparavant sous tant de formes. Jamais, il faut l'avouer, on n'avait eu à déplorer un si grand scandale.

» Mais voici une tendance plus funeste encore : c'est l'habitude prise par un professeur chargé d'un enseignement public, de faire réfuter par ses élèves les travaux des chimistes plus avancés en âge et plus expérimentés, dont il veut amoindrir la réputation, ou dont il ne partage pas les opinions... L'élève qui a confiance en son maître se soumet aveuglément à ses ordres, suit fidèlement le programme qu'on lui a tracé d'avance, et parvient toujours, sans trop de peine, alors même qu'il s'agit d'un fait, au résultat qu'on attend de ses analyses. Sous cette fatale influence, il réfute de bonne foi, et d'une manière triomphante, l'auteur que son maître avait condamné, les théories scientifiques en désaccord avec les théories qu'il fallait, bon gré mal gré, faire prévaloir. Lorsque ensuite, tôt ou tard, il se trouve que l'élève s'est trompé, le maître dégage adroitement sa responsabilité ; et le pauvre instrument de ces odieuses manœuvres subit seul les conséquences de son irréflexion et des erreurs qu'on lui a imposées. Mais que penser du maître qui sacrifie ainsi ses disciples à ses plans de vengeance et d'ambition ? En supposant même que, comme savant, il eût un bonheur extraordinaire, comme homme ne perdra-t-il pas beaucoup de sa considération ? Ce n'est pas tout : ce recours au témoignage de l'élève contre des adversaires qu'il fallait humilier, n'est-il pas réellement un appel à des témoins séduits, subornés et trompés ? Tout le monde sait quelles peines la loi inflige à celui qui, en matière de justice, a recours à de semblables témoins. Serait-il moins déshonorant d'avoir recours à de pareils moyens dans une discussion scientifique ? »

Plus loin, M. Berzélius ajoute : « Dans mes rapports annuels, j'ai tenu compte des efforts tentés par M. Liebig pour renverser les conclusions auxquelles j'étais arrivé à l'égard de l'acide lactique, par suite de recherches longues, laborieuses, et soumises à plusieurs reprises à un nouvel examen. Jamais il ne m'est échappé une expression de mécontentement ; je n'en éprouvais d'ailleurs

aucun; car j'ai la conviction intime que ce qui est vrai reste vrai, malgré les moyens dont on peut envelopper la vérité pendant un certain temps... Si je me suis déterminé à parler un langage plus sérieux, il ne faut l'attribuer qu'aux mauvais procédés de M. Liebig, aux circonstances singulières que je rappelais, et aussi à l'initiative courageuse prise par M. Mulder contre M. Liebig pour des raisons semblables aux miennes. Quand ce chimiste consciencieux se croit obligé de lutter ouvertement contre l'ennemi commun, sans autres armes qu'un amour ardent de la justice et de la vérité, les seules armes des savants, et qu'ils ne doivent jamais déposer qu'après la victoire, ce serait une lâcheté que de le laisser soutenir seul ce long combat. Je le dirai hautement, car c'est ma conviction profonde, tous les amis sincères de la science devraient se réunir pour s'efforcer d'extirper du champ paisible de la science cette ivraie de l'envie qui menace de l'envahir.»

PERSOZ. — Action de la chaleur sur le nitrate d'argent.

M. Persoz (1) a constaté que le nitrate d'argent, soumis à l'action de la chaleur, se comporte jusqu'à un certain point comme les nitrates alcalins, en se transformant en partie en *nitrite*. Tout le nitrate ne saurait être ainsi transformé: c'est que le nitrite est de sa nature peu stable, sous l'influence de la chaleur, et exige, pour se maintenir intact, la présence d'une certaine quantité de nitrate d'argent. Au reste, celui-ci peut être remplacé par un autre nitrate, et le meilleur mode de préparation du nitrate d'argent consisterait même, suivant M. Persoz, à faire fondre et à calciner un mélange de parties égales de nitrate d'argent et de nitrate de potasse.

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 48.

TH. ANDERSON. — Sur la composition des phosphates des alcaloïdes végétaux.

Les recherches suivantes (1) ont été entreprises dans le but de vérifier les résultats si extraordinaires obtenus par M. Regnault à l'analyse du phosphate de strychnine (2), et d'après lesquels ce corps ferait exception à la composition générale des alcalisels. Les nouvelles analyses de M. Anderson démontrent que l'assertion de M. Regnault n'est point exacte.

Phosphate monostrychnique. — Ce sel s'obtient aisément en mettant une solution moyennement étendue de strychnine en digestion avec de l'acide phosphorique tribasique à une douce chaleur, tant qu'il s'en dissout. Le sel se dépose par le refroidissement en longues aiguilles radiées, tronquées aux extrémités, et souvent d'un demi-pouce de long, lors même qu'on opère sur de petites quantités. Les cristaux rougissent le tournesol, et partagent l'extrême amertume de tous les sels de strychnine. Ils se dissolvent dans cinq ou six fois leur poids d'eau froide, et mieux encore à chaud. *

L'analyse a donné: carbone, 59,05 — 58,72; hydrogène, 5,97 — 5,96. Le sel renfermerait, selon M. Anderson, $[C^{44}H^{46}N^4O^6, H^2O + 2H^2O, P^2O^5]$; à l'état cristallisé il dégage, à 226°, 7,95 p. c. d'eau; sa formule serait, dans cet état, $[C^{44}H^{46}N^4O^6, 11^2O, 2H^2O, P^2O^5 + 4aq.]$.

M. Anderson emploie évidemment pour la strychnine une formule qui n'est pas entièrement exacte; j'ai depuis longtemps démontré, et les dernières analyses de M. Dollfus (3) prouvent l'exactitude de mon assertion, que la véritable formule (4) de la strychnine est $C^{44}H^{48}N^4O^6$, ou bien

(1) Communiquées par l'auteur, et insérées dans le *Quarterly Journ. of the Chemical Society of London*, n° 1, avril 1848, p. 55.

(2) *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. LXVIII, p. 150.

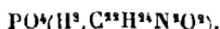
(3) Ces comptes rendus. Cahier d'avril, p. 308.

(4) La formule de M. Anderson exige: carbone, 59,27; — hydrogène, 5,84. La mienne demande: carbone, 59,06; — hydrogène, 6,04. C. G.

Comptes rendus 1848.



celle du phosphate est par conséquent $[C^{12}H^{16}N^2O^4, H^2O, 2H^2O, P^2O^5 + 4 \text{ aq.}]$, ou bien



Phosphate distrychnique. — Si l'on met pendant quelque temps une solution du sel précédent en digestion avec de la strychnine en poudre fine, il se produit un autre sel qui cristallise par le refroidissement de la solution. Toutefois, pour l'obtenir entièrement pur, une assez longue digestion est nécessaire, et il faut faire recristalliser le produit deux ou trois fois; le nouveau sel, étant moins soluble que le précédent, se dépose le premier à l'état de tables rectangulaires assez volumineuses et extrêmement minces et irisantes. Il n'a aucune réaction acide.

Ce sel a donné à l'analyse : Carbone, 66,31 — hydrogène, 6,54. M. Anderson exprime ce résultat par la formule $[2 (C^{12}H^{16}N^2O^4, H^2O), H^2O, P^2O^5 + 18H^2O]$, que nous traduirons par



en faisant la correction précédemment indiquée (1).

L'existence de ces deux phosphates de strychnine explique, selon M. Anderson, le résultat erroné de M. Regnault, en ce que celui-ci a opéré sur un phosphate monostrychnique contenant une très-petite quantité du sel distrychnique. L'analyse de M. Regnault avait, en effet, donné : carbone, 59,85 — hydrogène, 5,85.

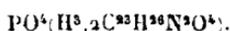
Phosphate dibrucique. — Lorsqu'on met la brucine en digestion avec de l'acide phosphorique tribasique, elle se dissout rapidement, et, par la concentration du liquide, il se dépose alors de gros prismes raccourcis, légèrement jaunâtres. Ce sel est assez soluble dans l'eau à froid, et s'y dissout à chaud en toutes proportions. Il est sans réaction sur le papier de tournesol. Les cristaux contiennent une certaine quantité d'eau de cristallisation qu'ils perdent par l'exposition à l'air.

Chauffés rapidement à 100°, ils éprouvent la fusion aqueuse

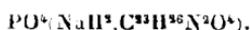
(1) La formule de M. Anderson exige : carbone, 66,64; — hydrogène, 6,18. La mienne est bien plus rapprochée de son analyse; elle demande en effet : carbone, 66,41; — hydrogène, 6,41.

et se solidifient ensuite en une masse résinoïde, d'où il est difficile d'expulser les dernières traces d'eau. Il est donc préférable d'enlever la plus grande partie de l'eau en exposant la matière sur l'acide sulfurique, et de compléter la dessiccation à 100°.

Voici les résultats fournis par l'analyse : Carbone, 62,05 — hydrogène, 6,51. M. Anderson déduit de ces nombres la formule $[2(C^{44}H^{50}N^4O^7, H^2O) H^2O, P^2O^5]$. La formule $[C^{46}H^{52}N^4O^8]$, pour la brucine, me paraît préférable; elle est d'ailleurs confirmée par les analyses de M. Dollfus (1). Dans ma notation, on aurait donc pour le sel de M. Anderson (2) :



On obtient aisément un *phosphate sodico-brucique* en mettant de la brucine en digestion avec du phosphate acide de soude. Il cristallise en prismes courts et opaques. M. Anderson n'a pas réussi à l'obtenir entièrement pur; néanmoins l'analyse a donné des résultats qui se rapprochent de la formule $[C^{44}H^{50}N^4O^8, H^2O, Na^2O, H^2O, P^2O^5]$, que nous traduirons par



Phosphate de quinine. — La quinine se dissout aisément à chaud dans l'acide phosphorique, et donne par le refroidissement une bouillie d'aiguilles. Une solution plus étendue dépose le sel en aiguilles soyeuses groupées en rayons, très-minces, entièrement neutres au papier.

Le sel desséché a donné à l'analyse : Carbone, 61,85 — hydrogène, 6,81. Les cristaux perdent 7,57 — 7,85 p. c. d'eau par la dessiccation à 120°.

M. Anderson en déduit la formule $[3(C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2O, P^2O^5 + 6 \text{ aq.}]$. Une autre fois, il obtint un sel avec 15,3 p. c. d'eau de cristallisation, c'est-à-dire 12 aq. d'après cette formule.

Je demanderai à M. Anderson pourquoi il prend comme

(1) Ces comptes rendus, 1848, cahier d'avril, p. 308.

(2) La formule de M. Anderson exige : carbone, 62,53; — hydrog., 6,27. La mienne est encore plus rapprochée de son analyse, quant au carbone du moins; elle exige, en effet : carbone, 62,23; — hydrog., 6,20.
C. G.

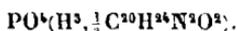
équivalent de la quinine la moitié seulement des valeurs attribuées aux autres alcaloïdes pour représenter leur équivalent? Je sais que c'est à l'exemple de M. Liebig, mais ce chimiste est évidemment dans l'erreur, car si

Le sulfate neutre d'ammoniaque est $\text{SO}_4(\text{H}^2, 2\text{NH}^2)$
 et que le sulfate acide d'ammoniaque est $\text{SO}_4(\text{H}^2, \text{NH}^2)$,

les sulfates des autres alcaloïdes deviennent :

Sulfate neutre de strychnine. $\text{SO}_4(\text{H}^2, 2\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2)$,
 Sulfate neutre de quinine (improprement appelé sous-sulfate). $\text{SO}_4(\text{H}^2, 2\text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2)$
 Sulfate acide de quinine (improprement appelé sel neutre). $\text{SO}_4(\text{H}^2, \text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2)$.

D'après cela, $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2$ quinine (1) est donc l'équivalent de $\text{C}^{22}\text{H}^{26}\text{N}^2\text{O}^2$ strychnine; et conséquemment le phosphate de quinine décrit par M. Anderson n'est pas trialcaloïdique (je n'en connais aucun de cette composition); ce serait plutôt un sel sesquialcaloïdique, aussi sans exemple dans cette classe de corps :



Le calcul exige : Carbone, 61,60 — hydrogène, 6,68. Il est à remarquer que l'analyse présente ici un excès de carbone (0,25) sur le calcul; le sel soumis à l'analyse n'aurait-il pas été entièrement pur? Sa composition si extraordinaire permet de le soupçonner.

Quoi qu'il en soit, et quelles que soient les formules adoptées pour la strychnine, la brucine et la quinine, il ressort toujours des expériences de M. Anderson, que les phosphates des alcaloïdes végétaux présentent la même composition que les sels ammoniacaux correspondants. Seulement, je le répète, son prétendu sel triquinique n'a pas une semblable composition et me semble plutôt être un sel sesquiquinique.

GERHARDT. — Recherches sur l'essence de camomille romaine.

L'essence de camomille romaine (*Anthemis nobilis*) est ver-

(1) Si tant est que les rapports $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2$ soient exacts; M. Laurent a proposé $\text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2$, rapports qui me paraissent plus exacts. Mais le sel de M. Anderson a donné plus de carbone. C. G.

dâtre et possède une odeur suave; elle commence à distiller vers 160°, mais la température d'ébullition s'élève peu à peu à 180°, et même à 190°, point où elle reste longtemps stationnaire; plus des deux tiers de l'essence passent à cette température. Vers la fin, la température s'élève jusque vers 210°, cependant cette élévation est due à la présence d'une certaine quantité de matière résineuse, et n'est point occasionnée par une huile plus fixe qui resterait seule dans les dernières portions. Bien au contraire, on reconnaît, à l'aide de la potasse, que les premières et les dernières portions de la distillation de l'essence de camomille présentent les mêmes réactions, et se composent par conséquent des mêmes principes. Ceux-ci ont des points d'ébullition si rapprochés, qu'il est impossible de les séparer par la distillation.

Voici l'analyse de trois portions d'essence recueillies entre 200° et 210° :

Carbone.	75,57	76,61	76,00
Hydrogène.	10,57	10,66	10,78
Oxygène.	13,86	12,73	13,22
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Cette composition semblerait exprimer celle d'un corps unique, mais j'ai reconnu plus tard que l'huile analysée avait une réaction fort acide, et se comportait comme les premières portions, en donnant par la potasse une certaine quantité d'hydrogène carboné.

On sait que la potasse s'emploie souvent avec avantage pour séparer les hydrogènes carbonés, contenus dans les essences, des huiles oxygénées avec lesquels ils y sont mêlés; c'est ainsi, par exemple, que j'ai pu extraire, à l'état de pureté, les hydrogènes carbonés des essences de cumin et de valériane. Les principes oxygénés qui font partie de ces essences, s'acidifient en se fixant sur la potasse, et alors l'hydrogène carboné se dégage à l'état de pureté.

La potasse aqueuse n'agit pas sur l'essence de camomille. Si l'on chauffe légèrement cette essence avec de la potasse solide en poudre, le tout se prend en une masse gélatineuse sans qu'il y ait aucun dégagement de gaz; l'eau ajoutée à la gelée en sé-

pare l'essence non altérée. Il n'en est pas ainsi, si l'on chauffe davantage le produit gélatineux, ou bien si l'on chauffe l'essence de camomille avec une solution alcoolique de potasse.

Dans les deux cas, le principe oxygéné s'acidifie, et l'hydrogène carboné est mis en liberté.

Acide angélique. — Si l'on fait fondre l'essence avec un excès de potasse, la masse se boursouffle considérablement par suite d'un dégagement d'hydrogène; en même temps, il se condense un liquide doué d'une odeur citronnée fort agréable, et qui consiste en un hydrogène carboné sur lequel nous reviendrons tout à l'heure.

Le sel potassique, sursaturé par de l'acide sulfurique, émet des vapeurs âcres, semblables à celles de l'acide benzoïque, et qui se condensent aisément sous la forme de belles aiguilles. Celles-ci cristallisent aisément dans l'eau, et sont très-fusibles. Elles sont peu solubles dans l'eau froide; elles fondent dans l'eau chaude, et la solution émet par l'ébullition des vapeurs âcres.

L'analyse de cet acide a donné des nombres (carbone 59,7—hydrog. 8,0) qui s'accordent entièrement avec la composition $C^5H^8O^2$ de l'acide angélique de MM. Meyer et Zenner.

Ce même corps est cause de l'acidité de l'essence de camomille, et semble s'y former par une oxydation pure et simple du principe oxygéné.

Acide valérianique. — Lorsqu'on fait bouillir, pendant quelques minutes, l'essence de camomille avec une solution alcoolique de potasse, toute la partie oxygénée reste fixée sur cet agent, et l'alcool ne retient plus en dissolution que le même hydrogène carboné cité plus haut. On enlève celui-ci, ainsi que l'alcool, par la distillation, et quand le résidu est desséché, on le décompose par l'acide sulfurique. Celui-ci en sépare alors un acide huileux, qui possède l'odeur et toutes les propriétés de l'acide valérianique.

Voici deux expériences qui en établissent l'identité :

1° Une certaine quantité de l'acide huileux fut traitée par le carbonate de baryte; le sel de baryte soluble ainsi obtenu devint cristallin par une très forte concentration. Évaporé et séché à 170—180°, il a donné une quantité de sulfate, correspondant

a 40,5 p. 100 de baryum ; le valérate en renferme 40,3 p. 100.

2° Une autre portion de l'acide fut saturée par l'ammoniaque et précipitée par le nitrate d'argent. On obtint un abondant précipité cailleboté qui devint cristallin par le repos au sein du liquide. Ce sel contenait 51,9 p. 100. d'argent ; le valérate en contient 51,7 p. 100.

Il est à remarquer que l'acide valérianique, obtenu par la potasse alcoolique et l'essence de camomille, renferme ordinairement une certaine quantité d'acide angélique, préexistant dans l'essence brute. Aussi faut-il soumettre à une nouvelle rectification l'acide huileux séparé du sel de potasse, et avoir soin de faire bouillir à peine le liquide. De cette manière l'acide angélique demeure dans le résidu, et se concrète par le refroidissement sous forme de belles aiguilles.

Hydrogène carboné. — Nous avons vu que le traitement de l'essence par la potasse solide ou alcoolique met en liberté une huile sur laquelle cet agent est sans action. Pour avoir cette huile entièrement sèche, il faut la rectifier sur du potassium, car le chlorure de calcium s'y dissout en petite quantité, en produisant une combinaison cristalline que l'eau décompose.

Si l'on a employé de la potasse alcoolique pour saponifier l'essence de camomille, on ajoute de l'eau au mélange, de manière à en séparer l'huile en question, on sature le liquide de chlorure de calcium, et l'on décante l'huile avec une pipette.

Entièrement pure, cette huile a une odeur citronnée fort agréable, comme le cymène de l'essence de cumin. Son point d'ébullition est aussi à 175°, cependant il n'y a point identité entre ces deux huiles, ainsi que l'indique l'analyse.

L'hydrogène carboné de l'essence de camomille renferme en effet (analyse, carbone 87,8 ; hydrogène, 11,8)



tandis que le cymène contient $C^{10}H^{14}$. Je me suis assuré, au surplus, que l'hydrogène carboné de l'essence de camomille ne donne pas de combinaison copulée avec l'acide sulfurique fumant, tandis que le cymène produit avec facilité une semblable combinaison.

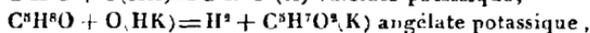
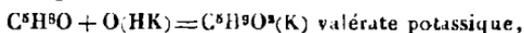
Principe oxygéné. — Il est impossible, comme nous l'avons

dit, d'extraire à l'état de pureté le principe oxygéné qui donne naissance, sous l'influence de la potasse, à l'acide angélique et à l'acide valérianique; lors même qu'on ne recueille que les dernières portions de la distillation de l'essence, elles renferment toujours de l'hydrogène carboné. Toutefois les deux réactions effectuées par la potasse indiquent d'une manière positive la composition du principe oxygéné, ainsi que nous l'allons démontrer.

L'acide angélique et l'acide valérianique renferment le même carbone C⁵; le premier acide contient H² de plus que l'autre. Or, dans la formation du valérate, la potasse se fixe directement sur l'essence sans dégagement de gaz, tandis que la formation de l'angélate est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. D'après cela, le principe oxygéné de l'essence de camomille doit renfermer

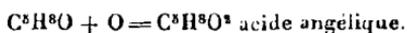


puisqu'on qu'on a :



Je me suis assuré, d'ailleurs, que le valérate ne se transforme pas lui-même en angélate. J'ai fondu du valérate de K pur avec un excès de potasse jusqu'à 300° et un peu au delà (température bien supérieure à celle où se forme l'angélate par l'essence), et il n'y a eu aucun dégagement de gaz.

Au surplus, la présence de l'acide angélique libre dans l'essence de camomille vient aussi à l'appui de la formule précédente, puisque



Voici enfin un autre fait tout aussi concluant. L'hydrogène carboné de l'essence étant C¹⁰H¹⁶ ou C⁵H⁸, et l'acide libre qu'elle renferme contenant aussi C⁵H⁸, il est évident qu'on devra toujours trouver, dans l'essence de camomille brute, ce rapport de C⁵H⁸, quelles que soient les proportions d'acide, d'hydrocarbure et d'huile oxygénée qu'elle renferme, c'est-à-dire quelle que soit l'époque à laquelle on la recueille à la distillation. Qu'on prenne, en effet, les trois analyses citées plus haut, et l'on y trouvera ce même rapport entre le carbone et l'hydrogène.

La moyenne de ces analyses donne :

Carbone. 76,1 : 12 = 6,35 éq. de carbone.
Hydrog. 10,6 : 1 = 10,6 éq. d'hydrogène.

Or 6,35 : 10,6 :: 5 : 8,2, ou sensiblement comme 5 : 8, puisque les analyses donnent ordinairement une légère perte de carbone et un léger excès d'hydrogène.

Je ne crois pas, après tous ces faits, qu'il soit encore possible de révoquer en doute l'exactitude de la formule que je viens de développer.

G. WERTHER. — sur la composition des phosphates et des arsénates d'urane; analyse de la chalkolithe et de l'uranite.

Les expériences de M. Werther (1) sur les phosphates et les arsénates d'urane sont extrêmement favorables à l'opinion de M. Péligot, qui admet que dans ces sels ($U^2O^3 + O$) remplace les oxydes à un éq. d'oxygène, ou, d'après le système unitaire, que (U^2O^3) joue le rôle d'un métal M^2 .

M. Werther a obtenu à l'état de pureté deux phosphates d'urane. Lorsqu'on délaye l'oxyde d'urane dans peu d'acide phosphorique, il se produit une masse saline d'un jaune clair, laquelle se dissout en partie par l'ébullition, en partie reste à l'état insoluble.

La solution jaune, suffisamment concentrée, dépose, par un séjour prolongé sur l'acide sulfurique, un sel citroné en cristaux confus, réunis par groupes. Ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants : ils ont perdu à 100°, 7,5 pour 100; à 120°, 10,2 pour 100; longtemps exposés à 160°, 13,11 pour 100, et par la calcination 17,9 pour 100 d'eau. Une autre portion a perdu, par la calcination, 16,8 pour 100 d'eau, et a donné 26,7 d'anhydride phosphorique et 55,96 d'oxyde uranique; une troisième, ayant perdu 12,1 pour 100 d'eau à 110° et 17,2 par la calcination, a donné 54,6 pour 100 d'oxyde d'urane; enfin une quatrième a donné 27,49 pour 100 d'anhydride phosphorique.

Voici le mode de dosage employé par l'auteur : il fit fondre,

(1) Journ. f. prakt. Chem, t. XLIII, p. 323.

dans un creuset de platine, du tartrate sodico-potassique, le carbonisa par une chaleur suffisante à l'abri de l'air, et y introduisit un poids déterminé de phosphate d'urane. Il ne faut chauffer que jusqu'à fusion complète de la masse noire : alors tout le sesquioxyde se trouve transformé en protoxyde, et l'on peut ainsi extraire par l'eau le phosphate de soude, de même que l'excédant de carbonate, sans entraîner une trace d'urane ; le protoxyde reste sur le filtre, mélangé avec du charbon. M. Werther recommande, dans cette opération, deux précautions pour éviter la réduction de l'acide phosphorique, et par conséquent la perforation du creuset de platine : il ne faut pas placer le phosphate d'urane au fond du creuset, et puis seulement introduire le sel de Seignette ; ensuite, il ne faut pas pousser la chaleur au-dessus du rouge auquel la décomposition s'effectue. On voit apparaître quelquefois de petites flammes pendant la fusion ; elles ne se composent que d'oxyde de carbone. La partie filtrée, contenant l'acide phosphorique, est saturée par l'acide hydrochlorique, mélangée avec un excès d'ammoniaque et précipitée par le sulfate de magnésie. Quant au protoxyde resté sur le filtre, on le dissout dans l'acide nitrique, on le précipite par l'ammoniaque et l'on calcine le précipité.

Les résultats précédents conduisent aux rapports : $[P^2O^5, U^2O^3 + 5 H^2O]$ ou bien, en comptant $2H^2O$ comme faisant partie intégrante du sel $[P^2O^5, U^2O^3O, 2H^2O + 3 aq.]$. Il est vrai de dire cependant que toute l'eau peut être expulsée entre 170 et 180°. Dans la notation unitaire U_0 représentant le métal composé UO , on a

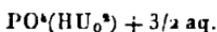
Les phosphates acides étant. $PO^4(H^3M)$,
 Phosphate acide d'urane. $PO^4(H^3U_0) + 3/2 aq.$

Ce phosphate d'urane se décompose, au contact de l'eau, en acide phosphorique, avec un peu d'urane en dissolution, et en un sous-phosphate d'urane insoluble. Si l'on dissout ce dernier dans l'acide phosphorique et qu'on précipite par l'ammoniaque, il se dépose un sel jaune qui retient de l'ammoniaque malgré les lavages.

Le phosphate d'urane, correspondant au phosphate de soude ordinaire, s'obtient par différents procédés : soit en traitant

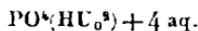
l'oxyde d'urane par l'acide phosphorique, soit en traitant l'acétate uranique par cet acide, soit enfin en précipitant le nitrate d'urane par le phosphate bisodique. Toutefois les sels obtenus par ces différents procédés ne contiennent pas la même quantité d'eau. Ils sont d'une couleur jaune clair et ordinairement cristallins, du moins au microscope, insolubles dans l'eau et l'acide acétique, solubles dans les acides minéraux ainsi que dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

a. Le sel obtenu en traitant l'oxyde d'urane par l'acide phosphorique étendu et soumis au lavage, n'est point cristallin, devient plus foncé par la calcination et reprend, après le refroidissement, sa teinte claire. L'analyse a donné : oxyde d'urane, 72,77—72,16; anh. phosph., 18,11—17,96; eau de 120° à 180°, 7,03, et par la calcination 9,12—9,7—9,7 pour 100. On en déduit les rapports : $[P^2O^5, 2U^2O^3, H^2O + 3 \text{ aq.}]$, c'est-à-dire



Le sel calciné, humecté d'eau et desséché sur l'acide sulfurique, reprend 7 pour 100 d'eau qu'on peut expulser à 175°.

b. Le sel obtenu en ajoutant de l'acide phosphorique à une solution d'acétate d'urane, tant qu'il se forme un précipité, constitue, après les lavages, une poudre cristalline un peu plus foncée que le sel précédent. Séché à 60°, il a donné : oxyde d'urane, 67,93; eau à 120°, 12,9 pour 100, et à partir de 260° jusqu'à la calcination, 15,74—15,2. Le sel calciné a donné : 80,1 oxyde d'urane et 19,9 anh. phosphorique. Dans une autre expérience où le sel avait simplement été séché à l'air, on a obtenu jusqu'à 120°, 2,19 pour 100 d'eau, jusqu'à 160° encore la même quantité, et de là jusqu'à la calcination, en tout 18,46 pour 100; le même sel a donné 64,78 ox. d'urane. M. Werther déduit de ces nombres les rapports $[P^2O^5, 2U^2O^3, H^2O + 8 \text{ aq.}]$, c'est à-dire



c. Le sel obtenu par le mélange du phosphate bisodique et du nitrate d'urane a la même apparence que le précédent; il a perdu à 12,91 p. 100 d'eau à 120°, et par la calcination 15,08; il a donné de plus 67,97 p. 100 d'oxyde d'urane et 16,51 d'anh. phosphorique.

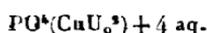
d. M. Werther obtint le même sel en précipitant d'une manière incomplète le phosphate trisodique par le nitrate d'urane, séparant le précipité par un filtre et ajoutant un excès de nitrate d'urane au liquide filtré.

Lorsqu'on ajoute au nitrate d'urane un excès de phosphate trisodique, il se précipite un sel jaune foncé qui se redissout presque entièrement par une plus forte addition de phosphate. Si l'on évite cet excès et qu'on lave complètement le précipité, on obtient une poudre jaune foncée, agglomérée, qui est insoluble dans l'eau comme les autres phosphates, mais que l'acide acétique décompose. Ce sel renferme plus d'urane que les précédents; toutefois l'auteur ne l'a pu obtenir d'une composition correspondant exactement à un phosphate trimétallique.

Composition de l'uranite et de la chalkolithe. — M. Werther a aussi entrepris une nouvelle analyse de la chalkolithe de Gunnislake (Cornouailles); il a opéré sur un échantillon fort bien cristallisé. Voici ses résultats :

	I.	II.	III.	Moyenne, déd. faite de la gangue.	Oxygène.	Rap.
Oxyde uranique.	58,45	57,2	60,8	59,03	9,9	6
Anhyd. phosphorique.	15,01	13,52	14,4	14,34	0,3	5
Oxyde cuivrique.	—	—	8,27	8,27	1,66	1
Eau.	15,72	15,55	—	15,39	13,68	8
Parties terreuses.	—	0,61	0,22	—	—	—
Silice.	—	0,49	—	—	—	—

On déduit de ces analyses la formule $[P^2O^5, Cu^2O, 2U^2O^3O + 8 aq.]$ ou bien



L'uranite d'Autun a donné les résultats suivants :

Baryte.	1,03	0,107	} 1
Chaux.	5,86	1,67	
Ox. uranique.	63,28	10,58	6
Anhyd. phosphor.	14,00	7,85	5
Eau.	14,3	12,71	8

L'uranite a donc une composition semblable à celle de la chalkolithe, savoir : $(P^2O^5, Ca^2O, 2U^2O^3O + 8 aq.)$, c'est-à-dire



M. Werther a même obtenu artificiellement la chalkolithe par

le procédé suivant. Il prit le sel biuranique [$P^2O^5, H^2O, 2U^2O^2O + 8 \text{ aq.}$] et le fit bouillir pendant quelque temps avec une solution de sous-acétate de cuivre, décanta le liquide, mit le résidu en digestion avec l'acide acétique, et lava complètement; il obtint ainsi une poudre verdâtre qui présentait au microscope les cristaux non altérés du phosphate d'urane qu'il avait employés. Ce produit contenait 14,6 p. 100 d'eau et 8,7 p. 100 d'oxyde de cuivre.

Il est à observer que la formule proposée il y a longtemps par M. Berzélius [$3Cu^2O$ ou $3Ca^2O, P^2O^5 + 2(3U^2O^2O + P^2O^5)$] correspond exactement à celle de M. Werther.

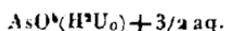
Arséniates d'urane. — L'acide arsénique se comporte comme l'acide phosphorique avec l'oxyde d'urane. Il est aisé d'obtenir des sels à 1 et à 2 éq. de métal; quant à un sel trimétallique, l'auteur n'en saurait affirmer l'existence d'une manière positive.

Pour analyser ces arséniates, M. Werther les fit dissoudre dans l'acide hydrochlorique, fit bouillir avec de l'acide sulfureux et précipita l'arsenic par l'hydrogène sulfuré; la partie filtrée fut ensuite précipitée par l'ammoniaque, comme dans les autres analyses. Il obtint toutefois des résultats plus exacts en dosant l'acide arsénique par différence.

L'arséniat à 1 éq. d'urane s'obtient en évaporant de l'oxyde, du nitrate ou de l'acétate uraniques avec un excès d'acide arsénique, et abandonnant sur de l'acide sulfurique. Le sel se prend alors en petits cristaux groupés ensemble, et non mesurables. Il est soluble dans les acides minéraux et dans le carbonate d'ammoniaque, insoluble dans l'acide acétique et dans l'eau. Calciné fortement, il donne de l'anhydride arsénieux, de l'oxygène et un sous-sel dont la composition n'a pas été déterminée.

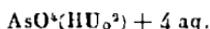
Si l'on précipite par l'ammoniaque la solution du sel dans l'acide arsénique, il se forme un précipité jaune clair contenant de l'ammoniaque.

L'analyse du sel a donné: oxyde d'urane 48,17; eau 13,7. Jusqu'à 150° le sel perd 9,2—10,8 p. 100 d'eau, ce qui est d'accord avec les rapports [$As^2O, 2H^2O, U^2O^2O + 3 \text{ aq.}$], ou bien



L'*arséniate biuranique* peut s'obtenir, comme le phosphate correspondant, par différents procédés.

a. En ajoutant de l'acide arsénique à l'acétate d'urane, lavant le précipité jaune pâle et séchant sur de l'acide sulfurique. Le produit est insoluble dans l'eau et l'acide acétique. Analyse : Oxyde d'urane 59,05 ; eau 17,2. Il perd à 120° 15,07 p. 100 d'eau. Ces résultats s'accordent avec les rapports $[As^2O^5, H^2O, 2U^2O^2O + 8 \text{ aq.}]$, ou bien



b. Lorsqu'on fait bouillir du nitrate d'urane avec de l'acide arsénique, jusqu'à expulsion d'une bonne partie de l'acide nitrique, et qu'on ajoute ensuite de l'eau au liquide, il se sépare une poudre jaune qui, lavée complètement à l'eau et puis analysée, présente la même composition que le sel précédent.

c. Si l'on ajoute à une solution de nitrate d'urane une solution de biarséniate de potasse, il se sépare une poudre cristalline d'un jaune pâle. Ce sel toutefois renferme toujours une certaine quantité de potasse, mais qui n'atteint pas 1 éq. Analyse : Eau, par la calcination, 11,3 ; à 130°, 10,5. Oxyde d'urane 60,85 ; potasse 2,7. Dans le sel calciné, on a trouvé 67,84 p. 100 d'oxyde uranique et 3,6 p. 100 de potasse.

Si l'on ajoute à une solution de nitrate d'urane une solution d'arséniate trisodique en excès, il se sépare une poudre jaune pâle, et le liquide ne renferme plus d'urane. Le précipité paraît visqueux et traverse le filtre pendant les lavages. Il faut donc le laver avec une solution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool étendu.

Ce sel renferme : soude 5,91 ; — oxyde d'urane 60,21 ; — 61,13 ; eau, 9,91 ; c'est-à-dire $[As^2O^5, Na^2O, 2U^2O^2O + 5 \text{ aq.}]$. C'est donc un *arséniate sodico-uranique*



Dosage de l'arsenic. — En terminant ce mémoire, l'auteur propose d'employer l'urane au dosage de l'arsenic, attendu qu'en ajoutant de l'acétate d'urane à un arséniate alcalin, additionné d'acide acétique, il se précipite toujours une combinaison définie (l'arséniate biuranique) insoluble dans l'eau, l'acide acétique et les solutions salines. Il faut, dans ce genre

d'analyse, éviter la présence des sels ammoniacaux dans le liquide à précipiter; car le précipité renferme alors de l'ammoniaque qui y réagit pendant la calcination. Lorsqu'il s'agit de l'analyse d'un biarséniate alcalin, il faut y verser un excès de potasse, autrement tout l'arsenic ne se précipite pas. Enfin, pour que ce procédé soit applicable, il faut que le sel à examiner soit soluble dans l'acide acétique, et ne renferme pas de terre alcaline; ensuite, il faut au s'éviter le contact de la poussière pendant le lavage du sel.

Toutes ces restrictions ne permettent l'emploi du nouveau procédé que dans l'analyse des arséniate alcalins. On peut, il est vrai, pour l'étendre à d'autres sels, séparer l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, traiter par l'eau régale, et transformer la solution en sel alcalin. C'est ce qu'on fait précisément quand il s'agit de doser l'arsenic par le fer; mais M. Werther préfère l'emploi de l'urane par plusieurs raisons: d'abord l'arséniate uranique se détache plus aisément du filtre que le composé ferrique, et il se réduit donc moins d'arsenic par l'incinération du papier; en second lieu, il faut éviter, dans la calcination du précipité ferrique ou uranique, l'emploi d'une trop forte chaleur qui ferait perdre de l'arsenic; mais dans la calcination du composé uranique, on est prévenu par une coloration verdâtre que prend le composé avant de dégager de l'arsenic, tandis qu'aucun changement de nuance n'annonce à l'opérateur, dans le composé ferrique, qu'il va dépasser le degré de chaleur convenable. Enfin l'emploi du fer exige plus de pesées que celui de l'acétate d'urane.

GERHARDT. — Introduction à l'étude de la chimie.

Sous le titre de: *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire*, j'ai publié un petit volume (1) qui résume, sous une forme élémentaire, les principes de réforme que nous soutenons, M. Laurent et moi, depuis quelques années. C'est donc le premier ouvrage écrit dans un autre système que celui qui est généralement adopté par les chimistes.

(1) Un vol. in-12, format Charpentier, avec une planche, Paris, chez Chamrot, 13, rue du Jardinnet.

Dans le système dualistique, on définit les corps *en tant qu'ils existent*; cette méthode est incompatible avec notre système. Celui-ci prend ses définitions dans les métamorphoses des corps, c'est-à-dire *dans leur passé ou dans leur avenir*, et, sous ce rapport, il répond évidemment au but spécial de la chimie, qui est la recherche des lois des transformations de la matière.

Quelques exemples feront comprendre cette différence. Le système dualistique donne le nom de *sels* aux corps qui se composent d'un acide et d'une base, sauf les exceptions qui sont beaucoup plus nombreuses que les cas suivant la règle. Dans le système unitaire, on appelle sel tout corps renfermant un métal qui peut s'échanger par double décomposition contre un autre métal, c'est-à-dire tout corps capable d'éprouver telle ou telle métamorphose caractéristique.

Le système dualistique appelle *alcool* la combinaison d'un radical composé de carbone et d'hydrogène avec l'oxygène, le tout uni aux éléments de l'eau; je définis les alcools en disant: ce sont des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables d'abandonner les éléments de l'eau pour se convertir en une combinaison $n \text{CH}^2$, et d'échanger H^2 contre O pour devenir acides monobasiques $n \text{CH}^2 + \text{O}^2$.

Le système dualistique appelle *amides* certains corps où l'on suppose un corps hypothétique, l'amidogène. Dans le système unitaire, la dénomination d'amide s'applique à des corps susceptibles de se convertir en sels ammoniacaux par la fixation des éléments de l'eau (1).

J'ai cherché autant que possible à joindre, dans l'explication des phénomènes, la précision à la clarté, prenant en cela pour modèle les mathématiciens qui ne se servent jamais d'un terme sans en avoir préalablement établi le sens. Il faudra bien un

(1) J'ai fait connaître, il y a deux ans, les amides de l'acide phosphorique. L'une d'elles renferme $\text{PH}^3\text{N}^2\text{O}$, et contient donc moins d'hydrogène que le prétendu amidogène: aussi M. Berzélius, dans ce style gracieux qu'on lui connaît, s'écrie, dans son dernier annuaire (Édit. franç., n° 8, p. 28): «Ceux qui pourraient s'étonner de voir désigner par *amide* une combinaison renfermant moins d'hydrogène que l'amidogène n'en

jour arriver à écrire les livres de chimie comme on écrit une géométrie ou une algèbre. Nos traités d'aujourd'hui sont plutôt des recueils de recettes, d'appareils, d'applications utiles; on n'y distingue pas assez la science pure de la partie appliquée.

Voici les différents chapitres qui composent mon volume.

Après avoir défini l'objet de la chimie au point de vue des métamorphoses, et donné une classification des corps simples d'après leur analogie avec les deux parties constituantes de l'eau, je développe les proportions chimiques par des considérations purement arithmétiques. De là je passe aux combinaisons des volumes et j'indique les relations qui existent entre les combinaisons en volumes et les combinaisons en poids.

Vient ensuite une discussion sur la constitution des corps. J'y examine sommairement la valeur de ce qu'on a appelé formules rationnelles, et j'explique la théorie atomique. Ensuite je résume les faits relatifs à l'isomérisie, à l'isomorphisme et aux volumes atomiques.

Pour faire bien comprendre ce qu'on entend par équivalents chimiques, un chapitre spécial est consacré aux phénomènes de substitutions; et ici il ne s'agit pas seulement du chlore et de l'hydrogène, mais de tous les corps qui peuvent se remplacer de manière à donner naissance à des combinaisons semblables. Je démontre à la même occasion qu'un seul et même corps peut avoir plusieurs équivalents, et j'insiste sur ce que, lorsqu'on parle de l'équivalent d'un corps, il faut toujours indiquer à quel autre corps, à quelles fonctions, à quelles propriétés cet équivalent doit correspondre. Le même chapitre renferme une table indiquant les valeurs équivalentes en formules pour les principaux groupes de substitutions.

Le chapitre consacré aux fonctions chimiques renferme sur-

contient, doivent se rappeler que M. Gerhardt ne se laisse jamais arrêter par la logique. » Et plus loin, il ajoute : « Il serait important que ces expériences fussent répétées et contrôlées par des chimistes qui inspirent plus de confiance. »

Merci, mille fois merci. Je suis d'ailleurs, depuis longtemps, habitué à ce genre d'argumentation de M. Berzélius. Comme mon livre doit en être bien accueilli, s'il a le malheur de tomber entre ses mains!!....

Comptes rendus 1848.

14

tout des développements nouveaux. Pour caractériser ces fonctions, le système dualistique se base sur une métamorphose type qui ne peut se vérifier que dans un très-petit nombre de cas, et qui est purement illusoire pour l'immense majorité des corps de la chimie. On sait d'ailleurs que ce n'est que dans des cas excessivement rares que le chimiste fait usage de la pile; il y a donc peu de profit pour celui qui étudie la chimie à savoir que dans tel composé l'un des éléments est censé se rendre au pôle positif, l'autre au pôle négatif. Dans le nouveau système on suit une marche bien plus pratique: on définit les fonctions chimiques en prenant pour terme de comparaison un genre de métamorphose que les trois quarts des corps de la chimie sont susceptibles d'éprouver. Cette métamorphose, c'est la double décomposition des sels. Elle permet de prouver que les oxydes, les sulfures, sont de véritables sels, au même titre que les sulfates, les nitrates, etc.

Suivent ensuite des détails pour chaque fonction en particulier. Des définitions longuement développées pour les acides, les sels neutres, les sels acides, les sels basiques, donneront, je crois, aux commençants une idée bien plus exacte de la valeur de ces termes que les traités écrits dans le système dualistique. Aucun auteur n'a encore accordé une attention sérieuse aux dénominations d'acides monobasiques, bibasiques, tribasiques; j'ai également cherché à bien établir le sens de ces mots. Quelques paragraphes sur l'eau de cristallisation et l'eau de combinaison, sur les sels copulés, se rattachent naturellement aux généralités précédentes. Enfin, pour rendre encore plus pratique le chapitre qui les renferme, il est terminé par les réactions des principaux sels métalliques, considérés comme autant d'espèces dans notre classification.

Des généralités sur les anhydrides, les alcaloïdes, les amides, les alcools, les éthers, les glycérides, etc., succèdent aux développements précédents. Il est voué à ces corps la même attention qu'aux sels eux-mêmes.

Ces généralités terminées, commencent les *séries chimiques* dont j'indique la construction, d'après des principes semblables à ceux qui nous avaient guidés, M. Laurent et moi, dans nos séries organiques. Chaque série se compose d'un certain

nombre de *genres* ou systèmes moléculaires, renfermant un élément commun, et pouvant se métamorphoser les uns dans les autres. Les *espèces* d'un même genre se distinguent par les éléments susceptibles de substitution. On a ainsi les séries de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, du carbone, etc.; les propriétés caractéristiques des principaux genres formant ces séries sont également indiquées.

Je ne fais aucune différence entre la chimie minérale et la chimie organique; celle-ci comprend la série du carbone, construite d'après les mêmes principes que les séries minérales. Quelques développements sur l'échelle de combustion des corps organiques, sur les corps homologues, sur les fermentations, trouvent naturellement leur place dans la série du carbone, plus riche et plus variée que toutes les autres.

Dans la série du silicium on a annexé un tableau des principaux silicates naturels, notés dans le nouveau système.

Enfin le livre est terminé par quelques notions générales de cristallographie, si indispensables aux commençants pour l'intelligence d'un grand nombre de phénomènes chimiques.

L. THOMPSON. — Observations sur la préparation de l'acide chlorique et des chlorates.

Voici un procédé que M. Thompson (*Philos. Magaz.*, décembre 1847, p. 510) recommande comme avantageux pour la préparation de l'acide chlorique.

On fait dissoudre séparément dans l'eau bouillante 1 at. de chlorate de potasse (122,8) et 1 at. de bitartrate d'ammoniaque (168,34); on mélange les deux solutions et l'on agite le tout afin d'activer la cristallisation du bitartrate de potasse. Ensuite on ajoute son volume d'alcool à la solution limpide, on filtre ou l'on décante la solution alcoolique du chlorate d'ammoniaque, et on la fait bouillir dans un ballon à col étroit avec un excès de carbonate de baryte récemment précipité, jusqu'à expulsion de toute l'ammoniaque. On évapore le liquide filtré et l'on abandonne à cristallisation. Il faut employer aussi peu d'eau que possible pour dissoudre le chlorate de potasse et le bitartrate d'ammoniaque.

Le chlorate de strontium et celui de calcium peuvent s'obtenir par le même procédé. Les autres chlorates métalliques s'obtiennent en décomposant le chlorate de baryum par un sulfate.

Quant à l'acide chlorique, il s'obtient le mieux en faisant dissoudre un poids déterminé de chlorate de baryum et ajoutant tout juste la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la précipitation ; au bout de quelques jours ou de quelques heures, suivant que la décomposition met de temps à s'achever à froid, on filtre et l'on évapore à une douce chaleur. Si l'on ajoute à la solution du chlorate de baryum, de l'acide sulfurique tant qu'il se forme un précipité, on trouve toujours une certaine quantité de cet acide dans l'acide chlorique.

Le bitartrate d'ammoniaque se prépare aisément en dissolvant l'acide tartrique dans l'eau, saturant la moitié par du carbonate d'ammoniaque, et mélangeant le tout ; le bitartrate se précipite ainsi immédiatement.

On n'a pas besoin de l'alcool pour préparer le chlorate de baryum ou de strontium, s'il s'agit de les employer dans la composition des feux d'artifice. Le sel de baryum mélangé avec des corps combustibles donne une magnifique flamme verte ; le sel de strontium, quoique un peu déliquescent, donne une flamme cramoisie qui est bien plus belle qu'avec le nitrate du même métal.

O. - L. ERDMANN ET MARCHAND. — Composition des mellates.

Selon les dernières expériences de MM. Pelouze et Liebig, le mellate d'argent séché dans le vide retiendrait 1 éq. d'eau qu'il ne dégagerait qu'à 180°, en prenant la couleur du chlorure d'argent exposé à la lumière. Ces chimistes en concluent que les mellates séchés à 100° renferment de l'hydrogène.

Comme une semblable composition n'est pas d'accord avec les expériences antérieures de MM. Liebig et Woehler, MM. Erdmann et Marchand ont soumis les mellates à de nouvelles analyses.

En essayant de préparer l'acide mellique et les mellates inso-

lubles, à l'aide du mellate d'ammoniaque préparé d'après le procédé connu, ces chimistes ont rencontré une difficulté inattendue : c'est que les précipités obtenus en mélangeant le sel d'ammoniaque avec des sels solubles à base de cuivre, de plomb, d'argent, de baryum et de calcium contenaient toujours de l'ammoniaque, de quelque manière qu'ils modifiassent le procédé. Si l'on cherche à extraire l'acide mellique d'un semblable précipité, en traitant, par exemple, le sel de cuivre ou de plomb par l'hydrogène sulfuré, on obtient toujours un sel acide ammoniacal au lieu de l'acide pur.

Pour obtenir ce dernier, MM. Erdmann et Marchand ont décomposé le sel d'ammoniaque, à l'ébullition, par un excès de baryte, mis en digestion de sel de baryum avec de l'acide sulfurique, et purifié l'acide ainsi produit par des cristallisations dans l'eau. Pour préparer les mellates insolubles, on précipita par l'acide libre les solutions neutres à base d'alcali.

On peut aussi obtenir l'acide exempt d'ammoniaque en décomposant par l'hydrogène sulfuré le sel de plomb ammoniacal précipité en premier lieu, précipitant de nouveau le liquide acide par l'acétate de plomb, lavant et décomposant par l'hydrogène sulfuré ce sel renfermant encore un peu d'ammoniaque ; si l'on répète encore une fois cette opération, l'acide mellique se trouve entièrement exempt d'ammoniaque.

Mellate d'argent. — Ce sel retient avec assez d'énergie une petite quantité d'ammoniaque et d'eau ; l'eau toutefois n'y est évidemment qu'hygroscopique. La poudre cristalline, pailletée et brillante, se présente au microscope en tables carrées incolores et transparentes, dont les angles sont ordinairement tronqués. Le sel éprouve une légère déflagration par la chaleur, sans toutefois dégager la moindre électricité, comme le fait l'oxalate à un si haut degré.

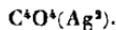
Voici les données analytiques des auteurs. Dans une première expérience le sel séché à l'air a perdu à 100°, 3 milligr. d'eau sur 3,748 grammes de matière, à 165° encore 3 milligr. ; le sel séché à 100° a donné 70,14 p. 100 d'argent. A la combustion, ce sel (séché à 100° et séché dans le vide à la température ordinaire) a donné : carbone, 14,37 — 14,55 — 14,54 ; hydrogène, 0,13 — 0,10 — 0,10.

Si le sel contenait 1 éq. d'eau, il eût fallu obtenir 5,20 p. 100 d'eau, tandis que les dosages précédents ne s'élèvent qu'à 1,43 — 0,96 — 1,2.

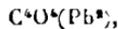
Le sel précédent provenait de la précipitation du nitrate par le mellate d'ammoniaque; outre une petite quantité d'eau, il y adhérerait une trace d'ammoniaque. Voici au reste l'analyse d'un sel d'argent obtenu en précipitant l'acide libre par le nitrate d'argent : carbone, 14,53 ; — hydrogène, 0,07. Si le sel renfermait de l'eau, il y faudrait 0,61 hydrogène.

Chauffé à 180°, le mellate d'argent pur n'éprouve aucune altération, tandis que le sel ammoniacal noircit par une réduction partielle de l'argent. C'est à cette circonstance que les auteurs attribuent l'erreur commise par MM. Pelouze et Liebig.

Le mellate d'argent renferme donc $[C^4O^3, Ag^2O]$, ou bien

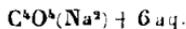


Mellate de plomb. — Le sel fut préparé avec l'acétate de plomb et l'acide mellique pur. Il retient avec opiniâtreté une petite quantité d'eau. L'analyse du sel séché à 180° a donné : carbone, 14,57 ; — hydrogène, 0,26 ; — oxyde de plomb 69,74 ; c'est-à-dire $[C^4O^3, Pb^2O]$, ou



car, avec 1 éq. d'eau, il faudrait 66,18 oxyde de plomb et 0,6 hydrogène.

Mellate de sodium. — Ce sel peut s'obtenir avec différentes proportions d'eau de cristallisation. Dans des solutions saturées à froid, il se prend en gros cristaux striés, très irréguliers et légèrement nacrés. Ils renferment $[C^4O^3, Na^2O + 6 aq.]$, ou



Analyse : 38,88 p. 100 d'eau obtenus avec le sel séché à 160°. A chaud, le même sel cristallise dans une solution concentrée en aiguilles minces et aplaties, renfermant 32,81 p. 100 d'eau, ou 4 équivalents, dont 3 se dégagent à 100°.

Mellates de potassium. — Le sel neutre forme des cristaux qui s'effleurissent aisément. Ils appartiennent au système du prisme droit à base rectangulaire, et sont isomorphes, d'après les mesures de M. Naumann, avec le mellate d'ammoniaque déter-

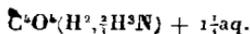
miné par M. Gustave Rose. Il renferme $[C^1O^3, K^1O + 3 \text{ aq.}]$ ou $C^1O^3(K^1) + 3 \text{ aq.}$

Lorsqu'on ajoute de l'acide mellique à la solution concentrée du sel précédent, il se dépose une poudre cristalline qui, par une nouvelle dissolution, se prend en petits cristaux larges et d'un éclat nacré. Ce sel acide a donné : potasse, 30,49 p. 100, et, par la combustion, pour 0,874 matière, 0,216 eau et 0,661 acide carbonique. D'après cela, MM. Erdmann et Marchand le considèrent comme renfermant $[2K^1O, 3C^1O^3 + 9 \text{ aq.}]$ Mais je ferai remarquer que ce calcul exige plus d'eau, moins de potasse (près de 1 p. 100) et moins d'acide carbonique qu'ils n'en ont obtenu.

Mellates d'ammoniaque. — Le sel examiné par les mêmes chimistes est celui qui est isomorphe avec le sel de potassium neutre, et s'effleurit comme lui. L'analyse a donné exactement des nombres qui s'accordent avec les rapports $[C^1O^3, N^2H^2O + 3 \text{ aq.}]$, c'est-à-dire



Nous avons fait remarquer plus haut qu'en précipitant le sulfate de cuivre par le mellate neutre d'ammoniaque le précipité renferme de l'ammoniaque. On décomposa un semblable produit par l'hydrogène sulfuré et l'on évapora le liquide acide. On obtint ainsi des prismes droits à base rhombe de 122° (que M. Naumann a pu mesurer approximativement). MM. E et M. y ont trouvé : carbone, 32,03; — hydrogène, 4,78; — azote, 6,3. Ces nombres correspondent aux rapports $[3C^1O^3 + N^2H^2O + 6H^2O]$, lesquels dans notre notation reviendraient à



Le calcul (1) s'accorde parfaitement avec l'analyse : carbone, 32,1; — hydrogène, 4,5; — azote, 6,25. (L'azote avait été déterminé à l'état de chloroplatinate.)

Mellates de cuivre. — Lorsqu'on précipite un sel de cuivre

(1) Cette formule est si extraordinaire qu'on ne saurait l'adopter sans de nouvelles preuves. Remarquez que le carbone et l'hydrogène iraient exactement avec la formule : $C^1O^3(H^2, H^2N) + \text{aq.}$

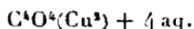
Calcul : carbone, 32,2 — hydrogène, 4,7. N'y aurait-il pas une erreur commise sur l'azote? C. G.

neutre par du mellate de potasse, il se précipite un sel de cuivre renfermant de la potasse, très-difficile à enlever par les lavages.

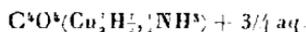
Si l'on mélange de l'acétate de cuivre à froid avec de l'acide mellique, il se produit, à une certaine concentration du liquide, une gelée d'un bleu très-clair et si épaisse qu'on peut renverser le vase sans qu'elle s'échappe. Exprimée, elle est entièrement blanche; par la dessiccation, elle devient bleue et cristalline. Abandonnée à elle-même; elle sépare peu à peu des parcelles cristallines qui grossissent peu à peu et se changent en cristaux mesurables. Ceux-ci retiennent néanmoins beaucoup d'eau, mais dont il est difficile de les purifier. MM. E. et M. y ont trouvé 32,39 p. 100 d'eau, 21,06 acide carbonique et 25,51 p. 100 d'oxyde de cuivre; ils proposent en conséquence les rapports $[2\text{Cu}^2\text{O}, 3\text{C}^4\text{O}^3 + 12 \text{ aq.}]$, qui exigent moins de cuivre et plus de carbone qu'il n'en a été obtenu.

Si l'on précipite l'acétate de cuivre, à l'ébullition, par l'acide mellique, le mellate de cuivre se dépose à l'état floconneux. Il devient cristallin, pendant les lavages, en même temps qu'il perd de l'acide; le sel restant est neutre.

MM. E. et M. ont trouvé dans le sel séché à l'air : 29,04 p. 100 d'eau, 19,42 acide carbonique et 32,48 oxyde de cuivre. Ces nombres donnent les rapports $[\text{Cu}^2\text{O}, \text{C}^4\text{O}^3 + 4 \text{ aq.}]$, ou



Les mêmes chimistes ont aussi analysé le sel de cuivre ammoniacal, avec lequel ils avaient préparé l'un des sels ammoniacaux. Il se composait de cristaux microscopiques d'un beau bleu de ciel. Voici leurs dosages : le sel séché à 120° a perdu par la dessiccation 27,3 p. 100 d'eau avec des traces d'ammoniaque; le sel desséché a donné 31,9 p. 100 d'oxyde de cuivre; le sel non desséché a donné 5,08 p. 100 d'ammoniaque contenue dans le sel desséché; le sel non desséché a donné par la combustion 39,2 p. 100 d'eau et 19,53 acide carbonique. Ils expriment ces résultats par les rapports $[3\text{Cu}^2\text{O} + \text{N}^2\text{H}^6 + 4\text{C}^4\text{O}^3 + 4\text{H}^2\text{O}]$ que nous traduirons par :



Mellates de calcium et de baryum. — Les auteurs n'ont examiné

ces sels que d'une manière superficielle. Ils sont difficiles à sécher, mais paraissent néanmoins s'obtenir à l'état anhydre.

Acide mellovinique. — On fit bouillir de l'acide mellique, contenant encore un peu d'acide sulfurique, avec de l'alcool absolu, de manière que les vapeurs pouvaient revenir se condenser dans le ballon. On satura par la baryte qui précipita le mellate et le sulfate, on abandonna à l'air pendant quelques jours pour séparer l'excédant de baryte, et l'on filtra. Le liquide, évaporé dans le vide sur l'acide sulfurique, donna un sel de baryte amorphe, se dissolvant entièrement dans l'eau. A la surface de ce liquide, il présente des mouvements giratoires semblables à ceux du butyrate.

La solution du nouveau sel de baryte ne précipite pas les autres sels métalliques. Chauffée à 100°, elle éprouve une décomposition partielle.

Il renferme $[C^4O^8, Ba^2O + C^4O^8 + C^4H^{10}O]$, c'est-à-dire



On voit, d'après cette composition (MM. E. et M. ne le font pas remarquer), que l'acide mellique est un acide bibasique, ainsi que je l'ai admis depuis longtemps (v. mon *Précis*, t. I).

Les auteurs promettent un second mémoire sur quelques produits de décomposition de l'acide mellique.

J. FRITZSCHE. — sur les métamorphoses de la harmaline.

Nous avons déjà communiqué (cahier de mai) la première partie des recherches de M. Fritzsche sur les alcaloïdes contenus dans les graines du *Peganum Harmala*. La seconde partie, que nous avons sous les yeux, (1) renferme des faits intéressants sur les métamorphoses de la harmaline; elle est principalement consacrée à l'étude d'un alcaloïde nouveau, qui se produit par la combinaison directe de la harmaline avec l'acide prussique. M. Fritzsche lui donne le nom d'*hydrocyanharmaline*.

Différents procédés fournissent ce composé. On l'obtient le mieux en dissolvant, à l'ébullition, de la harmaline dans de l'a-

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIII, p. 144.

cide prussique étendu d'alcool, et filtrant à chaud; le nouvel alcaloïde cristallise alors, par le refroidissement, en petites tables rhombes.

Un autre procédé consiste à ajouter de l'acide prussique à une solution concentrée d'acétate de harmaline; on n'observe pas immédiatement de réaction, mais, par le repos, le liquide finit par déposer des cristaux d'hydrocyanharmaline, lesquels étant insolubles dans l'eau, peuvent aisément se séparer de l'eau mère par des lavages. Toutefois le produit ainsi obtenu n'est pas bien considérable, et ce procédé n'est donc pas avantageux.

On peut, en peu d'instants, se procurer une grande quantité du nouvel alcaloïde, en ajoutant à la solution d'un sel de harmaline soit une solution de cyanure de potassium, soit un excès d'acide prussique et puis un alcali. Si l'on emploie des solutions aqueuses et froides, on obtient ainsi des flocons complètement amorphes au microscope, et qui, par une dessiccation lente à l'air, éprouvent déjà une décomposition, annoncée par l'odeur de l'acide prussique.

Cette décomposition peut s'éviter si l'on dissout l'alcaloïde encore humide dans de l'alcool à une température voisine de l'ébullition, de manière à le faire cristalliser; ou bien si l'on emploie, pour effectuer la précipitation, une solution alcoolique de harmaline; il se précipite alors immédiatement un produit cristallin.

Si le produit est souillé de harmaline, on peut le purifier en le délayant dans l'eau et ajoutant un léger excès d'acide acétique; cet acide dissout aisément la harmaline et n'attaque presque pas l'hydrocyanharmaline, surtout si le contact n'est pas bien prolongé.

À l'état de pureté, l'hydrocyanharmaline constitue des tables rhombes, souvent d'une demi-ligne d'étendue, mais trop minces pour se prêter aux mesures. Cristallisée, elle ne s'altère pas à l'air; elle se conserve aussi dans le vide, ainsi que sous l'influence d'une température de 100°; mais une chaleur plus élevée la décompose en acide prussique, et en un résidu de harmaline; cette décomposition est complète à 180°.

Bouillie avec de l'eau, elle éprouve la même métamorphose; l'alcool bouillant la transforme aussi en partie.

L'analyse de l'hydrocyanharmaline a donné : carbone 69,89 et hydrogène 6,49. M. Fritzsche (1) en déduit la formule $C^{29}H^{30}N^6O^2 = [C^{17}H^{18}N^4O^2 + C^2N^2H^2]$: calcul 70,5 — hydrogène 6,1.

En chauffant l'alcaloïde, dans un bain de chlorure de zinc, ce chimiste a obtenu, pour 100 matière, 89,04 harmaline et 10,96, nombres qui prouvent que l'alcaloïde résulte de l'union d'équivalents égaux de harmaline et d'acide prussique.

Les sels de l'hydrocyanharmaline présentent encore moins de stabilité que l'alcaloïde lui-même, et se décomposent aisément en acide prussique et en sel d'harmaline. Cette décomposition s'effectue d'autant plus aisément que les solutions où on les prépare sont plus étendues. Elle a lieu de même par la dessiccation des sels, ainsi que par la conservation. Il est donc difficile de les obtenir à l'état de pureté.

Pour les préparer, on dissout l'hydrocyanharmaline dans les acides; cependant tous les acides ne paraissent pas s'y combiner. Ainsi, par exemple, l'acide acétique concentré dissout bien peu à peu l'hydrocyanharmaline, mais on ne parvient pas à obtenir un acétate sec.

On obtient le *chlorure hydrocyanharmalique* en délayant l'alcaloïde dans un peu d'eau ou d'alcool, et ajoutant ensuite une quantité suffisante d'acide hydrochlorique. On reconnaît alors au microscope que les cristaux de l'alcaloïde se transforment en cristaux plus petits et agglomérés. Si l'on emploie l'alcaloïde en poudre, tel qu'on l'obtient en précipitant par l'ammoniaque une solution de harmaline additionnée d'acide prussique, le tout se dissout complètement en présence d'une quantité suffisante d'eau ou d'alcool, après l'addition de l'acide hydrochlorique, et le sel se dépose peu à peu sous la forme d'une poudre cristalline. Celle-ci paraît se composer de petits octaèdres à base rhombe, avec des facettes secondaires, tandis que le chlorure harmalique se présente au microscope sous la forme de longs prismes jaunes.

L'analyse de ce sel a donné : 74,63 pour 100 d'harmaline, une quantité de cyanure d'argent, correspondant à 9,5 pour 100

(1) La formule de M. Fritzsche ne me paraît pas exacte, par les raisons que j'ai déjà données à propos de la formule de la harmaline. C. G.

d'acide prussique, et une quantité de chlorure d'argent équivalant à 12,86 acide hydrochlorique. Ces dosages (1) correspondent à $[C^{29}H^{30}N^6O^3, H^2Cl^2]$; le chiffre de la harmaline est trop faible, mais cette erreur provient de ce qu'une certaine quantité de harmaline s'était dissoute dans l'eau.

On obtient le *sulfate hydrocyanharmalique* en délayant l'alcaloïde dans l'acide sulfurique. L'acide concentré le dissout en un liquide jaune; celui-ci, exposé à l'air humide ou additionné d'eau avec précaution, se décolore et dépose des cristaux de sulfate. Un acide étendu le dissout, et la solution dépose également des cristaux microscopiques d'un sel dont la forme est toute différente de celle du sulfate harmalique.

Lorsqu'on mélange l'alcaloïde avec de l'acide nitrique, il se produit d'abord un corps huileux qui se concrète au bout de quelque temps en une matière cristalline. Si l'alcaloïde est bien divisé et délayé dans beaucoup d'eau, il se dissout entièrement dans l'acide nitrique, et la solution dépose des cristaux de *nitrate hydrocyanharmalique*, suivis bientôt après de cristaux de nitrate de harmaline. Bouillie avec un grand excès d'acide nitrique, l'hydrocyanharmaline délayée dans l'eau s'attaque avec dégagement de vapeurs nitreuses, et donne une solution pourpre qui dépose, par le refroidissement, un beau corps rouge en grains non cristallins. Ce produit se colore en vert par l'ammoniaque.

A. MOBERG.—Sur le poids atomique du chrome et sur quelques composés chromés.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur le poids atomique du chrome : le chiffre généralement adopté, d'après les déterminations de M. Berzélius, est 351,819; selon M. Péligot, il serait à abaisser à 330 et même à 325, ce qui est d'accord avec les dernières déterminations de M. Berlin (2), qui le réduisent à 328,389.

Voici M. Moberg (3) qui, de son côté, propose un chiffre

(1) Cette formule est évidemment à modifier et à dédoubler d'après la formule qui revient à la harmaline. C. G.

(2) *Comptes rendus des trav. de chimie*, 1846, p. 131.

(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIII, p. 114.

différent, basé sur l'analyse de deux sels chromiques, du sulfate de chrome, ainsi que du sulfate de chrome et d'ammoniaque. Ces sels, laissent par la calcination, de l'oxyde de chrome pur.

Le premier sel a donné :

Sulfate de chrome.	Oxyde de chrome.	Poids atomique du chrome.
I. 0,542	0,212	332,538
II. 1,337	0,523	332,599
III. 0,5287	0,207	333,313

Dans les expériences suivantes le creuset a été chauffé au rouge sombre :

IV. 1,033	0,406	336,371
V. 0,868	0,341	336,019

M. Moberg convient lui-même que ce procédé présente de l'incertitude, en raison de la difficulté qu'on éprouve à expulser tout l'acide sulfurique.

Le sulfate chromico-ammonique, cristallisé plusieurs fois, et abandonné à + 18° C. sur du papier buvard sous une cloche, a donné :

Sulfate chrom. ammoniq.	Oxyde de chrome.	Poids atomique du chrome.
I. 1,3185	0,213	334,332
II. 0,7987	0,129	334,207
III. 1,0185	0,1645	334,206
IV. 1,0206	0,1650	334,769
V. 0,8765	0,1420	335,980
VI. 0,7680	0,1242	334,945
VII. 1,6720	0,2707	335,601
VIII. 0,5410	0,0875	335,012
IX. 1,2010	0,1940	334,278
X. 1,0010	0,1620	335,372

Je ne pense pas que l'emploi du sulfate de chrome et d'ammoniaque puisse donner des résultats plus exacts que le sel précédent. Simplement exprimés entre du papier joseph, réduits en poudre et calcinés quelques heures après, les cristaux du même sel ont donné à M. Moberg des nombres sensiblement égaux à ceux de M. Berlin.

Sulfate chromic. ammon.	Oxyde de chrome.	Poids atomique du chrome.
I 0,7715	0,1235	329,086
II. 1,3740	0,2200	329,224

M. Moberg rejette les deux dernières déterminations, ainsi que les trois premières effectuées sur le sulfate de chrome, et tire des autres expériences une moyenne égale à 334,769.

L'auteur communique ensuite quelques analyses de *fer chromé* et de *pyrope*, dans le but de démontrer dans ces minéraux l'existence du protoxyde de chrome (chromosum, dans notre notation).

Le fer chromé lui a donné :

		Oxygène.	
Sesquioxyde de chrome.	64,17	19,84	} 25,37
Alumine.	10,83	5,06	
Silice.	0,91	0,47	
Protoxyde de fer.	18,42	4,09	} 6,68
Magnésie.	6,68	2,59	
	<u>101,01</u>		

Il est d'avis que le chrome s'y trouve sous deux formes, et que l'analyse précédente doit s'interpréter de la manière suivante :

Sesquioxyde de chrome.	58,40	18,06	} 23,56
Alumine.	10,83	5,06	
Silice.	0,91	0,47	
Protoxyde de chrome.	5,17	1,18	} 7,86
Protoxyde de fer.	18,42	4,09	
Magnésie.	6,68	2,59	
	<u>100,41</u>		

Je ne vois pas, toutefois, que des résultats obtenus par des dosages si compliqués puissent fournir un argument sérieux en faveur de l'opinion de M. Moberg.

Dans le pyrope de Bohême il a trouvé :

		Oxygène.	
Silice.	41,35	21,34	} 11,15
Alumine.	22,35	10,44	
Prot. de fer.	9,94	2,29	
Chaux.	5,29	1,51	
Magnésie.	15,00	5,81	
Prot. de chrome.	4,18	0,96	
Prot. de manganèse.	2,59	0,58	
	<u>100,71</u>		

Suivent quelques indications sur l'hydrate de protoxyde de chrome, obtenu par la décomposition du chlorure chromeux,

par la potasse caustique, à l'abri de l'air. Il se compose de $[\text{Cr}^3\text{O} + \text{H}^2\text{O}]$, c'est-à-dire



dans notre notation (analyse : oxyde de chrome, 88,6 — 88,9 — 88,4).

Lorsqu'on n'évite pas l'accès de l'air, on obtient un hydrate chromoso-chromique. Dans une analyse, M. Moberg a obtenu 81,3 oxyde de chrome, ce qui correspond aux rapports $[\text{Cr}^3\text{O}, \text{Cr}^4\text{O}^3 + 3 \text{H}^2\text{O}]$; M. Péligot avait obtenu $[\text{Cr}^2\text{O}, \text{Cr}^4\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}]$.

G. REICH. — Moyen de reconnaître la falsification du sucre de canne par le sucre de fruits et de féculé.

M. Reich (1) recommande l'emploi de l'acide sulfurique concentré comme moyen de reconnaître la falsification du sucre de canne par le sucre de raisin.

L'acide sulfurique concentré forme avec le sucre d'amidon une combinaison définie (acide sulfosaccharique de M. Péligot), qui ne précipite pas les sels de baryte, tandis que le sucre de canne se charbonne par l'acide sulfurique concentré en donnant d'autres produits; il en est de même du sirop de sucre de canne, du sucre incristallisable (mélange de sucre cristallisable et de sucre de fruits), qui ne donnent pas non plus d'acide sulfosaccharique.

Pour découvrir le sucre de féculé dans le sucre de canne, on ajoute au sirop, concentré autant que possible au bain-marie, de l'acide sulfurique en léger excès, en refroidissant pour éviter un trop grand échauffement du mélange. Au bout d'une demi-heure de repos on dissout le sirop acide dans l'eau distillée, on filtre et l'on triture le liquide jusqu'à saturation avec du carbonate de baryte. On sépare à l'aide du filtre le sulfate ainsi formé et l'excédant de carbonate; si la liqueur filtrée et neutre précipite par l'acide sulfurique étendu, il s'est formé de l'acide sulfosaccharique, preuve de la présence du sucre de féculé.

(1) *Gewerbevereinsblatt der Provinz Preussen. — Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIII, p. 71.

L'auteur pense même qu'un dosage pourrait être exécuté par ce procédé.

Un autre procédé consiste dans l'emploi du bichromate de potasse. Si l'on ajoute une solution de bichromate concentrée et chaude à du sirop de sucre de canne, et qu'on porte à l'ébullition, l'action est très-énergique et se continue même sans l'application de la chaleur, jusqu'à ce que le sirop soit coloré en vert. Avec le sirop de sucre de fécule ou du sirop de dextrine, le bichromate ne produit aucun changement. Lorsqu'on mélange du sirop de fécule avec un tiers ou même un huitième seulement de sirop de fécule, celui-ci empêche la réaction, et le mélange ne change pas de couleur par l'ébullition. Des additions plus faibles n'empêchent pas entièrement la réaction, toutefois elles l'entravent en partie, et une nuance verte plus pâle annonce alors la présence du sirop de fécule ou de dextrine. Le bichromate de potasse peut surtout servir à reconnaître la pureté du sucre de canne.

D'un autre côté, le nitrate de cobalt serait, selon M. Reich, un excellent moyen de reconnaître la falsification du sucre de canne par le sucre de fécule. Lorsqu'on ajoute un peu de potasse pure et fondue à une solution concentrée de sucre de canne pur, qu'on porte à l'ébullition, et qu'après avoir étendu d'eau on ajoute une solution de nitrate de cobalt, il se produit immédiatement un précipité d'un beau violet bleuâtre et qui finit par prendre une teinte verdâtre.

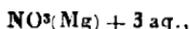
Par le même traitement, une solution concentrée de sucre de fécule ne donne pas le même précipité. Si le liquide est suffisamment étendu, il reste limpide après l'addition du sel de cobalt; si la solution est concentrée, il se sépare un précipité d'un brun clair et sale.

La présence d'une très-petite quantité de sucre de fécule dans le sucre de canne empêche déjà la formation du précipité violacé. La combinaison potassique du sucre incristallisable se comporte avec le nitrate de cobalt comme le sucre de fécule.

P. EINBRODT. — sur le nitrate de magnésie et sur les alcoolates.

On admet généralement l'existence de certains sels dans lesquels l'alcool jouerait le rôle de l'eau de cristallisation. Ainsi, l'on suppose que le nitrate de magnésie peut cristalliser avec 73,2 p. 100 d'alcool.

Selon M. Einbrodt, le sel qui a été considéré comme tel n'est que du nitrate magnésien avec de l'eau de cristallisation [N^2O^5 , $Mg^2O + 6 \text{ aq.}$] ou bien



en prismes à base carrée parfaitement définis.

Ce fait jette beaucoup de doute sur l'existence des autres alcoolates admis par M. Graham.

H. WILL et R. RHODIUS. — Action de l'iode sur les essences d'anis et de fenouil.

Lorsqu'on sature d'iode une solution concentrée et froide d'iodure de potassium, et qu'on y ajoute goutte à goutte de l'essence d'anis ou de fenouil, il se produit un magma épais qui dépose, par l'addition d'une grande quantité d'alcool, un corps pulvérulent, devenant entièrement blanc par les lavages.

On n'obtient pas de combinaison semblable avec les essences de cumin, d'absinthe, de camomille, de tanaïsie, de rue, de girofle, de menthe.

L'essence de fenouil ou d'anis donne plus de la moitié de son poids du corps blanc.

MM. Will et Rhodius (1) y ont trouvé :

Carbone.	77,9 — 78,0 — 77,68 — 77,20,
Hydrogène.	8,2 — 8,5 — 8,5

Ils traduisent ces nombres par la formule $C^{80} H^{36} O^4$. Les

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 230.

propriétés qu'ils ont constatées dans ce corps, se confondent entièrement avec celles du composé que j'ai fait connaître, il y a longtemps déjà, sous le nom d'*anisoïne*, et qui n'est autre chose qu'un isomère de l'essence d'anis ou de fenouil; je l'avais obtenu avec certains perchlorures. Je me rappelle combien de peine j'avais eu à le purifier. Je suis persuadé que MM. Will et Rhodius ont opéré sur un produit encore impur qui leur a donné trop peu de carbone.

En faisant ensuite passer du chlore sur le corps chauffé à 100°, et enlevant l'excédant de chlore par un courant d'air, ils ont obtenu un produit renfermant :

	Produit de l'essence d'anis.	Produit de l'essence de fenouil.
Carbone.	52,7	51,5
Hydrogène.	4,7	4,8
Chlore.	31,9	32,7

Ils représentent ces nombres par la formule $C^{50} H^{30} Cl^6 O^4$. Cette formule ne peut pas être exacte, si, comme je l'admets, ces chimistes ont opéré sur de l'anisoïne dont la formule est $C^{10} H^{12} O$ ou un multiple. Au reste, leur formule exigerait 54,0 p. 100 de charbon.

A. LAURENT ET CH. GERHARDT. — Recherches sur les anilides.

Les expériences qui font le sujet de ce travail, ont pour but de fixer d'une manière définitive les relations entre des acides d'une basicité déterminée et les anilides correspondantes. Elles donneront aussi aux chimistes de nouvelles preuves en faveur de l'exactitude des différentes propositions émises par nous relativement au mode de saturation des corps copulés, à la composition des corps azotés, etc.

Les anilides ont été découvertes par l'un de nous en 1845; M. Gerhardt(1) a fait connaître à cette époque des anilides correspondant aux acides oxalique, formique, benzoïque et sulfurique. A cette liste, M. Laurent (2) a ajouté les anilides sulfocarbonique

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1846.

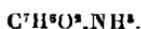
(2) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1846, p. 300

et chlorocyanurique. De son côté, M. Hofmann (1) a publié depuis une note annonçant aussi la découverte de l'anilide sulfo-carbonique, ainsi que de l'anilide carbonique et de l'urée anilique (amido-anilide carbonique); le travail complet de ce chimiste n'a pas encore paru.

Nous nous étendons particulièrement, dans ce mémoire, sur des anilides produites par quelques acides bibasiques; nous y démontrons qu'elles sont aussi variées, et qu'elles présentent la même composition que les composés correspondants formés par l'ammoniaque.

Considérons, pour fixer les idées, la composition des sels ammoniacaux; les mêmes principes s'appliqueront aux sels d'aniline.

On sait que les *acides monobasiques* ne donnent qu'un seul sel d'ammoniaque. Soit, par exemple, l'acide benzoïque $C^7H^5O^2$; son sel d'ammoniaque est



Ce sel, en perdant les éléments de l'eau, peut donner naissance à deux composés distincts :

L'un, représenté par le sel d'ammoniaque, moins 1 éq.

d'eau, ou l'*amide* = C^7H^7NO ;

l'autre, représenté par le sel d'ammoniaque, moins 2 éq.

d'eau, ou le *nitryle* = C^7H^5N .

Ces deux composés, en fixant de nouveau les éléments de l'eau, régénèrent l'acide benzoïque et l'ammoniaque (2).

Les *acides bibasiques* peuvent donner deux sels ammoniacaux, et chacun d'eux est susceptible de fournir les deux termes qu'on obtient avec le sel ammoniacal des acides monobasiques; on a donc en tout quatre amides pour les acides bibasiques. Voici les deux sels d'ammoniaque de l'acide oxalique $C^2H^2O^4$:

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1847, p. 4, et *Annul. der Chem. und Pharm.*, t. LVII, p. 265.

(2) Le *protoxyde d'azote* N^2O est évidemment le nitryle de l'acide nitrique. J'ai reconnu (v. l'*Institut*, 1847) que ce gaz régénère de l'ammoniaque si on le fait passer à chaud sur de la chaux potassée. Cette expérience a été répétée l'année dernière par M. Laurent au cours de la Sorbonne.

La *biphosphamide* PNO est le nitryle de l'acide métaphosphorique. C. G.

Sel acide : $C^2H^2O^2, NH^2,$

Sel neutre : $C^2H^2O^2, 2NH^2.$

On a, d'après cela,

le sel acide moins 1 éq. d'eau, ou l'acide amidé = $C^2H^2NO^2,$

le sel acide moins 2 éq. d'eau, ou l'imide = $C^2H NO^2$ (1).

Comme le sel neutre renferme 2 éq. d'ammoniaque, les amides correspondantes contiennent en moins deux fois les équivalents de l'eau éliminée dans l'amidification du sel acide, et l'on a par conséquent :

le sel neutre moins 2 fois 1 éq. d'eau, ou la diamide = $C^2H^2N^2O^2,$

le sel neutre moins 2 fois 2 éq. d'eau ou le cyanogène = $C^2N^2.$

On sait que le cyanogène s'obtient en grande quantité dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque, et peut de nouveau, au contact de l'eau, régénérer ce sel. Nous signalons à l'attention des chimistes ce rôle du cyanogène qui ne paraît pas avoir été soupçonné jusqu'à présent; il existe certainement pour les autres acides bibasiques des composés semblables.

Quant aux anilides, nos recherches antérieures démontraient déjà que leur composition est soumise à la même loi que celles des amides, du moins pour ce qui est des anilides formées par les acides monobasiques et bibasiques, ainsi que des acides anilidés. Nos expériences d'aujourd'hui apportent de nouvelles preuves en faveur de ces rapports, et font connaître, en outre, quelques anilides nouvelles, correspondant aux imides; nous les désignerons sous le nom d'*aniles*. Resteraient donc encore à trouver les nitryles et les cyanogènes correspondants; l'action de l'anhydride phosphorique sur les anilides conduirait peut-être à cet égard à quelque résultat.

Les acides dont nous sommes plus particulièrement occupés dans ce travail sont les acides oxalique, succinique, subérique, phtalique et camphorique; nous avons surtout été frappés de la facilité avec laquelle ces corps se convertissent en anilides. Il en est même, chose remarquable, qui donnent plus facilement les anilides que les sels d'aniline.

(1) Ce genre d'amide n'est pas connu pour l'acide oxalique, mais on l'a obtenu avec les acides succinique (homologue de l'acide oxalique), phtalique, camphorique, etc.

Anilides oxaliques. — L'anilide oxalique, correspondant à l'oxamide, a déjà été obtenue par l'un de nous par l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. Il nous a paru intéressant de produire aussi l'anilide correspondant à l'acide oxamique.

Cette dernière s'obtient aisément en faisant fondre de l'aniline avec un grand excès d'acide oxalique et chauffant fortement pendant huit à dix minutes. On fait bouillir avec de l'eau et l'on filtre; de cette manière on sépare l'oxanilide, qui est insoluble, et la dissolution dépose, par le refroidissement, des cristaux confus d'oxanilate d'aniline impur. L'eau mère retient l'acide oxalique excédant, ainsi qu'une certaine quantité d'acide oxanilique ou d'oxanilate d'aniline, et un peu de formanilide. Le premier dépôt de cristaux est coloré en brun et conserve cette teinte même après deux ou trois cristallisations. Pour en extraire l'acide oxanilique à l'état de pureté, il faut le faire bouillir avec de l'eau de baryte, laisser refroidir, laver avec de l'eau froide l'oxanilate de baryte, et décomposer celui-ci à l'ébullition par son équivalent d'acide sulfurique étendu d'eau, qu'il faut bien avoir soin de ne pas ajouter en excès, car il altérerait le produit. La liqueur filtrée dépose alors, par la concentration, de belles lames d'acide oxanilique.

Un autre procédé consiste à dissoudre les premiers cristaux dans l'ammoniaque et à décomposer à froid par du chlorure de baryum; le précipité d'oxanilate de baryum est ensuite traité comme précédemment. Enfin, on peut aussi se servir du chlorure de calcium pour décomposer le sel ammoniacal; seulement, comme l'oxanilate de calcium est assez soluble, il faut, après l'addition du chlorure, porter à l'ébullition, filtrer s'il y a lieu, et abandonner à cristallisation. L'oxanilate de calcium se dépose alors à l'état de belles aiguilles radiées ou de houppes soyeuses; on en extrait l'acide oxanilique par de l'acide sulfurique, additionné d'alcool pour empêcher qu'il ne se dissolve du sulfate de calcium.

L'acide oxanilique renferme



c'est-à-dire les éléments du bioxalate d'aniline moins 1 éq. d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide, et fort soluble dans

l'eau bouillante ; la solution rougit beaucoup le tournesol. Il est aussi fort soluble dans l'alcool. La solution aqueuse ne se détruit pas par l'ébullition.

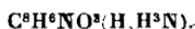
La potasse aqueuse et concentrée le décompose peu à peu à l'ébullition et en dégage de l'aniline ; l'ammoniaque ne produit pas cet effet. L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique étendu déterminent la même métamorphose. Si on les fait bouillir avec l'acide oxanilique, le liquide dépose alors par la concentration des cristaux d'acide oxalique, en même temps qu'un sel d'aniline reste en dissolution.

Soumis à l'action d'une température élevée, l'acide oxanilique dégage de l'eau, ainsi qu'un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, en même temps qu'il se produit de l'oxanilide entièrement pure. L'équation suivante rend compte de cette métamorphose :



Les *oxanilates* sont des sels monobasiques, isomères des isatates ; ils ne sont point colorés, mais, comme les isatates, ils dégagent de l'aniline quand on les chauffe avec de la potasse solide. Cette métamorphose s'effectue d'ailleurs déjà en partie par l'ébullition des oxanilates avec la potasse aqueuse ou avec les acides concentrés.

L'*oxanilate d'ammoniaque* s'obtient en paillettes ou en lames qui ressemblent beaucoup à l'acide, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante. Il renferme



Sa solution aqueuse précipite le nitrate d'argent en blanc cristallin. Ce précipité d'*oxanilate d'argent* est presque insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement à l'état de plaques cristallines renfermant



La solution de l'oxanilate d'ammoniaque précipite en blanc le chlorure de calcium, si les solutions ne sont pas trop étendues ; le précipité d'*oxanilate de calcium* se dissout à l'ébulli-

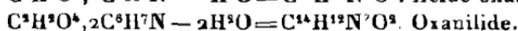
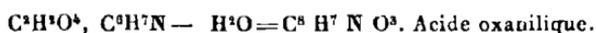
tion et se dépose par le refroidissement en houppes ou en aiguilles, réunies ordinairement par groupes sphériques et radiés. Ce sel renferme



La solution du chlorure de baryum précipite en blanc cristallin la solution de l'oxanilate d'ammoniaque ; le précipité d'*oxanilate de baryum* se dissout dans beaucoup d'eau bouillante et se dépose par le refroidissement à l'état de paillettes miroitantes, contenant



L'oxanilide et l'acide oxanilique correspondent à l'oxalate neutre et au bioxalate d'aniline ; on a, en effet :



Anilides succiniques. — Un mélange d'eau, d'acide succinique et d'aniline donne aisément du succinate d'aniline qui cristallise en belles aiguilles, formées par des prismes obliques à base rectangulaire, légèrement colorés en rose, comme tous les sels d'aniline. Ce succinate se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Quand on fait chauffer dans un ballon de l'acide succinique en poudre avec un excès d'aniline sèche, le mélange fond peu à peu, et en maintenant la fusion on voit se développer de l'eau, ainsi que l'excès d'aniline.

Après avoir ainsi chauffé la matière pendant huit ou dix minutes, on a un liquide qui cristallise entièrement par le refroidissement en grandes aiguilles, groupées en sphères. On traite ce produit par une grande quantité d'eau bouillante ; celle-ci en dissout la majeure partie, qui se dépose par le refroidissement, sous forme de lamelles incolores. Ce produit constitue le *succinanilide*.

L'eau laisse à l'état insoluble une certaine quantité d'une matière grisâtre qu'on fait cristalliser dans l'alcool ; elle est formée par la *succinanilide*.

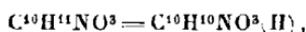
Pour avoir le succinanilide à l'état de pureté, on fait cristalliser dans l'alcool les cristaux déposés par l'eau. On obtient ainsi de belles aiguilles, assez longues et enchevêtrées, renfermant



c'est-à-dire du bisuccinate d'aniline moins 2 éq. d'eau. Ce corps est donc à l'aniline ce que la bisuccinamide (succinimide de Darcet) est à l'ammoniaque. Il est insoluble dans l'eau froide; la potasse aqueuse est sans action sur lui, mais la potasse solide en dégage immédiatement de l'aniline. Soumis à la distillation, il paraît distiller sans altération.

L'ammoniaque aqueuse et bouillante le convertit en *acide succinanilique*. Pour obtenir ce corps, on dissout le succinanile dans l'ammoniaque étendue et bouillante, additionnée d'un peu d'alcool; on maintient en ébullition pour chasser ce dernier, et l'on neutralise par l'acide nitrique. Il se dépose alors, par le refroidissement, des lamelles allongées qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, l'acide succinanilique nous a donné des nombres s'accordant avec la formule



qui exprime les éléments du succinanile plus 1 éq. d'eau.

L'acide succinanilique est très peu soluble dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chaude, et la solution rougit le tournesol. Il fond par l'échauffement; une plus forte chaleur le décompose en eau et en succinanile qui se sublime. Il se dissout dans l'ammoniaque et dans la potasse; fondu légèrement avec de la potasse, il émet de l'aniline.

Les *succinanilates* s'obtiennent aisément. Le *sel d'ammoniaque* cristallise confusément et se dissout assez bien dans l'eau. Sa solution ne précipite pas le chlorure de calcium. Elle trouble à peine la solution du chlorure de baryum; si les liquides sont étendus, il ne se forme pas de précipité.

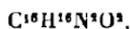
Le *succinanilate d'argent* s'obtient en mélangeant le succinanilate d'ammoniaque avec une solution de nitrate d'argent, sous la forme d'un précipité blanc insoluble dans l'eau, et renfermant



On voit, d'après cela, que l'acide succinique, en se transformant en acide anilidé, devient monobasique.

Le succinanilate d'ammoniaque précipite aussi en bleu clair les sels cuivriques, et en blanc jaunâtre les sels ferreux.

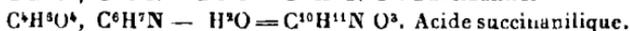
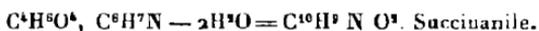
Nous avons vu plus haut qu'après avoir épuisé par l'eau bouillante le produit de l'action de l'acide succinique sur l'aniline sèche, il reste un corps insoluble. C'est la *succinanilide*. Celle-ci se dissout aisément dans l'alcool bouillant, et s'y dépose à l'état de petites aiguilles qui, examinées au microscope, ont l'aspect de touffes de cheveux. Elle renferme



c'est-à-dire du succinate d'aniline neutre moins 2 éq. d'eau.

Fondue légèrement avec de la potasse, la succinanilide dégage immédiatement de l'aniline. Elle est moins fusible que le succinanile.

La composition des trois anilides que nous venons de décrire peut se résumer de la manière suivante :

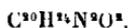


Anilides subériques.— Un mélange d'eau, d'aniline et d'acide subérique ne présente pas de réaction à chaud; l'acide subérique se dissout, et l'aniline reste au fond à l'état huileux.

Si l'on fait fondre un mélange d'environ volumes égaux d'aniline sèche et d'acide subérique fondu, il se dégage de l'eau en même temps que l'acide se dissout. On maintient le mélange en fusion pendant dix minutes à une température voisine de l'ébullition; on y ajoute ensuite son volume d'alcool qui le dissout immédiatement; mais, au bout de quelques secondes, la solution se prend en masse; on redissout le tout dans l'alcool bouillant, et l'on abandonne à cristallisation.

La solution se remplit alors de paillettes nacrées de *subéranilide*; on y ajoute ensuite de l'eau qui en précipite encore davantage, tandis que l'*acide subéranilique* reste en dissolution.

La subéranilide renferme



et contient par conséquent les éléments du subérate d'aniline neutre moins 2 éq. d'eau.

Elle est fusible et cristallise par le refroidissement; elle est inattaquable par l'ammoniaque et par la potasse bouillantes. Elle est peu soluble dans l'alcool à froid. Fondue légèrement

avec de la potasse solide, elle dégage immédiatement de l'aniline.

La dissolution alcoolique, d'où l'on a précipité la subéranilide par l'addition de l'eau, renferme une grande quantité d'acide subéranilique; on l'évapore, et, quand l'alcool est chassé, on voit se séparer une huile brunâtre qui se concrète par le refroidissement. Pour l'avoir pure, on la dissout dans l'ammoniaque aqueuse et bouillante; additionnée d'acide hydrochlorique, elle précipite alors l'acide subéranilique à l'état incolore.

Si l'on précipite, par un léger excès d'acide hydrochlorique, la solution du subéranilate d'ammoniaque, pendant qu'on la maintient en ébullition, l'acide subéranilique se sépare peu à peu, par le refroidissement, sous la forme d'une huile légèrement colorée; quand la température est suffisamment abaissée, le liquide aqueux cristallise en masse, et l'huile se concrète. Les cristaux, examinés au microscope, représentent des lames découpées et dentelées sans forme régulière.

L'analyse de l'acide subéranilique a donné les rapports



qui représentent les éléments du subérate d'aniline acide moins 1 éq. d'eau.

Cet acide est fusible; insoluble dans l'eau froide, il se dissout en petite quantité dans l'eau chaude. La solution réagit acide.

La potasse en fusion en dégage aisément de l'aniline. Soumis à la distillation sèche, il donne une matière huileuse et épaisse qui se solidifie en partie par le refroidissement; le chlorure de chaux y décèle la présence de l'aniline. Si l'on traite la matière par une petite quantité d'éther, l'huile se dissout facilement, en laissant une poudre blanche, soluble dans une grande quantité d'alcool ou d'éther bouillants, où elle se dépose à l'état cristallin. Ce produit est insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque bouillante, mais la potasse en fusion en dégage de l'aniline. C'est donc probablement le *subéranile*. La distillation sèche de l'acide subéranilique donne en même temps un abondant résidu de charbon.

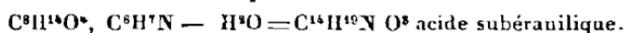
L'acide subéranilique se dissout aisément, surtout à chaud, dans l'ammoniaque. Le *subéranilate d'ammoniaque* cristallise

en petits grains assez solubles dans l'eau. Mélangé avec du nitrate d'argent, la solution de ce sel donne un précipité blanc de *subéranilate d'argent* renfermant



Les chlorures de calcium et de baryum précipitent, par le subéranilate d'ammoniaque, en blanc, soluble dans l'eau bouillante; l'acétate de plomb, en blanc, insoluble dans l'eau; le sulfate de cuivre, en bleu clair; le sulfate ferreux, en blanc jaunâtre.

Voici en résumé la composition des deux anilides subériques:



Anilides phtaliques. — L'aniline sèche se comporte comme l'ammoniaque avec l'anhydride phtalique. Lorsqu'on fait fondre un mélange d'acide phtalique et d'aniline, la matière se solidifie par le refroidissement. On la pulvérise, et on la traite par l'alcool bouillant pour la débarrasser de quelques matières étrangères qui la colorent. Il reste une poudre cristalline de *phtalanile*, dont la composition correspond à celle de la phtalimide.

Ce corps s'obtient très-pur, si l'on distille le produit précèdent, et qu'on dissolve la matière dans l'alcool bouillant. Elle s'y dépose alors en belles aiguilles. D'après nos analyses, le phtalanile renferme



c'est-à-dire les éléments du phtalate d'aniline acide moins 2 éq. d'eau.

Le phtalanile est fusible, ne se dissout pas dans l'eau et donne de l'aniline par la potasse en fusion.

Bouilli avec de l'ammoniaque, il se convertit en *acide phtalanilique*. Pour obtenir celui-ci à l'état de pureté, on fait bouillir le phtalanile avec de l'ammoniaque additionnée d'un peu d'alcool; quand la dissolution est complète au bout de quelques minutes, on neutralise par l'acide nitrique, pendant qu'elle est encore chaude. Il se produit alors, par le refroidissement, une belle cristallisation lamelleuse et irrégulière d'acide phtalanilique.

Celui-ci renferme

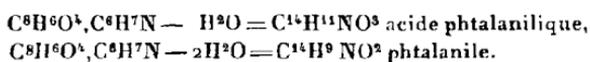


c'est-à-dire les éléments du phtalanile plus 1 éq. d'eau.

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et se dissout aisément dans l'alcool. Fondu légèrement avec de la potasse, il dégage de l'aniline; saturé d'ammoniaque, il précipite en blanc le nitrate d'argent.

Nous n'avons pas réussi à obtenir la phtalauilide correspondant au phtalate d'aniline neutre; on sait que, par l'ammoniaque, on n'obtient pas non plus l'amide correspondante.

Les deux anilides précédentes présentent les rapports suivants avec les sels d'aniline :

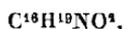


Anilides camphoriques. — L'acide camphorique donnant si aisément l'anhydride par la distillation sèche, nous avons de préférence employé ce dernier corps pour la préparation des anhydrides camphoriques.

L'aniline versée sur l'anhydride camphorique ne paraît pas s'y combiner, mais si l'on chauffe le mélange, on obtient deux anilides. Le produit, très-soluble dans l'alcool, reste vitreux par le refroidissement; on le reprend par l'ammoniaque étendue et chaude. Celle-ci dissout l'*acide camphoranilique*, tandis que le *camphoranile* reste à l'état insoluble.

On recueille ce dernier sur un filtre; c'est le correspondant de la camphorimide dans la série de l'ammoniaque. Il est fort soluble dans l'éther et y cristallise facilement en belles aiguilles, qui paraissent distiller et se sublimer sans altération.

Le camphoranile renferme



c'est-à-dire du camphorate d'aniline acide moins 2 éq. d'eau. Il est fusible, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool où il cristallise facilement. Une solution aqueuse de potasse ne l'attaque guère, mais la potasse en fusion en dégage de l'aniline. Bouilli avec de l'ammoniaque concentrée, additionnée d'un peu d'alcool, il finit par s'attaquer, et la solution dépose ensuite des aiguilles de camphoranilate d'ammoniaque.

Pour purifier ces cristaux, on les a fait redissoudre dans l'eau, mais on n'a pas pu obtenir des cristallisations convenables; alors on y a versé de l'acide nitrique qui a donné un précipité flocon-

neux d'acide camphoranilique. On a lavé celui-ci avec de l'eau bouillante, et il s'est agglutiné en une résine molle.

Celle-ci reprise par l'ammoniaque et l'alcool a donné une solution qui a refusé de cristalliser; on a ainsi obtenu un sel presque sirupeux qui, étendu d'eau, a laissé déposer une partie de son acide.

La dissolution alcoolique de l'acide camphoranilique dépose celui-ci, par l'évaporation, à l'état sirupeux, mais si l'on ajoute de l'eau à la dissolution alcoolique, en quantité insuffisante pour donner immédiatement un précipité, il se dépose peu à peu quelques mamelons cristallins et confus.

L'acide camphoranilique se présente donc sous deux modifications, l'une résineuse, l'autre cristalline. Elles ont toutes deux la même composition, savoir



c'est-à-dire qu'elles renferment les éléments du bicamphorate d'aniline moins 1 éq. d'eau.

Une métamorphose bien simple démontre l'exactitude de cette formule. Si l'on distille l'acide camphoranilique, il se résout entièrement en aniline et en anhydride camphorique; or



L'acide camphoranilique est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther.

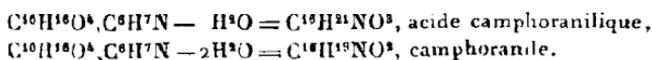
Chauffé légèrement avec de l'acide sulfurique concentré, il développe de l'oxyde de carbone. Fondu légèrement avec de la potasse caustique, il dégage de l'aniline.

La solution du *camphoranilate d'ammoniaque* donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc de *camphoranilate d'argent* un peu soluble dans l'eau, et contenant



Il ne précipite pas les sels de Ca ni ceux de Ba.

Les deux anilides que nous venons de décrire présentent les rapports suivants avec les sels d'aniline correspondants :



Anilide carbonique. — Les acides anilidés renferment, comme on l'a vu, les éléments de l'aniline plus ceux d'un anhydride; l'acide camphoranilique se dédouble même exactement en ces deux corps, quand on le soumet à l'action de la chaleur. Cette métamorphose se présente également dans un autre corps qui n'a pas encore été considéré comme une anilide, mais qui nous paraît appartenir à cette classe de combinaisons : nous voulons parler de l'acide *anthranilique* de M. Fritzsche. Ce corps, distillé brusquement, se décompose entièrement en aniline et en gaz carbonique :



Or l'acide anthranilique est monobasique tandis que l'acide carbonique est bibasique; il y a donc ici le même rapport de basicité qu'entre les acides anilidés précédemment décrits, et les acides d'où ils dérivent. Nul doute, d'après cela, que l'acide anthranilique ne représente l'acide *carbanilique*. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, il devra se transformer en acide sulfanilique et dégager du gaz carbonique. Faute de matière, nous n'avons pu vérifier cette réaction.

Anilide sulfocarbonique. — L'un de nous a déjà obtenu la sulfocarbanilide en faisant agir directement le sulfide carbonique sur l'aniline.

Nous avons obtenu le même produit dans une autre réaction fort intéressante. Lorsqu'on chauffe un mélange d'aniline, de sulfocyanure de potassium et d'acide sulfurique, il distille de la sulfocarbanilide, en même temps qu'il se produit du sulfate d'ammoniaque. C'est peut-être le moyen le plus commode pour préparer cette anilide; on n'a qu'à dissoudre le produit dans l'alcool bouillant qui le dépose alors, par le refroidissement, en belles paillettes nacrées.

L'acide sulfurique, en agissant sur le sulfocyanure, met en liberté de l'acide sulfocyanhydrique, et l'on a donc :



Considérations générales. — Examinons maintenant d'une manière générale le mode de formation, la composition et les propriétés des différents anilides.

On a vu qu'on peut les obtenir indistinctement soit par la dé-

composition des sels d'aniline sous l'influence de la chaleur (oxanilide, formanilide, acide sulfanilique), soit par l'action directe des anhydrides sur l'aniline (anilides camphorique, sulfocarbo-nique), soit par l'action de certains corps chlorés donnant des acides au contact de l'eau (benzanilide, chlorocyanilide), soit enfin par l'action des acides eux-mêmes à une température élevée (anilides subériques, succiniques, phtaliques), ce qui revient à décomposer des sels d'aniline.

Tous ces procédés ne sont pas d'un emploi également facile. Il paraît néanmoins que les acides bibasiques s'anilifient plus facilement au contact direct de l'aniline que les acides monobasiques; les premiers donnent, suivant les proportions du mélange, tantôt l'anilide et l'anile, tantôt l'acide anilidé et l'anilide, tantôt l'acide anilidé et l'anile.

Avec un excès d'acide, on peut généralement obtenir des acides anilidés; ceux-ci s'obtiennent aussi (acides succinanilique, phtalanilique) en faisant bouillir les aniles avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Les aniles fixent alors H^2O et donnent les sels ammoniacaux de leurs acides anilidés, lesquels peuvent être précipités par un acide minéral.

Les anilides et surtout les aniles sont généralement volatils sans décomposition, à moins cependant qu'on ne s'élève trop dans l'échelle des combinaisons; dans tous les cas leur point de volatilisation est assez élevé. Les anilides sont insolubles dans l'eau, les aniles y sont solubles en petite quantité; les acides anilidés sont encore plus solubles que ces derniers, bien entendu ils le sont d'autant plus qu'ils se trouvent placés plus bas dans l'échelle, mais toujours assez peu pour être précipités de leurs sels par les acides minéraux. L'alcool dissout bien mieux les anilides de toute espèce.

Les anilides, les aniles et les acides anilidés résistent généralement à l'action de la potasse aqueuse; mais ils dégagent tous de l'aniline quand on les chauffe avec de la potasse fondue.

Quant à la composition des anilides, elle est semblable à celle des amides. Cette composition fournit un nouvel appui à la loi, formulée par l'un de nous, sur le mode de saturation des corps copulés. Mais qu'on ne s'y méprenne pas, pour nous le mot copulé a un sens déterminé, tandis que, nous sommes fâ-

chés de le dire, il n'en a aucun pour les chimistes de l'école de M. Berzélius. Ces chimistes ne se préoccupent pas, comme nous, du mode de formation et des métamorphoses des corps qu'ils nomment copulés, mais ils discutent à perte de vue sur ce qu'ils appellent les formules rationnelles des corps : pour eux tout est copulé, les alcaloïdes sont des corps copulés avec de l'ammoniaque, l'acide chloracétique est de l'acide oxalique copulé avec un chlorure de carbone, etc. Nous faisons grâce au lecteur de plus nombreuses citations.

Notre définition des corps copulés est sans équivoque. Nous appelons ainsi des combinaisons résultant de l'union directe de deux corps avec élimination des éléments de l'eau, combinaisons qui sont capables de régénérer ces deux corps quand on y fixe de nouveau les éléments de l'eau. A ce titre, les amides, les éthers, les anilides sont donc des corps copulés.

Or voici la loi de saturation qui régit ces combinaisons. Si l'on représente par B, la basicité du produit copulé, c'est-à-dire de l'éther, de l'amide, de l'anilide; par b et b' la basicité des deux corps avant l'accouplement, c'est-à-dire de l'acide et de l'alcool, de l'acide et de l'ammoniaque, de l'acide et de l'aniline; si enfin on représente, par 0, 1, 2, 3... la basicité d'un corps neutre, d'un acide monobasique, bibasique, ou tribasique, on arrive à l'expression générale

$$B = (b + b') - 1,$$

et qui traduite en langage chimique, veut dire qu'un acide monobasique ne donne que des éthers neutres, des amides neutres, des anilides neutres, et point d'acides vinyques ni amidés ni anilidés. Cette formule générale dit encore que les acides bibasiques seuls (tels que les acides oxalique, sulfurique, camphorique, etc.), en même temps qu'ils donnent de semblables corps copulés neutres, fournissent aussi des acides vinyques, amidés ou anilidés; mais, dans ces acides copulés, la capacité de saturation est moindre d'une unité par rapport à celle présentée par les acides bibasiques avant leur accouplement. En effet, toutes nos expériences sont d'accord pour prouver que les acides anilidés sont monobasiques, tandis que les acides simples qui y correspondent, sont bibasiques.

Cette loi est rigoureusement applicable à nos anilides, comme aux amides et aux éthers. Aucun chimiste n'a encore fait remarquer cette extrême parenté qui existe entre les éthers et les amides ou les anilides, et cependant elle est bien réelle; l'analogie est complète dans la composition, dans le mode de formation, dans les métamorphoses et jusque dans certaines propriétés physiques. Si, dans les formules qui expriment la composition ou les métamorphoses des éthers, on substitue deux volumes d'aniline ou d'ammoniaque à deux volumes d'alcool, on a exactement la composition et les métamorphoses des amides et des anilides.

Les éthers neutres correspondent aux amides et aux anilides neutres; les acides vinyques aux acides amidés ou anilidés; de part et d'autre, mêmes équations dans le mode de formation, mêmes équations dans les métamorphoses. Bien plus, on rencontre parmi les éthers, ainsi que M. Fehling l'a prouvé, des corps qui correspondent aux imides (1), et à la nouvelle classe d'anilides que nous avons fait connaître aujourd'hui: nul doute que les autres termes, ceux correspondant aux nitryles et au cyanogène, ne tarderont pas à être découverts.

Ces rapports remarquables nous paraissent la condamnation la plus positive des théories que les partisans du système dualistique cherchent à adapter aux composés organiques. Les chimistes qui considèrent les éthers comme des sels, ne pourront pas refuser une semblable théorie aux amides et aux anilides, car ce sont des corps de la même catégorie. Ceux qui croient exprimer la constitution des éthers, soit par la théorie de l'éthyle, soit par celle de l'hydrogène bicarboné, ces mêmes chimistes devront, pour rester conséquents, imaginer des théories semblables pour les amides et pour les anilides. Mais que d'arbitraire, que de contradictions, que d'être hypothétiques dans toutes ces théories?

Et cependant, nous le disons à regret, la chimie enseignée partout, en Allemagne comme à Paris, dans les cours comme

(1) Nous voulons parler du corps $C^6H^8O^3$, obtenu par M. Fehling avec l'éther succinique, et qui donne aussi de l'alcool et du succinate par la potasse.

dans les ouvrages, c'est cette chimie des corps hypothétiques. Nous ne cessons de protester contre cette voie malheureuse dans laquelle la science s'est engagée depuis quelques années ; nous ne cessons de prêcher une marche qui nous paraît plus vraie, plus conforme aux véritables intérêts de la science, puisqu'elle nous a déjà servi à rectifier de nombreuses erreurs dans les travaux de plus d'un chimiste.

Nos efforts n'ont pas été sans succès. Plusieurs hommes indépendants, parmi lesquels nous citons avec orgueil M. Léopold Gmelin, de Heidelberg, un des doyens de la science, se sont ralliés aux principes de réforme que nous avons proclamés. Mais, à côté de ces adhésions bien rares, nous avons rencontré des récriminations toutes personnelles. Un chimiste illustre s'en est fait l'organe ; nous sommes périodiquement de sa part l'objet d'attaques inqualifiables. Que M. Berzélius signale nos erreurs, il est parfaitement dans son droit ; jusqu'à présent cependant nous ne sachions pas qu'il en ait eu une seule fois l'occasion. Mais, que M. Berzélius abusant de la juste autorité de son nom, vienne, par cela seul que nous marchons dans une voie nouvelle, attaquer notre personne pour nous mettre en suspicion dans l'esprit des chimistes, c'est contre un pareil procédé que nous devons protester.

Nous terminerons ce mémoire par un tableau synoptique des anilides, exprimées par des formules de résidu et mises en regard des amides et des éthers correspondants. Dans ces formules, An équivaut à $(C^6H^7N-H^2)$, Am à (NH^2-H^2) , et E à $(C^2H^6O-H^2)$.

Tableau synoptique des anilides avec les amides et les éthers correspondants.

ANILIDES.		AMIDES.		ÉTHERS.	
SH ² O ³	—C ⁶ H ⁷ NSO ³ . Acide sullanilique.	SH ² O ³	—NH ² SO ³ . Acide sullammique.	SH ² O ³	—C ² H ⁶ SO ⁴ . Acide sulfovinique.
An		Am		E	
CH ² O	—C ¹³ H ¹² N ² O Carbanilide.	CH ² O	—CH ⁴ N ² O. Carbamide ou uree.	CH ² O	—C ⁸ H ¹⁰ O ³ . Ether carbonique.
An ²		An ²		E ²	
CH ² S	—C ¹³ H ¹² N ² S. Sulfocarbanilide.	inconnu	CH ² S	—C ⁸ H ¹⁰ OS. Ether sulfocarbonique.
An ²		inconnu	E ²	
CH ² O ²	—C ⁷ H ⁷ NO ² . Acide carbanilique ou anthranilique.	inconnu	CH ² O ²	—C ⁸ H ⁶ O ³ . Acide carbovinique.
An		inconnu	E	
CH ² O	—C ⁷ H ⁷ NO. Formanilide	inconnu	CH ² O	—C ⁸ H ⁶ O ² . Ether formique.
An		inconnu	E	
C ² H ² O ²	—C ⁴ H ⁴ N ² O ² . Oxanilide.	C ² H ² O ²	—C ² H ⁴ N ² O ² . Oxamide.	C ² H ² O ²	—C ⁶ H ¹⁰ O ⁴ . Ether oxalique.
An ²		Am ²		E ²	
C ² H ² O ³	—C ⁸ H ⁷ NO ³ . Acide oxanilique.	C ² H ² O ³	—C ² H ³ NO ³ . Acide oxamique.	C ² H ² O ³	—C ⁴ H ⁶ O ⁴ . Acide oxalovinique.
An		Am		E	
C ⁴ H ⁶ O ²	—C ¹⁶ H ¹⁶ N ² O ² . Succinacilide.	C ⁴ H ⁶ O ²	—C ² H ⁶ N ² O ² . Succinamide.	C ⁴ H ⁶ O ²	—C ⁸ H ¹⁴ O ⁴ . Ether succinique.
An ²		Am ²		E ²	
C ⁸ H ⁸ O ³	—C ¹⁰ H ¹¹ NO ³ . Acide succinilique.	inconnu	inconnu
An		inconnu	inconnu
C ⁴ H ⁴ O ²	—C ¹⁰ H ⁹ NO ² . Succinamide.	C ⁴ H ⁴ O ²	—C ⁴ H ⁵ NO ² . Bisuccinamide de Darceet	C ⁴ H ⁴ O ²	—C ⁸ H ⁸ O ³ . Corps partic. de Fehling.
An		Am		E	
C ⁷ H ⁶ O	—C ¹³ H ¹¹ NO. Benzanilide.	C ⁷ H ⁶ O	—C ⁷ H ⁷ NO. Benzanilide.	C ⁷ H ⁶ O	—C ⁹ H ¹⁰ O ² . Ether benzoïque.
An		Am		E	
C ⁸ H ¹⁴ O ²	—C ²⁰ H ¹² N ² O ² . Suberanilide.	C ⁸ H ¹⁴ O ²	—C ⁸ H ¹⁶ N ² O ² . Suberamide.	C ⁸ H ¹⁴ O ²	—C ¹² H ¹⁸ O ³ . Ether subérique.
An ²		Am ²		E ²	
C ⁸ H ¹⁴ O ³	—C ¹⁴ H ¹³ NO ³ . Acide suberanilique.	inconnu	inconnu
An		inconnu	inconnu
C ⁸ H ⁶ O ³	—C ⁴ H ⁴ NO ³ . Acide phthalanilique.	C ⁸ H ⁶ O ³	—C ⁸ H ⁷ NO ³ . Acide phthalanilique (phthalamide).	inconnu
An		Am		inconnu
C ⁸ H ⁴ O ²	—C ⁴ H ⁴ NO ² . Phthalanile.	C ⁸ H ⁴ O ²	—C ⁸ H ⁵ NO ² . Phthalimide.	inconnu
An		Am		inconnu
C ¹⁰ H ¹⁶ O ³	—C ¹⁶ H ¹² NO ³ . Acide camphoranilique.	C ¹⁰ H ¹⁶ O ³	—C ¹⁶ H ¹⁷ NO ³ . Acide camphoramique.	C ¹⁰ H ¹⁶ O ³	—C ¹² H ²⁰ O ⁴ . Acide oxalovinique.
An		Am		E	
C ¹⁰ H ¹⁴ O ²	—C ¹⁶ H ¹³ NO ² . Camphoranile.	C ¹⁰ H ¹⁴ O ²	—C ¹⁰ H ¹⁵ NO ² . Camphorimide.	inconnu
An		Am		inconnu

GERHARDT. — Recherches sur l'essence de rue.

L'essence de rue (*Ruta graveolens*, L.), analysée, il y a quelques années, par M. Will, est considérée par ce chimiste comme l'oxyde d'un carbure d'hydrogène contenant C²⁸H⁵⁶O. Cette formule correspondrait, suivant le même chimiste, à 4 volumes de vapeur.

Une semblable composition étant en désaccord avec les propositions que nous avons émises, M. Laurent et moi, sur les formules des combinaisons organiques, j'ai entrepris moi-même quelques expériences sur ce corps. J'avais eu d'abord

l'intention de le soumettre à une étude complète, mais j'y ai renoncé, M. Cahours ayant annoncé des recherches sur le même sujet.

L'essence de rue commence à bouillir à 218°, mais peu à peu la température s'élève jusque vers 236°, où elle reste à peu près stationnaire; rectifiée, elle bouillait à 233°. Voici l'analyse des premières portions de l'essence :

Carbone.	77,65
Hydrogène.	12,80
Oxygène.	9,55
	100,00

Ces nombres expriment sans doute la composition d'un mélange, car ils ne vont avec aucune formule. Mais si l'on se borne à recueillir le dernier tiers de la distillation de l'essence, on obtient un corps parfaitement défini, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

Carbone	76,69	76,95
Hydrogène.	18,87	12,85
Oxygène.	10,44	10,20
	100,00	100,00

On en déduit la formule



qui exige : carbone, 76,92 ; hydrogène, 12,84.

D'après cela, le principe oxygéné de l'essence de rue est donc un isomère de l'essence de menthe concrète, ainsi que je l'ai dit, il y a longtemps, en me basant sur les propres expériences de M. Will (1). L'excès de carbone que présente l'analyse des premières portions, provient sans doute de la présence d'une petite quantité d'hydrogène carboné, comme dans toutes les huiles essentielles.

Au surplus, M. Cahours a reconnu qu'on peut solidifier l'essence de rue par le froid, et les cristaux lui ont donné à l'analyse des résultats identiques aux miens ; de même, il a obtenu pour densité de vapeur le nombre 5,83, qui démontre que la formule $C^{10}H^{20}O$ correspond à 2 volumes.

(1) *Précis de chim. organ.*, t. II, p. 153.

Lorsqu'on mélange l'essence de rue avec de la chaux potassée, elle s'y combine. En chauffant le mélange au delà du point d'ébullition de l'essence, à 320° par exemple, on n'observe aucun dégagement de gaz. Le résidu est jaunâtre; dissous dans l'acide hydrochlorique, il donne une résine mélangée d'une grande quantité d'essence non altérée.

Quand on fait passer l'essence sur du chlorure de zinc fondu, elle s'attaque et finit par donner un hydrogène carboné; je ne suis pas encore fixé sur la composition de ce produit.

L'expérience suivante m'a donné un isomère, peut-être un polymère de l'essence de rue. Je fis dissoudre le principe oxygéné dans trois à quatre fois son volume d'alcool ordinaire, et j'y fis passer un excès de gaz hydrochlorique. Quand le mélange fut devenu brun et fumant, je chassai par la distillation les parties les plus volatiles et mélangai le résidu avec de l'eau. Il se sépara ainsi une huile qui, rectifiée, avait une odeur suave de fruits, bien différente de l'odeur si désagréable de l'essence de rue. Néanmoins, cette nouvelle huile bouillait à la même température (entre 230 et 235°); la potasse ne l'attaquait pas. Elle se concréta au bout de quelques jours à une température où l'essence de rue était encore entièrement liquide; les cristaux fondaient à + 13°. Ils ont donné à l'analyse : carbone, 77,1 ; — hydrogène, 12,95; c'est-à-dire sensiblement les mêmes nombres que ceux obtenus à l'analyse de l'essence.

Ces cristaux se dissolvent aisément à froid dans l'acide sulfurique concentré en le colorant à peine; si l'on chauffe le mélange, il se produit un acide copulé dont le sel de baryte est soluble dans l'eau. L'essence de rue ne donne rien de semblable.

La composition de l'essence de rue correspond à celle de l'aldéhyde caprique; elle présente d'ailleurs avec le nitrate d'argent la réaction propre aux aldéhydes. Une solution aqueuse de nitrate d'argent agit à peine sur elle, mais le nitrate d'argent ammoniacal en est promptement réduit à cette température; l'huile se recouvre alors d'une pellicule miroitante, et les parois qui se trouvent en contact avec elle prennent le même aspect.

Cette réduction du nitrate d'argent m'a fait penser que l'es-

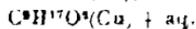
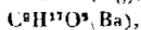
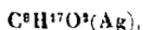
sence de rue donnerait, par d'autres oxydants, de l'acide caprique ou du moins un homologue.

Action de l'acide nitrique.— L'acide nitrique oxyde promptement l'essence de rue à la température ordinaire; le produit qu'on obtient le plus facilement dans ces circonstances, est un acide huileux qui jouit de tous les caractères de l'acide pélargonique. Toutefois, en faisant varier la concentration de l'acide nitrique et en modérant la réaction, on peut aussi obtenir un acide plus carboné que l'acide pélargonique, et qui constitue l'acide caprique (l'acide rutique de M. Cahours).

Voici les résultats de mes expériences. Je fis chauffer légèrement 1 partie d'essence avec 1 partie d'acide nitrique ordinaire étendu de son volume d'eau. Au commencement la réaction fut assez vive, et il fallut retirer la matière du feu; néanmoins la réaction continua pendant un quart d'heure ou une demi-heure sans le concours d'une chaleur artificielle. Ensuite on fit bouillir, en cohobant à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il n'y eût plus ou presque plus de vapeurs rouges. On décanta, on lava avec de l'eau et l'on traita par une lessive de potasse; celle-ci sépara une certaine quantité d'une huile non acide d'une odeur extrêmement âcre. On décomposa la solution potassique par l'acide sulfurique qui mit en liberté un acide huileux; celui-ci toutefois était souillé d'une matière résineuse qui colorait tous les sels et les rendait presque incristallisables; il fallut donc purifier l'acide par la distillation. L'acide rectifié fut traité par de la baryte caustique, lavé à l'eau froide pour enlever l'excédant de baryte, puis bouilli avec de l'alcool. La solution filtrée se prit alors en masse par la cristallisation d'un sel en paillettes blanches et nacrées.

Plusieurs cristallisations successives donnèrent le même sel. Dans une autre préparation, où j'avais fait réagir 1 partie d'essence, 1 partie d'acide et 3 parties d'eau, les toutes dernières cristallisations avaient exactement la composition des premières.

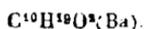
J'ai fait successivement les sels de baryum, d'argent et de cuivre, ils m'ont donné la composition des pélargonates :



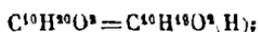
Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique étendu le pèlargonate de baryum, l'acide pèlargonique se rend à la surface sous la forme d'une huile incolore d'une odeur faible rappelant celle de l'acide butyrique. Il se concrèta pendant la nuit (c'était en janvier, elle avait été assez froide), et se liquéfia de nouveau le lendemain quand la température du laboratoire était à + 10. L'acide pèlargonique est presque insoluble dans l'eau, toutefois celle-ci en dissout assez pour rougir le tournesol. Il distille sans altération à une température élevée.

Le *pèlargonate d'ammoniaque* forme une masse gélatineuse qui ressemble à de l'empois d'amidon.

Dans deux opérations, j'ai obtenu un sel de baryum bien moins soluble dans l'alcool que le pèlargonate; ce second sel avait la composition du *caprate de baryum*.



L'acide huileux séparé de ce sel, par l'acide sulfurique, avait l'odeur de bouc et renfermait



c'était donc le principe oxygéné de l'essence de rue plus 1 éq. d'oxygène.

Je n'ai pas poussé plus loin mes investigations à cet égard, les expériences de M. Cahours conduisant elles-mêmes à ce résultat; mais on voit aussi par les miennes que l'oxydation de l'essence de rue par l'acide nitrique ne s'arrête pas toujours à une fixation d'oxygène pure et simple. J'ai même obtenu, dans une opération, un sel de baryte bien plus soluble encore que le pèlargonate, et qui correspond évidemment à un autre homologue moins carboné.

CAHOURS. — Recherches sur l'essence de rue.

Voici la note insérée dans la thèse de M. Cahours, et dont ce chimiste vient de me communiquer un exemplaire.

« L'essence de rue, purifiée par quelques rectifications, possède un point d'ébullition fixe; exposée à une température de - 1 à - 2 degrés, elle cristallise en entier sous forme de lamelles brillantes, analogues à celles de l'essence d'anis, mais présentant plus de transparence.

» Elle bout régulièrement, et sans éprouver d'altération, à la température de 228 à 230 degrés. Soumise à l'analyse, cette matière donne les résultats suivants :

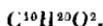
Carbone.	76,59	76,75	76,89
Hydrogène.	12,83	12,89	12,76
Oxygène.	10,58	10,36	10,35
	100,00	100,00	100,00

» Ces résultats conduisent à la formule (1)



qui se trouve contrôlée par la densité de vapeur. L'expérience donne en effet le nombre 5,83; le calcul donnerait 5,46.

» Traitée par l'acide nitrique concentré, cette essence se convertit en entier en un acide liquide huileux, volatil, présentant quelque analogie, sous le rapport de l'odeur, avec les acides caprique et caproïque, et qui, d'après plusieurs analyses que j'en ai exécutées, peut être représenté par la formule



» Ce dernier, que je désignerai sous le nom d'*acide rutique*, appartient, comme on le voit, à cette série remarquable d'acides signalée par M. Dumas (2), dont l'acide formique constitue le premier terme, et dont le dernier terme connu serait l'acide cérosique, $C^{24}H^{48}O^2$, obtenu récemment par M. Lewy, en traitant la cérosie par la chaux potassée.

» Si l'on compare la composition de l'acide rutique avec celle de l'essence de rue, on observe entre ces deux produits une relation des plus simples; la première ne différant du second que par de l'oxygène. Or c'est là précisément la relation que présentent les aldéhydes et les acides qu'elles fournissent par oxydation. Mais l'essence de rue n'éprouve aucune altération de la part de la potasse hydratée, même à la température de la fusion de cette dernière, et ne donne pas non plus d'acide rutique par simple exposition à l'air; de plus, d'après les expériences de

(1) Traduite dans ma notation.

C. G.

(2) Ici l'auteur est dans l'erreur. C'est M. Laurent qui, il y a douze ans, a donné le premier cette série, et c'est à l'aide de mes équivalents que M. Dumas a transformé les anciennes formules

C. G.

M. Francis Scribe, qui s'occupe en ce moment de l'étude de cette huile, elle est susceptible de se transformer, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre ou du chlorure de zinc, en un carbure d'hydrogène qui possède exactement la composition du gaz oléfiant. S'il en est ainsi, l'essence de rue ne saurait être rangée ni dans la classe des alcools, ni dans celle des aldéhydes (1). »

W. HEINTZ. — sur les phosphates de plomb.

Les procédés suivants sont indiqués par M. Berzélius pour la préparation des phosphates de plomb. On obtient le phosphate biplombique $[P^2O^5, 2Pb^2O]$ en versant une solution bouillante de chlorure de plomb dans une solution de phosphate de soude ordinaire. Il se forme un phosphate de plomb acide, si l'on précipite le chlorure de plomb par le biphosphate de soude $[P^2O^5, Na^2O, 2H^2O]$. Enfin, le sel triplombique $[P^2O^5, 3Pb^2O]$ se prépare en mettant le premier sel en digestion avec de l'ammoniaque.

Rien n'est plus faux que la composition assignée par M. Berzélius aux produits ainsi obtenus. Cet illustre chimiste ne s'est pas aperçu qu'ils renferment tous du chlore, ainsi que le prouvent les expériences de M. Heintz (2). Toutes les fois qu'on précipite du phosphate de plomb d'un liquide, contenant en même temps du chlorure, le précipité renferme toujours des quantités notables de chlore, malgré les lavages les plus prolongés.

Chloro-phosphates de plomb. — M. Heintz admet la formation de deux chloro-phosphates différents, suivant qu'on verse le chlorure de plomb dans une solution de phosphate de soude ordinaire maintenue en excès, ou qu'on opère d'une manière inverse. Il faut, bien entendu, mélanger les liquides bouillants. Voici ses dosages :

(1) Je ne vois pas pourquoi la réaction, annoncée par M. Scribe, s'opposerait à ce que l'essence de rue fût un aldéhyde, puisqu'on appelle ainsi toutes les huiles oxygénées susceptibles de fixer directement de l'oxygène, pour se convertir en acides monobasiques. C. G.

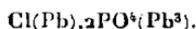
(2) *Annal. de Poggend.*, t. LXXIII, p. 122. Mes propres expériences confirment l'observation de ce chimiste. C. G.

	I.			II.			
Plomb.	74,30	75,00	76,21	74,55	74,76	75,80	76,76
Chlore.	2,75	2,64	2,72	3,41	3,67	3,54	
Anh. phosph.	15,57	15,41		14,80	15,09	15,14	

Les analyses I se rapportent à des produits obtenus en versant le chlorure dans le phosphate, et les analyses II à des produits obtenus en versant le phosphate dans le chlorure en excès. Les produits de la première série contenaient une petite quantité d'eau, après dessiccation à 130°; M. Heintz ne l'a pas dosée, ceux de la seconde série n'en renfermaient pas.

Voici les formules qu'il déduit de ses analyses : I. $3(\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{Pb}^2\text{O}) + \text{Cl}^2\text{Pb}^2 + \text{aq}$. II. $2(\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{Pb}^2\text{O} + \text{Cl}^2\text{Pb}^2)$.

Je ne crois pas que ce soient là deux sels différents; les dosages du plomb et du phosphore sont presque identiques dans les deux produits, et celui du chlore ne diffère pas même d'un p. 100. Il est infiniment plus probable que le produit obtenu en présence d'un excès de phosphate de soude contenait encore quelques traces de ce dernier sel (1). Le plus pur est sans contredit celui qui se produit en présence d'un excès de chlorure; traduite dans notre notation, sa formule devient



Il y a loin de là, comme on le voit, à la composition du phosphate biplombique indiquée par M. Berzélius.

Nitro-phosphate de plomb. — M. Berzélius (2) a obtenu un nitro-phosphate de plomb en dissolvant du phosphate de plomb dans l'acide nitrique, et évaporant à cristallisation; il attribue à ce sel la composition $[\text{N}^2\text{O}^5, \text{Pb}^2\text{O} + \text{P}^2\text{O}^5, 2\text{Pb}^2\text{O}]$. J'ignore sur quelles analyses se fonde cette formule.

Suivant le même chimiste, il est difficile d'obtenir un phosphate de plomb, exempt de nitrate, si l'on précipite le nitrate

(1) Voici le calcul pour les deux formules :

$\text{ClPb}, 3\text{PO}^4\text{Pb}^3$ exige : phosphore, 7,0; —plomb, 76,2; —chlore, 2,6.
 $\text{ClPb}, 2\text{PO}^4\text{Pb}^3$ exige : phosphore, 6,7; —plomb, 76,1; —chlore, 3,7. J'ai moi-même obtenu des nombres qui s'accordent, pour le chlore, avec la dernière formule. C. G.

(2) Voir son *Traité*, t. IV, sels de plomb.

de plomb par le phosphate de soude. Selon M. Heintz, il n'en serait pas ainsi ; suivant lui , on peut mélanger la solution des deux sels de toutes les manières sans que le précipité renferme du nitrate. Mais, dit-il, ce précipité est toujours un mélange de deux phosphates de plomb ; il est blanc , sans apparence cristalline.

Toutes ses analyses ont été faites sur des produits obtenus avec des liqueurs bouillantes.

	I.		II.			
Oxyde de plomb.	74,72	75,63	81,87	81,26	80,24	80,45
Anhyd. phosph.	22,57	21,90	17,73	18,11	18,97	18,95
Perte par calcin.	2,71	2,47	0,40	0,43	0,89	0,78

Les analyses I ont été faites sur un produit préparé en présence d'un excès de nitrate de plomb , les analyses II sur des produits obtenus en présence d'un excès de phosphate de soude.

Je ne partage pas l'avis de M. Heintz, qui considère ces précipités comme des mélanges de deux phosphates de plomb ; selon moi, ils sont formés par du phosphate de plomb triplombique mélangé de nitro-phosphate de plomb (1). (Ce sel renferme, d'après mes propres expériences, P^2O^5 , $3Pb^2O + N^2O^5$, $Pb^2O + 2aq$; l'eau de cristallisation ne se dégage pas encore à 120° , température à laquelle l'auteur avait séché ses produits.)

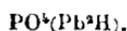
(1) Les contradictions entre les résultats de M. Berzélius et ceux de M. Heintz s'expliquent aisément, ainsi que je le prouverai dans un prochain travail. M. Heintz a opéré avec des liqueurs bouillantes : or le nitro-phosphate de plomb se décompose par l'eau chaude en nitrate de plomb et en phosphate triplombique. En opérant à froid, on obtient toujours un composé cristallin parfaitement défini, si l'on a soin de verser le phosphate dans le nitrate de plomb maintenu en excès.

De là aussi les divergences dans les analyses de M. Heintz. Les précipités qu'il a analysés ne sont pas des mélanges de deux phosphates de plomb : si ce chimiste avait examiné l'eau dégagée par la calcination, il eût vu qu'elle réagit acide ! Les produits I faits en présence d'un excès de nitrate de plomb, renferment le plus de nitro-phosphate ; les produits II, formés en présence d'un excès de phosphate de soude, n'en renferment plus que des traces. Aussi ces derniers ont-ils donné sensiblement la composition du phosphate triplombique, qui renferme 82,3 p.-c. d'oxyde de plomb.

C. G.

Phosphate biplombique. — Lorsqu'on précipite une solution bouillante de nitrate de plomb par de l'acide phosphorique, il se produit un précipité cristallin, d'un éclat nacré. Il fond au chalumeau, mais ne cristallise pas par le refroidissement d'une manière aussi caractéristique que le sel triplombique; il se concrète sans occasionner d'ignition.

Le sel ainsi obtenu a donné : oxyde de plomb 73,58 — 73,48 — 73,43; anh. phosphor. 23,57 — 23,54 — 23,74; eau 3,01 — 2,98 — 2,83. C'est-à-dire [P^2O^5 , $2Pb^2O$, H^2O], ou dans notre notation



Phosphate triplombique. — L'auteur a constaté qu'on l'obtient, surtout à l'état de pureté, en précipitant l'acétate de plomb par le phosphate de soude, ajouté en quantité insuffisante, ou bien en mettant le sel précédent en digestion avec de l'ammoniaque.

R WEBER, W. HEINTZ. — Sur le dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie.

L'auteur (1) a fait quelques expériences dans le but de vérifier l'exactitude de la méthode aujourd'hui généralement suivie pour le dosage de l'acide phosphorique. On sait qu'on le précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et que le précipité est ensuite transformé par la calcination en pyrophosphate de magnésie.

Cette méthode est d'une grande précision, mais il résulte aussi des expériences de M. Weber qu'après avoir dissous dans un acide, soit le phosphate ammoniaco-magnésien, soit le phosphate de magnésie, on ne peut plus les précipiter complètement par l'ammoniaque.

Lorsqu'on veut analyser un pyrophosphate, il est indispensable de le transformer en phosphate pour en déterminer le phosphore : on peut à cet effet faire fondre le pyrophosphate avec quatre à six fois son poids de carbonate de soude, ou bien le mettre en digestion à chaud avec un acide concentré, par exemple avec de l'acide sulfurique. Toutefois ce dernier traitement n'est pas

(1) *Ann. de Poggend.*, t. LXXIII, p. 137.

aussi rigoureux que le premier. Celui-ci, d'ailleurs, ne réussit qu'avec les pyrophosphates à base alcaline, ou avec des pyrophosphates métalliques qui sont complètement décomposés par la fusion avec le carbonate de Na; il ne réussit pas avec les pyrophosphates des terres alcalines dont la décomposition par cet agent n'est que partielle. Elle est surtout incomplète avec le sel de Ca; ceux de Sr et de Ba s'attaquent davantage, et celui de Mg encore mieux. Dans tous les cas, le carbonate de Na seul ne donne pas des résultats bien exacts; M. Heintz, il est vrai, dit avoir réussi avec le pyrophosphate de magnésie, mais il avait favorisé la réaction en chauffant à l'aide d'un chalumeau.

M. Weber a pensé, d'après cela, qu'en employant un carbonate alcalin plus fusible que le carbonate de Na, il pourrait arriver plus aisément au but. Il a réussi, en effet, avec un mélange d'équivalents égaux de carbonate de Na et de carbonate de K, mélange qui entre bien plus tôt en fusion que le premier carbonate seul. Ce mélange attaque très-bien le pyrophosphate de Mg, et la méthode ordinaire donne alors tout le phosphore. Quant aux pyrophosphates des autres terres alcalines, il faut les traiter par l'acide sulfurique (avec addition d'alcool, dans le cas du sel de Ca), de manière à mettre l'acide pyrophosphorique en liberté, évaporer celui-ci à siccité avec du carbonate de Na, et faire fondre. Le produit, dissous dans un acide et saturé par l'ammoniaque, donne exactement tout le phosphore par le sulfate magnésien.

Quand on dissout dans un acide le phosphate ammoniacomagnésien, il paraît se former, d'après les expériences de M. Weber, une petite quantité de pyrophosphate, qui occasionne une perte dans le dosage, si l'on précipite de nouveau par l'ammoniaque.

Voici comment la magnésie peut être séparée des alcalis, d'après M. Heintz (1). On ajoute à la solution de ces alcalis un excès d'ammoniaque, puis quelques gouttes de sel ammoniac, à moins que le liquide ne renferme déjà une combinaison chlorurée. Si l'addition du sel ammoniac occasionne un trouble, on la continue jusqu'à ce qu'il disparaisse; ensuite on précipite la magnésie

(1) *Ann. de Poggend.*, t. LXXIII, p. 119.

par le phosphate d'ammoniaque, et on lave le précipité par de l'eau ammoniacale. On chasse l'ammoniaque libre du liquide filtré, et l'on y ajoute, à l'ébullition, de l'acétate ou du nitrate de plomb: de cette manière tout l'acide phosphorique est précipité. Après s'être assuré que le sel de plomb a été ajouté en excès, on ajoute au liquide bouillant du carbonate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque, et on laisse reposer pendant quelques minutes: le liquide filtré renferme alors la potasse et la soude qu'on dose d'après les méthodes connues.

Selon M. Heintz, la présence d'un chlorure est nécessaire dans cette opération, attendu qu'il effectue la précipitation complète de l'acide phosphorique par le sel de plomb; il se produit alors un chlorophosphate, sans qu'aucune trace de phosphate reste en dissolution.

L. PASTEUR. — sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire.

Si l'on compare, selon M. Pasteur (1), les formes cristallines de tous les *tartrates* quels qu'ils soient, y compris les émétiques, on remarque que, dans toutes, plusieurs facettes se trouvent inclinées entre elles de la même manière. En plaçant toutes les formes les unes auprès des autres, on a une série de prismes diversement modifiés aux extrémités et sur les arêtes des pans. Mais les modifications des arêtes se répètent de la même manière dans tous les prismes, lorsque les arêtes sont inclinées de la même manière, ou à très-peu près.

Les formes peuvent appartenir à des systèmes différents, et à côté du prisme rhomboïdal on trouve le prisme rectangulaire droit ou oblique, ou même le prisme tout à fait oblique du dernier système cristallin; mais néanmoins les angles des pans ou ceux des facettes de modification diffèrent très-peu les uns des autres. Quand deux formes ne sont pas du même système, l'une est pour l'autre une forme limite.

M. Pasteur fait ici abstraction des extrémités des prismes; et en effet, c'est par les extrémités seules des prismes que dif-

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 535.

férent les formes de tous les tartrates. La composition chimique a beau varier, ces relations ne cessent pas d'avoir lieu ; on les constate entre les sels neutres comme entre ces sels et les sels acides, les sels doubles et même les émétiques.

Quant aux formes des *paratartrates*, elles présentent aussi entre elles quelque chose de commun, et, chose remarquable, leurs relations sont les mêmes que dans les tartrates. Toutes les formes ne diffèrent que par les extrémités des prismes qui leur correspondent ; mais, de plus, les angles des pans et de leurs modifications sont à très-peu près les mêmes que dans les tartrates, de telle sorte qu'il existe un groupe moléculaire commun à tous les paratartrates, et que ce groupe est le même que dans les tartrates.

Mais voici ce qui les différencie. M. Pasteur a constaté que les tartrates sont hémihédriques, tandis que rien de semblable ne se présente dans la plupart des paratartrates, c'est-à-dire que si les tartrates et les paratartrates sont formés par les mêmes prismes, les extrémités de ces prismes sont disposés d'une manière dissymétrique dans les tartrates.

Il est cependant un paratartrate hémihédrique : c'est celui de soude et d'ammoniaque ; et ici M. Pasteur signale un rapport remarquable entre l'hémihédrie et la polarisation rotatoire. Contrairement à tous les autres paratartrates, le paratartrate de soude et d'ammoniaque dévie le plan de polarisation : seulement, parmi les cristaux provenant d'un même échantillon, il en est qui dévient le plan de polarisation à gauche, d'autres à droite ; et quand il y en a autant d'une espèce que de l'autre, la solution est inactive, les deux déviations contraires se compensent.

Voici maintenant la différence cristallographique de ces deux espèces de cristaux : ils sont tous hémihédriques, mais il y en a qui sont hémihédriques à droite, d'autres à gauche, et la déviation dépend, pour le sens, de cette dissymétrie. Quand on veut une déviation à droite, on choisit les cristaux hémihédres à gauche ; quand on veut une déviation à gauche, on choisit les cristaux hémihédres à droite. Il peut arriver aussi qu'on n'obtienne pas de déviation : c'est quand on prend des cristaux mêlés, sans faire aucun choix. Cette circonstance explique le résultat de MM. Mitscherlich et Biot, qui avaient trouvé nul le

pouvoir rotatoire du paratartrate de soude et d'ammoniaque.

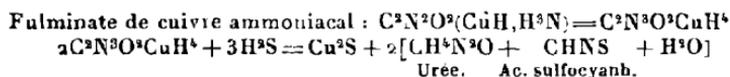
N'est-il pas évident d'après cela, ajoute M. Pasteur, *que la propriété que possèdent certaines molécules de dévier le plan de polarisation a pour cause immédiate la dissymétrie de ces molécules, ou y est du moins liée de la manière la plus étroite?* Car voici, en résumé, les faits principaux. L'acide tartrique et les tartrates dévient le plan de polarisation et sont tous hémiédres; ils dévient tous à droite et sont aussi tous hémiédres dans le même sens. Les paratartrates ne dévient pas, ils ne sont pas hémiédres; l'un deux dévie, il est alors hémiédre; il dévie tantôt à droite, tantôt à gauche: c'est qu'il est hémiédre, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre.

L'hémiédrie du sucre candi, déjà observée par M. Hankel et confirmée par M. Pasteur, vient entièrement à l'appui de la proposition précédente. Il serait important de la vérifier sur le camphre et sur les autres substances organiques qui ont la propriété de dévier le plan de polarisation.

J. M. GLADSTONE. — Formation de l'urée par le fulminate d'argent.

L'auteur (1) délaya le fulminate d'argent dans beaucoup d'eau et le mit en contact avec du cuivre métallique; il se forma ainsi un fulminate de cuivre soluble. Le liquide décanté fut alors mélangé avec un grand excès d'ammoniaque qui déplaça la moitié du cuivre, pour donner un fulminate de cuivre et d'ammoniaque. On y fit passer ensuite de l'hydrogène sulfuré; celui-ci précipita tout le cuivre, et produisit en même temps de l'urée et de l'acide sulfocyanhydrique. Après avoir séparé le précipité, on enleva ce dernier à l'état de sel de plomb surbasique, et l'on obtint, par la concentration du liquide, des cristaux d'urée pure.

M. Gladstone apporte plusieurs analyses à l'appui de cette métamorphose intéressante, qui peut s'exprimer de la manière suivante :



(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 1.

A. LAURENT. — Sur les rapports qui existent entre la forme et la composition de quelques corps.

Nous avons dit (juin 1848) que les dernières recherches de M. Pasteur étaient une confirmation des faits et des idées que M. Laurent avait déjà fait connaître il y a quelques années. L'attention des chimistes ne s'étant pas suffisamment portée sur ce sujet, nous allons rappeler ici, d'après M. Laurent lui-même (1), les différents points que ce chimiste avait développés dans ses mémoires :

« 1° J'ai avancé, dit M. Laurent, qu'un même corps pouvait avoir deux formes différentes, mais très-voisines l'une de l'autre, et que, sous de très-légères influences, l'une de ces formes pouvait passer à l'autre. J'ai cité, comme exemple, les deux formes du chlorure de naphthaline chlorée, les deux formes de la chaux carbonatée, celles du nitrate de potasse, celles du sulfate de potasse, celles des micas à un et à deux axes, et enfin celles des mésotypes. Ces preuves n'ont pas paru suffisantes; mais il ne peut plus rester d'incertitude sur ce sujet depuis que M. Pasteur a fait voir que ma proposition devait s'étendre à toutes les substances isomorphes (sauf le cas d'isomérisation).

« 2° J'ai admis que deux corps différents, mais ayant une composition analogue, peuvent être isomorphes, quand même leurs cristaux appartiennent à des systèmes différents, c'est-à-dire qu'un cube peut être isomorphe avec un rhomboèdre dont les angles sont voisins de 90°, un prisme hexagonal régulier avec un prisme rhomboïdal d'environ 120°, etc.

« J'ai cité, comme exemple, le chlorure de naphthaline $C^{20}H^{16} + Cl^8$ (prisme oblique), et le chlorure de naphthaline chlorée $C^{20}H^{14}Cl^8 + Cl^8$ (prisme droit), ainsi que plusieurs autres composés de la même série. On pourrait joindre à cet exemple la scolézite et les mésotypes calcaires et sodiques.

« M. Pasteur vient de citer à l'appui de ma proposition de nouveaux exemples empruntés aux divers tartrates.

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI. p. 632.

Comptes rendus 1848.

» 3° J'ai fait voir que des corps qui appartiennent à une même série, mais qui ne renferment pas le même nombre d'équivalents, peuvent être, soit en totalité, soit en partie, isomorphes (ou hémimorphes). J'ai cité comme exemple :

Le chlorure de naphthaline.	$C^{20}(H^{16}) + Cl^8$	} iso-
Le chlorure de naphthaline bromée. . .	$C^{20}(H^{14}Br^2) + Cl^8$	
La naphthaline trinitrée.	$C^{20}(H^{10}X^6)$	} héli-
Plusieurs radicaux naphthaliques. . . .	$C^{20}(H, Cl, Br)^{16}$	
Plusieurs chlorures naphthaliques. . . .	$C^{20}(H, Cl, Br)^{16} + Cl^8$	} héli-
Le tungstate sodico-potassique.	$W^6O^{18}(KNa^3H) + 8aq$	
Le tungstate sodique.	$W^6O^{18}(Na^3H) + 9aq$	

» Voici la manière dont j'envisageais l'arrangement atomique des corps hémimorphes.

» Considérons le radical ($C^{20}R^{16}$) comme un système planétaire solidement établi. Si, autour de ce système, on fait graviter quelques atomes de chlore ou de brome, ces atomes se comporteront avec le groupe central comme si celui-ci ne formait qu'un seul corps; ils altéreront légèrement ses dimensions dans tel ou tel sens, mais ils n'en détruiront pas l'harmonie générale. Ces noyaux et ces satellites formeront un système dont l'arrangement pourra être peu différent de celui du noyau seul. Il y aura certains rapports entre la forme du noyau et celle de sa combinaison. On conçoit que, suivant la position du satellite, il pourra y avoir isomorphisme ou hémimorphisme entre le noyau et le système total.

» J'ajoutais dans un autre mémoire que les atomes d'eau de cristallisation, en se fixant sur un sel, pouvaient, suivant leur nombre et leur position, altérer, seulement en partie, la forme du sel auquel ils se combinent.

» M. Pasteur vient de découvrir que tous les tartrates, même lorsqu'ils ne renferment pas le même nombre d'atomes d'eau, offrent des prismes qui ont la même forme, mais dont les sommets sont différents.

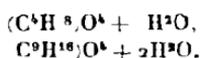
» Je citerai deux nouveaux exemples d'isomorphisme entre des corps qui sont loin, en apparence, de présenter de l'analogie dans leur constitution : je veux parler de l'acétate et du butyrate de cuivre, d'une part, et, de l'autre, du carbonate de chaux et du nitrate de soude.

» Les prismes du butyrate de cuivre que j'ai pu me procurer ne m'ont offert aucune modification. Les angles de la base avec les pans et ceux des pans sont sensiblement égaux à ceux de l'acétate de cuivre.

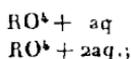
» Ces deux sels renferment :



» Remplaçons le cuivre par l'hydrogène et formulons ces deux sels ainsi :



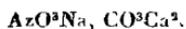
» Nous savons que C^4H^8 , l'éthéréne, et C^8H^{16} , le butyrène, ont le même volume, et sont équivalents, de sorte qu'en les remplaçant par R et R', les deux sels précédents deviennent :



ils sont isomorphes par la même raison que le sont les deux tungstates cités plus haut, ainsi que les tartrates de M. Pasteur.

» On sait que le nitrate de soude et le carbonate de chaux sont isomorphes. La formule du premier est $Az^2O^6Na^2$, tandis que celle du second se représente par CO^3Ca^2 .

» Il n'est pas facile de saisir au premier coup d'œil la cause de l'isomorphisme de ces deux sels. Mais si nous adoptons la notation de M. Gerhardt, et si nous considérons l'acide carbonique comme bibasique, nous formulerons ces deux corps de la manière suivante :



» Ces formules offrent déjà plus de rapprochement; mais un fait très-remarquable vient confirmer leur exactitude. On sait que les corps isomorphes ont sensiblement le même volume atomique. Si l'on adopte la notation ordinaire Az^2O^6Na et CO^3Ca , les volumes atomiques de ces deux corps seront très-différents; tandis que, dans la notation de M. Gerhardt, ils deviennent sensiblement égaux.

» Je répondrai un seul mot à M. Berzélius sur l'isoméromorphisme. J'ai fait connaître l'année dernière le premier exemple

de deux corps qui ont à la fois et la même composition et la même forme. M. Berzélius prétend que ce fait n'est pas nouveau, et que l'on sait depuis longtemps que l'acétate de méthyle et le formiate d'éthyle offrent un exemple semblable. M. Berzélius oublie que ces deux éthers n'ont pas encore été obtenus à l'état cristallisé (1). »

C. ZWENGER. — Action de l'acide sulfurique sur la cholestérine.

Lorsqu'on ajoute de la cholestérine à de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, pendant que le liquide est encore chaud (à 60 ou 70°), et qu'on y verse ensuite goutte à goutte de l'acide sulfurique jusqu'à ce que toute la cholestérine ait perdu sa nature cristalline et soit devenue molle et d'un rouge foncé, il se produit trois hydrocarbures isomères, auxquels M. Zwenger (2) donne le nom de *cholestéroline a, b et c*. Il ne se produit aucun gaz dans cette réaction. On ajoute beaucoup d'eau et l'on enlève l'acide sulfurique par des lavages.

Le produit insoluble dans l'eau est ensuite épuisé par l'éther bouillant; celui-ci dissout les modifications *b* et *c*; et laisse en grande partie la modification *a*.

Celle-ci présente un aspect terreux, est à peine soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther. L'essence de térébenthine la dissout très-bien à chaud et la dépose en petites aiguilles incolores d'un faible éclat; elle est sans odeur ni saveur, et plus légère que l'eau; elle fond vers 240°. Le chlore la décompose déjà à la température ordinaire; l'acide nitrique, surtout à l'état fumant, l'attaque, et paraît donner principalement l'acide cholestérique de M. Redtenbacher.

(1) Une critique du même genre m'est adressée par l'illustre chimiste suédois à propos de l'éther nitreux retiré de la brucine. Il fait remarquer que mon équation ne rend pas compte de la formation de l'acide carbonique. La raison en est très-simple : c'est que lorsqu'on opère avec soin, l'acide nitrique ne dégage pas d'acide carbonique de la brucine. Il paraît que cette formation de l'éther nitreux contrarie singulièrement les idées qui ont cours dans la science.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 5.

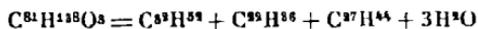
M. Zwenger a trouvé dans cet hydrocarbure : carbone 88,22 — 87,87; hydrogène, 12,15 — 12,04.

L'éther retient en dissolution les modifications *b* et *c*; si l'on y ajoute de l'alcool, elles précipitent toutes deux à l'état résinoïde, tandis que la cholestérine non attaquée reste en dissolution. Si l'on redissout le précipité dans l'éther, la modification *a* reste en grande partie à l'état insoluble; la solution étherée, abandonnée à l'évaporation dans un vase haut et étroit, dépose d'abord à l'état cristallin la modification *b*, tandis que la modification *c* ne se dépose que plus tard à l'état résineux.

La modification *b* se dissout assez bien dans l'éther chaud; elle se présente en paillettes brillantes, fusibles à 255°. Si on la maintient en fusion, elle perd en partie la propriété de cristalliser. M. Zwenger y a trouvé : carbone, 88,25 — 88,33; hydrogène, 12,11 — 12,25.

Quant à la modification *c*, elle est résineuse, sans aucune apparence cristalline, et fond déjà, en couches minces, à 127°. Elle se comporte avec le chlore, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, comme les modifications précédentes. M. Zwenger y a trouvé : carbone, 87,98 — 87,87; hydrog., 11,96 — 12,02.

L'auteur ne se prononce, en terminant, pour aucune formule, il se borne seulement à faire voir que ces hydrogènes carbonés représentent la composition de la cholestérine, moins les éléments de l'eau. Partant de la composition attribuée à la cholestérine par les dernières recherches de MM. Schwendler et Meissner, il adopte l'équation suivante :



Je doute fort de l'exactitude de la formule si complexe que les chimistes allemands attribuent à la cholestérine (1).

(1) Les anciennes analyses de M. Chevreul, d'accord avec celles plus récentes de M. Payen, conduisent exactement à la formule $C^{80}H^{130}O$. En en déduisant les éléments de l'eau, on a $C^{80}H^{122}$, ou un multiple, pour les hydrocarbures de M. Zwenger. Or ces rapports exigent : carbone, 88,13; hydrog., 11,87, c'est-à-dire sensiblement les nombres trouvés par ce chimiste.

C. G.

R. HERMANN. — Analyse des différentes variétés d'épidote, et considérations générales sur les minéraux hétéromères.

M. Hermann (1) a soumis à l'analyse un grand nombre de variétés d'épidotes, telles que zoïsites, pistazites, orthites, etc., provenant en partie de l'Oural. Ce travail est accompagné de longues considérations sur ce que l'auteur appelle les corps hétéromères, c'est-à-dire les corps cristallisant sous la même forme et présentant une constitution chimique différente; M. Hermann range les épidotes dans cette catégorie.

Donnons d'abord les analyses, et voyons ensuite les conséquences qu'il en tire.

I. Zoïsites.

Zoïsite grise de Falltigel en Tyrol; densité, 3,28. Empâtée dans le granite.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	40,95	— 21,27	} — 22,08 — 3
Anh. carbonique.	1,13	— 0,81	
Alumine.	30,34	— 14,16	} — 14,16 — 2
Ox. ferreux.	4,96	— 1,10	
Chaux.	21,56	— 6,18	} — 7,28 — 1
Eau.	0,56	—	

Ces résultats s'accordent avec les analyses antérieures de M. Geffken sur la zoïsite de la même localité, ainsi qu'avec celles de MM. Bucholz, Kühn, Besnard et Thomson sur les zoïsites du Fichtelgebirge, de Salzbourg, d'Amérique et de Carinthie.

Les analyses des zoïsites rouges, brunes et noires (thulite, withamite, épidote manganifère de Saint-Marcel), faites par MM. C. Gmelin, Rammelsberg et Sobrero, conduisent aussi aux rapports précédents.

Zoïsite verte d'Arendal; densité, 3,37.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	37,32	— 19,38	} — 21,29 — 3
Anh. carbonique.	2,64	— 1,91	
Alumine.	22,85	— 10,64	} — 14,10 — 2
Ox. ferrique.	11,56	— 3,46	
Ox. ferreux.	1,86	— 0,41	} — 7 — 1
Chaux.	22,03	— 6,30	
Magnésie.	0,77	— 0,29	
Eau.	0,29	—	

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIII, p. 35 et 81.

Zoisite verte d'Achmatowsk (a); densité, 3,33, et de Schum-naja (b); densité, 3,43.

	a.		b.		Moyenne de l'oxyg. Rapports.	
Silice.	37,32	— 36,45	— 37,47	}	— 20,98	— 3
Anh. carbonique.	2,64	— 2,73	— 1,90			
Alumine.	22,85	— 24,92	— 24,09	}	— 14,30	— 2
Ox. ferrique.	11,56	— 9,54	— 10,60			
Ox. ferreux.	1,86	— 3,25	— 2,81	}	— 7,02	— 1
Chaux.	22,03	— 22,45	— 22,19			
Magnésie.	0,77	—	—			
Eau.	0,56	— 0,77	— 0,34			

II. Pistazites.

Pistazite d'Arendal en gros prismes d'un vert noirâtre; densité, 3,49.

	Oxygène.		Rapports.		
Silice.	36,79	— 19,09	}	— 20,75	— 2,87
Anh. carbonique.	2,31	— 1,66			
Alumine.	21,24	— 9,92	}	— 13,80	— 1,91
Ox. ferrique.	12,96	— 3,88			
Ox. ferreux.	5,20	— 1,14	}	— 7,22	— 1
Chaux.	21,27	— 6,08			
Eau.	0,55	—			

Les analyses antérieures du même minéral, par MM. Ram-melsberg, Geffken et Kühn, s'accordent avec celle de M. Her-mann.

Pistazite de Burowa, au midi de Miask, empâtée dans le quartz; densité, 3,35.

	Oxygène.		Rapports.		
Silice.	36,87	— 19,12	}	— 19,76	— 2,70
Anh. carbonique.	0,89	— 0,64			
Alumine.	18,13	— 8,45	}	— 12,71	— 1,74
Ox. ferrique.	14,20	— 4,26			
Ox. ferreux.	4,60	— 0,99	}	— 7,29	— 1
Chaux.	21,45	— 6,14			
Magnésie.	0,40	— 0,14			
Soude.	0,08	— 0,02			
Anh. borique.	traces	—			

Pistazite de Werchneiwinsk ou puschkiinite; densité, 3,43; les cristaux sont dichroïques, rouges ou verts, suivant leur position contre la lumière.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	37,47	19,44	} — 20,01 — 2,69
Anh. carbonique.	0,79	0,57	
Alumine	18,64	8,68	} — 12,92 — 1,74
Ox. ferrique.	14,15	4,24	
Ox. ferreux.	2,56	0,36	} — 7,43 — 1
Chaux.	22,06	6,29	
Soude avec traces de lithine.	2,28	0,58	
Anh. borique.	traces	.	.
Eau.	0,65	.	.

Pistazites de Bourg-d'Oisans en Dauphiné, d'un vert olive; densité, 3,83.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	37,60	19,53	} — 20,42 — 2,59
Anh. carbonique.	1,22	0,89	
Alumine.	18,57	8,67	} — 12,68 — 1,62
Ox. ferrique.	13,37	4,01	
Ox. ferreux.	5,55	1,23	} — 7,83 — 1
Chaux.	21,19	6,06	
Magnésie.	1,40	0,54	
Eau.	0,46	.	.

Pistazite d'Achmatowsk d'un vert pré; densité, 3,39.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	37,38	1,41	} — 20,56 — 2,58
Anh. carbonique.	1,61	1,15	
Alumine.	18,25	8,50	} — 12,19 — 1,53
Ox. ferrique.	12,31	3,69	
Ox. ferreux.	2,20	0,48	} — 7,94 — 1
Chaux.	24,72	7,08	
Magnésie.	0,39	0,15	
Soude.	0,91	0,23	
Anh. borique.	traces.	.	.
Eau.	0,59	.	.

III. Bucklandites.

Ce minéral, pris jusqu'à présent pour du sphène noir, se rencontre à Achmatowsk en cristaux isolés dans le spath calcaire, accompagné de grenat et de diopside. Densité, 3,51. M. Auerbach en a déterminé les mesures, qui coïncident entièrement avec la forme des autres épidotes.

Voici les résultats de l'analyse de M Hermann.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	36,97	19,15	} — 19,38 — 2,45
Anh. carbon.	0,32	0,23	
Alumine.	21,84	10,18	} — 13,24 — 1,63
Ox. ferrique	10,19	3,06	
Ox ferreux.	9,19	2,02	} — 8,05 — 1
Chaux.	21,14	6,03	
Eau.	0,68	.	.

IV. Orthites ou épidotes cérifères.

On confond souvent la tschewkinite avec l'orthite de Miask, mais le premier minéral est bien plus dense (4,50). Plusieurs déterminations n'ont donné à M. Hermann que des nombres variant entre 3,4 et 3,6 pour la densité de l'orthite de Miask.

Voici les résultats de l'analyse.

		Oxygène.	Rapports.
Silice.	34,47 —	— 17,85	— 12
Alumine.	14,36 —	6,64 } — 8,93	— 6
Ox. ferrique.	7,66 —	2,29 }	
Ox. ferreux.	8,24 —	1,81 }	
Ox. céréux.	14,79 —	2,19 }	
Ox. lanthanique.	7,66 —	1,09 }	— 6
Chaux.	10,29 —	2,91 }	
Magnésie.	1,08 —	0,39 }	
Eau.	1,56 —	1,38	1

On voit que cette épidote se distingue des précédentes en ce qu'elle renferme du cérium et du lanthane en forte quantité.

Outre les analyses que nous venons de rapporter, M. Hermann en cite encore d'autres faites par MM. Rammelsberg, Schéerer, Kühn, etc., sur différentes épidotes, et qui s'accordent en général avec les siennes. Fidèle aux traditions dualistiques, il groupe ensuite ses résultats en mettant d'une part tous les oxydes supposés RO, d'autre part les oxydes R²O³. Il a remarqué que toutes les épidotes renferment de petites quantités de carbonate; il met donc aussi SiO² et CO² ensemble. Voici le tableau par lequel il résume les rapports d'oxygène que présentent les différentes épidotes :

	Trouvé.			Supposé.		
	RO	R ² O ³	SiO ² + CO ²	RO	R ² O ³	SiO ² + CO ²
Zoisite grise de Falltigel.	1	1,94	3,03	1	2	3
— verte d'Arendal.	1	2,03	2,93	1	2	3
— — d'Achmatowsk.	1	2,01	3,04	1	2	3
— — de Schumnaja.	1	2,07	2,98	1	2	3
Pistazite d'Arendal.	1	1,91	2,87	1	1,875	2,875
— de Burowa.	1	1,74	2,70	1	1,75	2,75
— de Werchneiwinsk.	1	1,74	2,69	1	1,75	2,75
— de Bourg-d'Oisans.	1	1,62	2,59	1	1,5	2,5
— d'Achmatowsk.	1	1,56	2,55	1	1,5	2,5
Bucklandite d'Achmatowsk.	1	1,63	2,45	1	1,5	2,5
Orthite de Miask.	1	1,05	2,12	1	1	2

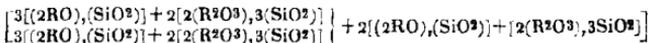
L'auteur se base sur ces rapports pour admettre dans les épi-

dots trois types de combinaison, bien que toutes les variétés de ce minéral cristallisent sous la même forme. Il admet donc

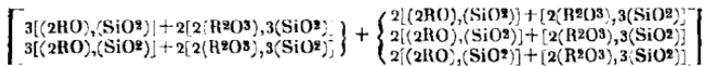
1. Les zoïsites, avec la composition. $3[(2RO)_4(SiO^2)] + 2[2(R^2O^3)_3, 3(SiO^2)]$,
2. Les bucklandites. $2[(2RO)_4(SiO^2)] + [2(R^2O^3)_3, 3(SiO^2)]$.
3. Les orthites ou épidotes cérifères. $3[(2RO)_4(SiO^2)] + [2(R^2O^3)_3, 3(SiO^2)]$.

Il suppose de plus que le type des zoïsites se combine avec le type des bucklandites pour former les pistazites. D'après cela, il considère l'épidote verte d'Arendal comme une combinaison de 2 at. de zoïsite et de 1 at. de bucklandite, et les épidotes vertes de Werchneiwiensk et de Burowa comme des combinaisons de 2 at. de zoïsite et de 3 at. de bucklandite. Voici quelles seraient les formules correspondant à ce genre de combinaison :

Épidote d'Arendal.



Épidotes de Werchneiwiensk et de Burowa.



Est-il permis, je le demande, de proposer de pareilles formules pour exprimer des rapports qui présentent cependant la plus grande simplicité?

Préoccupé sans doute du faux principe, adopté par l'école dualistique, que les oxydes représentés par R^2O^3 ne peuvent pas remplacer les oxydes RO dans les substances isomorphes, M. Hermann a entièrement méconnu la simplicité des rapports qui existent dans la composition de toutes les variétés d'épidote. S'il avait fait la somme de l'oxygène contenu dans tous les oxydes pour la comparer avec la quantité d'oxygène renfermée dans la silice, il eût vu que, dans toutes les épidotes, ces deux quantités sont entre elles comme

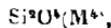
$$1 : 1$$

En effet, ses expériences ont donné les rapports suivants :

2,94	:	3,03
3,03	:	2,93
3,01	:	3,04
3,07	:	2,98
2,91	:	2,87
2,74	:	2,70

2,71	:	2,69
2,62	:	2,59
2,56	:	2,55
2,63	:	2,45
2,05	:	2,12

Ces faits sont concluants, et viennent entièrement à l'appui des idées unitaires. Toutes les épidotes appartiennent évidemment à la formule générale (1)



égale à $[\text{Si}^2\text{O}^4 + 2\text{OM}^2]$, dans laquelle sont compris les grenats, l'anorthite, l'olivine et un grand nombre d'autres minéraux.

Dans les épidotes, M^4 est représenté par des quantités variables d'aluminicum, de ferricum, d'une part, et de calcium, de magnésium, de ferrosium, de cérium, d'autre part. Si l'on représente par $\text{M}\beta$ les métaux de la première catégorie, et par M ceux de la seconde, on a :

Zoïsites	$\text{Si}^2\text{O}^4(\text{M}\beta^{2,68}\text{M}^1,^{32}),$
Pistazites	$\text{Si}^2\text{O}^4(\text{M}\beta^{2,60}\text{M}^1,^{40}),$
Bucklandites	$\text{Si}^2\text{O}^4(\text{M}\beta^{2,96}\text{M}^1,^{44}),$
Orthites	$\text{Si}^2\text{O}^4(\text{M}\beta^2\text{M}^2).$

Ces formules font au moins concevoir l'isomorphisme de ces minéraux d'une composition en apparence si diverse. Elles démontrent que toutes les épidotes ont une constitution semblable, et que par conséquent le principe de l'hétéromérie, si contraire à celui de l'isomorphisme, n'existe que dans l'imagination de M. Hermann.

Il y aurait un travail curieux à faire pour les minéralogistes : ce serait de comparer les formes cristallines des épidotes avec celles des grenats et des autres minéraux appartenant au même type silicate. Je suis certain qu'ils y trouveraient des relations bien simples.

(1) Dans les formules précédentes, je me suis servi à dessein de la notation ancienne; je reprends ici ma notation : Oxydes OM^2 , silice, Si^2O^4 .
C. G.

A. CAHOURS. — Recherches relatives à l'action du perchlorure de phosphore sur les matières organiques.

M. Cahours (1) a étudié l'action du chlorure phosphorique sur plusieurs matières organiques.

Il a observé que les *hydrocarbures* ne sont pas attaqués par cet agent ; ses expériences ont été faites sur le benzène, le cumène, le rétinaphte et le naphte.

Mais certains corps oxygénés en sont décomposés : il se produit toujours dans ces circonstances de l'oxychloride phosphorique. Parmi ces corps, les *aldéhydes*, et les *acides volatils* qui y correspondent, ont particulièrement fixé l'attention de M. Cahours.

Action du chlorure phosphorique sur les aldéhydes. — Les aldéhydes étudiés par l'auteur sont l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle et l'essence de cumin.

L'essence d'amandes amères réagit vivement sur le chlorure phosphorique ; le produit de la réaction est un liquide qui ne présente pas de point d'ébullition fixe, mais qui est un mélange d'oxichloride phosphorique et d'un nouveau corps $C^7H^6Cl^2$ auquel l'auteur donne le nom de *chlorobenzol*. Celui-ci, ne bouillant qu'entre 206 ou 208 degrés, peut être recueilli dans les dernières portions de la distillation ; on traite celles-ci par l'eau, puis par une lessive de potasse concentrée, et l'on en sépare ainsi l'oxichloride.

Le chlorobenzol est limpide, incolore, d'une odeur faible à froid et assez forte et irritante dès qu'on l'échauffe un peu. Sa densité est de 1,245 à 16°. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Une dissolution concentrée de potassium n'exerce aucune action sur lui, même à chaud. Une solution alcoolique de sulfhydrate potassique l'attaque avec beaucoup d'énergie.

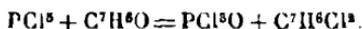
Les analyses de M. Cahours s'accordent parfaitement avec la formule



correspondant à 2 vol. de vapeur. Densité de vapeur trouvée, 5,649 - 5,625.

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 327.

L'action exercée par le chlorure phosphorique sur l'aldéhyde benzoïque est donc des plus nettes, et peut se formuler de la manière suivante :



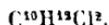
Le sulfhydrate potassique agit vivement sur le chloro-benzol en donnant naissance à un produit blanc et nacré, avec formation de chlorure de potassium. A l'aide de l'eau, on sépare aisément les deux produits. La matière insoluble se dissout fort bien dans l'alcool bouillant, qui la dépose par le refroidissement sous la forme d'écailles brillantes. Ce composé fond à 64°, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; il bout à une température beaucoup plus élevée en se décomposant en partie. L'acide nitrique, même étendu, l'attaque avec violence, en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à une matière cristallisée en écailles jaunes, brillantes et solubles dans les alcalis.

M. Cahours donne le nom de *sulfobenzol* au produit de l'action du sulfhydrate sur le corps chloré précédent. L'analyse a donné des nombres s'accordant avec la formule



C'est donc un isomère du sulfure de benzène de M. Laurent.

L'essence de *cumin* qui, comme on sait, est un homologue de l'essence d'amandes amères, donne par le chlorure phosphorique une huile semblable. Celle-ci (chloro-cumol) bout entre 255 et 260°, est plus dense que l'eau, et ne s'y dissout pas. La potasse ne paraît pas l'attaquer, mais une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse l'attaque en la transformant en un corps visqueux, d'une odeur désagréable. Comme on pouvait le prévoir, le produit de l'action du chlorure phosphorique sur l'essence de *cumin* $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}$ renferme



L'huile de *cannelle* est vivement attaquée par le chlorure phosphorique. Il se dégage du gaz ClH en abondance, et le mélange prend bientôt un aspect visqueux. Si l'on distille ce dernier, il ne passe qu'une très-faible quantité de liquide et l'on obtient beaucoup de charbon.

Action du chlorure phosphorique sur les acides. — Lorsqu'on chauffe l'acide benzoïque avec du chlorure phosphorique, il se

dégage en abondance du gaz hydrochlorique, et l'on recueille un mélange d'oxychloride phosphorique et de benzoïl chloré (chlorure de benzoïle). M. Cahours a constaté l'identité de ce dernier par l'analyse, ainsi que par l'examen des métamorphoses.

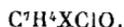
La réaction est donc celle-ci :



Le *benzoate potassique* se comporte comme l'acide benzoïque.

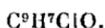
L'*éther benzoïque*, soit vinique soit méthylique, n'est point attaqué par le chlorure phosphorique.

L'*acide nitrobenzoïque*, au contraire, est vivement attaqué; l'action est semblable à celle subie par l'acide benzoïque. Il se produit du benzoïl nitro-chloré, corps nouveau qui renferme :



$X=NO^2$. Ce corps constitue un liquide jaune, bouillant entre 265 et 268°, et d'une densité plus grande que celle de l'eau. Il est insoluble dans ce liquide. Exposé à l'air humide, il s'altère peu à peu en donnant de l'acide ClH et de fort beaux cristaux d'acide nitro-benzoïque. Une lessive concentrée de potasse l'attaque rapidement à la température de l'ébullition, en donnant du chlorure et du nitro-benzoate. Le gaz ammoniac sec le convertit en une masse solide et cristallisable, qui est probablement la benzamide nitrée de M. Field.

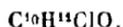
L'*acide cinnamique* éprouve la même réaction. Il se produit, outre du gaz ClH et de l'oxychloride phosphorique, une huile bouillant à 262°, et qui représente le cinnamol chloré (chlorure de cinnamyle)



Ce corps a une densité de 1,207. Exposé à l'air humide, il s'altère promptement en donnant de l'acide ClH et de beaux cristaux d'acide cinnamique. Lorsqu'on verse de l'alcool sur ce corps, le mélange s'échauffe fortement, et si l'on y ajoute ensuite de l'eau, il s'en sépare une huile pesante qui possède les propriétés et la composition de l'éther cinnamique.

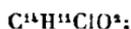
L'*acide cuminique* et le chlorure phosphorique réagissent à

une température qui ne dépasse pas 50 ou 60°. Il se produit le corps



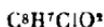
ou cuminol chloré.

Le chlorure phosphorique agit vivement à chaud sur l'*acide benzilique* $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^2$. L'action est encore la même qu'avec les corps précédents. Outre du gaz ClH et de l'oxychlorure phosphorique, il se produit une huile incolore, d'une odeur forte, plus pesante que l'eau, et bouillant vers 270°. Ce produit renferme :



M. Cahours l'appelle chlorure de benzile (1). Exposé au contact de l'air, il s'altère promptement en donnant de l'acide ClH et de l'acide benzoïque. Une dissolution concentrée de potasse caustique l'attaque promptement à chaud, en donnant du chlorure et du benzilate. L'ammoniaque et l'aniline donnent avec lui des produits cristallisables.

L'*acide anisique* donne aussi un corps chloré (chlorure d'anisyle)



bouillant à 262° et s'altérant rapidement à l'air humide, en donnant de l'acide ClH et de l'acide anisique. Ce corps, traité par l'ammoniaque sèche, s'échauffe fortement et se convertit en une matière solide, soluble dans l'alcool, et s'y déposant par l'évaporation spontanée sous forme de beaux prismes. Ceux-ci renferment

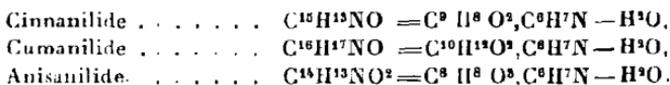


et représentent par conséquent l'*anisamide*, c'est-à-dire de l'anisate d'ammoniaque, moins les éléments de l'eau.

Enfin M. Cahours a obtenu trois anilides nouvelles : la *cinnanilide*, la *cumanilide* et l'*anisnilide*, en appliquant aux corps

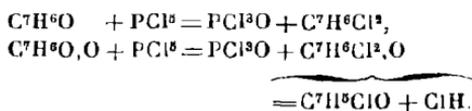
(1) Je dois m'élever ici contre l'emploi erroné que M. Cahours fait, dans son mémoire, du mot *homologue*. Il dit, entre autres, que son chlorure de benzile serait un homologue du chlorure de benzoïle. Il y a, sans doute, de l'analogie entre ces deux corps; mais pour être homologues il faudrait qu'ils ne différassent que par $n\text{CH}^2$. C. G.

chlorés précédents le procédé que j'ai fait connaître pour la préparation de la benzanilide. Ces anilides renferment :



Ce sont des corps cristallisables, volatils sans décomposition.

On voit, d'après ce qui précède, que l'action du chlorure phosphorique sur les aldéhydes et sur les acides est très-nette. Un aldéhyde, plus du chlorure phosphorique, donne de l'oxychlorure phosphorique, plus un corps chloré renfermant Cl^2 à la place de O de l'aldéhyde employé. Un acide plus du chlorure phosphorique donne encore la même réaction, mais en même temps ClH s'élimine du corps chloré produit. Voici, pour faire comprendre cette analogie, l'action de PCl^3 sur l'essence d'amandes amères et sur l'acide benzoïque :



L'éther bien pur n'est pas attaqué par le chlorure phosphorique, mais l'alcool en est vivement décomposé, en produisant de l'éther hydrochlorique, de l'acide hydrochlorique et de l'oxychlorure phosphorique. La réaction est donc avec l'alcool comme avec les acides (1).

(1) Si l'on considère la formation constante de l'oxychlorure de phosphore dans la réaction du perchlorure sur les matières organiques, il est permis de supposer que le *chloromenthène* de Walter n'est pas $C^{10}H^{17}Cl$, mais $C^{10}H^{19}Cl$, car on a alors :



Le chloromenthène résulte, en effet, de l'action du perchlorure sur l'essence de menthe concrète $C^{10}H^{20}O$. Avec la formule $C^{10}H^{17}Cl$ pour le produit chloré, la réaction serait inexplicable. Le protochlorure de phosphore, dont Walter a observé la formation dans cette réaction, n'est évidemment que l'oxychlorure, avec lequel il a tant de ressemblance.

Les analyses de M. Walter ont donné : carbone, (anc. p. at.) 59,5 — 68,9 ; hydrogène, 10,2 — 10,6. Ma formule exige : carbone, 68,6 ; hydrogène, 10,8. L'ancienne formule de Walter : carbone, 69,3 ; hydrogène, 9,8. Le produit s'altère d'ailleurs en partie par la distillation.

C. G.

**C.-M. WETHERILL. — sur l'éther sulfurique
proprement dit.**

D'après les expériences de M. Wetherill (1), on obtient l'éther sulfurique proprement dit (sulfate d'éthyle), par le même procédé à l'aide duquel se produit le sulfate de méthyle.

Voici comment ce chimiste opère : on entoure d'un mélange de glace et de sel marin un ballon contenant de l'éther pur, et l'on y fait arriver les vapeurs de l'anhydride sulfurique, tels que les dégage l'acide sulfurique fumant. Le liquide finit ainsi par devenir sirupeux ; on l'agite alors avec son volume d'éther et avec quatre fois son volume d'eau. Après que le mélange s'est séparé en deux couches, on enlève la couche supérieure qui renferme l'éther sulfurique ; la couche inférieure est fort acide et contient de l'acide sulfurique, ainsi que quelques produits de décomposition du nouvel éther. On agite le liquide éthéré avec du lait de chaux, afin d'enlever l'acide sulfureux et de le décolorer ; puis on le lave avec de l'eau, on le filtre et on le chauffe dans une cornue pour en chasser l'éther ordinaire. Ensuite on introduit le résidu dans une capsule, on le lave avec une petite quantité d'eau, on enlève avec soin, à l'aide de bandes de papier joseph, les dernières portions d'eau, et l'on abandonne le produit dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'éther sulfurique est un liquide oléagineux d'une saveur âcre et brûlante, et d'une odeur de menthe poivrée. Il tache le papier, mais les taches disparaissent au bout de quelque temps. Sa densité est de 1,120. A l'état pur, il est incolore ; mais ordinairement il est coloré en jaune. Ce n'est qu'en observant de grandes précautions qu'on peut le distiller sans altération, car il noircit déjà à 130 ou 140°, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool, et plus tard du gaz oléfiant.

Le chlore ne le décompose pas à froid, mais il en est absorbé. L'hydrogène sulfuré n'y agit pas à froid. Le sulphydrate potassique le convertit en alcool sulfuré et en sulfate.

L'acide nitrique fumant le dissout ; l'eau l'en précipite de nouveau. Si l'on ajoute au mélange de la potasse jusqu'à ce

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 117.

Comptes rendus 1848.

qu'il soit presque neutre, il se produit de l'éther nitreux par l'échauffement.

Traité de la même manière par l'acide hydrochlorique et la potasse, il donne une huile, plus pesante que l'eau, et d'une odeur de pommes.

Le potassium l'attaque à chaud avec ignition, en donnant, entre autres produits, de l'alcool sulfuré (mercaptan).

Mis en contact avec l'eau, l'éther sulfurique disparaît à froid au bout de quelque temps; cette dissolution est instantanée si l'on chauffe. Il se produit ainsi une liqueur acide.

D'après plusieurs analyses concordantes, l'éther sulfurique est bien l'homologue du sulfate de méthylène, et renferme $[C^2H^{10}O + SO^2]$, ou bien :



Lorsqu'on fait bouillir la liqueur acide, provenant de l'action de l'eau sur l'éther sulfurique, il se dégage de l'alcool, et le liquide saturé par du carbonate de baryte, donne des sels de baryte solubles. Évaporée doucement, la liqueur filtrée dépose, avant qu'elle soit bien concentrée, une petite quantité de paillettes; si l'on ajoute de l'alcool à la liqueur, le reste de ce sel se précipite. On l'obtient à l'état de pureté en le redissolvant dans l'eau et précipitant de nouveau par l'alcool.

M. Wetherill a trouvé dans ce sel: carbone, 2,78 — hydrogène, 1,93 — baryte, 44,25. Il suppose que c'est le *méthionate* décrit par M. Liébig $[CH^6S^2O^7, Ba^2O]$, et dont la formule exige: carbone, 3,46; hydrogène, 1,73; baryte, 44,06.

L'eau-mère de ces cristaux contient un sel soluble dans l'alcool, et qui, cristallisé dans l'alcool à plusieurs reprises, s'obtient en fines aiguilles. L'auteur y a trouvé: carbone, 12,99; hydrogène, 3,07; baryte, 38,27 — 38,26. Ces nombres sont assez rapprochés de la composition du *sulfovinat* ou de l'*iséthionate* de baryte. [Calcul: carbone, 12,40; hydrogène, 2,58; baryte, 39,58]. M. Wetherill attribue les différences entre le calcul et l'analyse à la présence d'une petite quantité d'alcool dans les cristaux. Il croit que ceux-ci étaient un mélange de sulfovinat et d'iséthionate, par parties égales, attendu que décomposés par l'acide sulfurique ils ont donné un acide, lequel bouilli

pendant plusieurs heures, puis saturé par le carbonate de baryte, a fourni un sel dont la baryte ne représentait qu'environ la moitié de la baryte contenue dans le sel primitif.

Du reste, M. Wetherill n'explique pas la formation du méthionate et de l'iséthionate, ou du sulfovinat, par l'action de l'eau sur l'éther sulfurique (1).

(1) M. Wetherill est dans l'erreur quant à la conclusion qu'il tire de cette expérience. J'ai démontré, il y a trois ans (V. mes *Comptes rendus*, 1846, p. 174), que l'éther ordinaire donne de l'acide sulfovinique quand on le dissout dans l'acide sulfurique concentré, et que le sulfovinat de Ba donne, par l'ébullition, un dépôt de sulfate en même temps qu'il reste en dissolution un acide, lequel saturé par le carbonate de Ba, fournit un sel ayant exactement la composition du sulfovinat. Mais ce produit n'est point de l'iséthionate : du moins quand on le calcine, il ne se boursouffle pas comme ce dernier. La décomposition du sulfovinat par l'ébullition dans l'eau, s'exprime de la manière suivante :

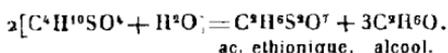


On voit, d'après cela, que le sulfovinat donne, par l'ébullition, de l'alcool et un acide dont le sel de Ba, isomère du sulfovinat, représente la moitié du sulfovinat employé.

Le sel que M. Wetherill considère comme un mélange de sulfovinat et d'iséthionate, n'était donc en réalité que du sulfovinat.

Quant au méthionate, on n'en comprend pas la formation, si la formule de M. Liebig est exacte, et je suis disposé à croire que ce sel est identique à l'éthionate de M. Magnus; celui-ci, en effet, se distingue aussi par son insolubilité dans l'alcool. Sans doute, il y a une différence notable pour le carbone, mais l'hydrogène va parfaitement et la baryte est aussi extrêmement rapprochée. Calcul pour la formule $C^2H^4Ba^2S^2O^7 + aq.$: carbone, 6,7; hydrogène, 1,7; baryte, 42,5. Il serait possible que la baryte restât à l'état de carbonate, dans la calcination; on sait, du moins, que ce sel dégage alors du soufre et du gaz sulfureux. C'est un point à vérifier.

Si l'on venait à prouver que le méthionate de M. Liebig est réellement de l'éthionate, dont l'acide renferme $C^2H^6S^2O^7$, on se rendrait parfaitement compte de la métamorphose de l'éther sulfurique par l'eau, car on aurait :



C. G.

H. KOLBE. — sur la décomposition de l'acide valérianique par le courant galvanique.

Si l'on fait agir à froid sur une solution neutre et concentrée de valérate de potasse, un courant déterminé par six éléments d'une pile de Bunsen, deux lames de platine formant les électrodes, il s'établit à la fois à tous deux un vif dégagement de gaz. Ce gaz se compose d'hydrogène, de gaz carbonique et d'un hydrogène carboné particulier, sans aucune trace d'oxygène, tant que la solution de valérate n'est pas trop épuisée. En même temps on voit se rendre à la surface du liquide une huile douée d'une agréable odeur éthérée. La solution alcaline restante se compose principalement de carbonate et de bicarbonate de K; le bicarbonate se sépare ordinairement, pendant l'évaporation, sous forme cristalline.

D'après M. Kolbe (1), à qui l'on doit cette expérience, l'huile ainsi séparée est un mélange de deux combinaisons : l'une oxygénée, l'autre exempte d'oxygène. Si l'on y fait agir une solution alcoolique de potasse, la combinaison oxygénée se décompose, tandis que l'huile hydrocarbonée n'en est pas attaquée et peut en être séparée à l'aide de l'eau. Celle-ci constitue une huile incolore, légère, et d'une agréable odeur aromatique; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther; elle bout à 108° C. sans s'altérer, et renferme C^8H^{18} . L'oxygène et l'iode y sont sans action; le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant donnent avec elle des produits dérivés par substitution.

L'auteur n'a pas pu obtenir à l'état de pureté l'huile oxygénée. La solution otassique qui a servi à décomposer le mélange primitif contient beaucoup de valérate. M. Kolbe pense néanmoins que l'huile oxygénée est l'alcool butyrique $C^4H^{10}O$. La note publiée par l'auteur ne contient que l'annonce de ce résultat curieux, sans preuves analytiques.

L'hydrogène carboné gazeux qui se développe en même temps que l'hydrogène est un isomère du gaz oléfiant; sa densité de

(1) *Philos. Magaz.*, nov. 1847, p. 348. — *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 311.

vapeur est double de celle de ce gaz. Il s'unit, dans l'obscurité, au gaz chlore en produisant une huile pesante semblable à la liqueur des Hollandais, et ordinairement composée d'un mélange de dérivés par substitution. Il renferme C^4H^8 .

Le butyrate et l'acétate de K se décomposent comme le valérate; les produits fournis par l'acétate sont tous gazeux et paraissent renfermer de l'esprit de bois. Le butyrate donne en outre une huile volatile C^4H^{14} .

Cette annonce de M. Kolbe sera probablement suivie d'un mémoire détaillé contenant les preuves analytiques.

CH. GERHARDT. — Sur les métamorphoses des éthers perchlorés.

J'ai exposé dans ces Comptes rendus (1), il y a deux ans, l'excellent travail de M. Malaguti sur les éthers perchlorés. Je n'ai point parlé, à cette époque, des doutes que j'avais relativement à la composition de quelques-uns des corps découverts par ce chimiste; je me suis borné à faire observer que la composition de la chlocarbéthamide et du chlocarbéthamate d'ammoniaque étaient susceptibles d'une interprétation différente de celle admise par M. Malaguti, et j'ai ajouté qu'il était possible que l'éther perchlorosuccinique ne contint pas d'hydrogène et fût complètement chloré comme les autres composés de la même catégorie. La découverte d'un fait capital m'oblige à revenir aujourd'hui sur ce travail, et à en discuter plus longuement les différents points.

Je dirai tout d'abord que les formules adoptées par M. Malaguti pour la chlocarbéthamide, le chlocarbéthamate d'ammoniaque, l'acide chlorosuccinique et la chlorosuccilamide sont si contraires à mes équivalents, et, en général, aux principes que nous défendons, M. Laurent et moi, que ces formules, si elles étaient bien constatées, suffiraient à en démontrer l'erreur. Elles m'ont longtemps préoccupé. L'accord si parfait entre les analyses de M. Malaguti, son habileté comme expérimentateur, la sanction que ses résultats avaient reçus par

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1846, p. 98.

un rapport de M. Dumas à l'Académie des sciences, tout cela m'imposait naturellement une grande réserve, et devait me faire soupçonner quelque erreur dans mes propres conceptions plutôt que dans le travail du savant chimiste de Rennes.

J'essayai donc d'abord de recalculer ses analyses, dans l'espoir qu'elles se prêteraient à une interprétation plus conforme à mes vues; je trouvai bien une autre formule pour la chlocarbéthamide (1), mais elle était loin de me satisfaire, les réactions n'étant par elle pas mieux expliquées. Enfin, à force de chercher, j'aperçus une si grande analogie entre les caractères attribués par M. Malaguti à la chloracétamide et à la chlocarbéthamide, que je fus conduit à supposer l'identité de ces deux corps. Cette identité admise, tout s'éclaircissait; mais elle entraînait aussi des modifications profondes dans les formules de plusieurs autres corps. C'est alors que M. Malaguti, à qui j'avais fait part de mes doutes, eut l'extrême obligeance de m'adresser quelques échantillons de ses produits.

Toute la question se résumant dans la composition de la chlocarbéthamide, et ne pouvant pas d'ailleurs espérer de faire de meilleures analyses que M. Malaguti, je me suis borné à un examen cristallographique de la chloracétamide et de la chlocarbéthamide.

Les deux échantillons envoyés par M. Malaguti ont à peu près le même aspect; examinés au microscope, ils présentent tous deux des lames rectangulaires dont la ressemblance est frappante. J'ai fait dissoudre sensiblement la même quantité de chaque corps dans la même quantité d'éther, et j'ai exposé les deux solutions à une évaporation lente, dans les mêmes circonstances. J'ai ainsi obtenu des cristaux assez gros pour être mesurés, et qui n'offrent pas la plus légère différence.

Ce sont des prismes droits, à base rectangulaire, dont les quatre arêtes verticales sont tronquées et donnent ainsi un prisme à six faces dont les angles sont de 120° . Les bases sont remplacées par un biseau à facettes striées qu'on ne peut mesurer. Deux faces verticales sont recouvertes de stries parallèles aux quatre côtés du rectangle. Les cristaux ont la consistance du talc, et se clivent

(1) *Comptes rendus des trav. de chimie*, 1846, p. 102.

avec facilité parallèlement aux faces verticales striées; le clivage est nacré.

Je le répète, les cristaux de chloracétamide et de chlocarbéthamide présentent si bien la même forme, les mêmes accidents, les mêmes stries, le même clivage, qu'on ne saurait les distinguer; et si à ces caractères on joint encore ceux indiqués par M. Malaguti, comme nous le verrons tout à l'heure, on ne saurait douter un instant de *l'identité de la chloracétamide et de la chlocarbéthamide*.

Voilà donc un point capital éclairci, et qui va simplifier considérablement l'interprétation des métamorphoses observées par M. Malaguti avec les éthers chlorocarbonique et chlorosuccinique. Avant de les discuter, je veux indiquer pourquoi les formules de ce chimiste sont inconciliables avec mes équivalents, et comment j'ai été amené à douter de leur exactitude.

Composition des éthers perchlorés. — Les chimistes qui professent les idées dualistiques n'écrivent pas d'une manière régulière la composition des éthers: ils représentent les uns par quatre volumes, les autres par deux volumes de vapeur, sans qu'aucune règle ne les guide à cet égard. Une semblable anomalie se présente, par exemple, dans la notation de l'éther carbonique et de l'éther oxalique, qu'on exprime généralement par deux volumes, tandis que la composition de l'éther acétique et de l'éther formique est notée avec quatre volumes. M. Malaguti a suivi lui-même cette annotation.

Dans ma notation, tous les éthers sont exprimés par *le même nombre* de volumes; on arrive ainsi à une relation très-remarquable entre la composition des éthers à acides monobasiques et celle des éthers à acides bibasiques. En effet, sous le même volume, l'éther d'un acide bibasique se trouve être le résultat de l'action de *deux* équivalents d'alcool, tandis qu'il n'intervient qu'un seul équivalent dans la formation de l'éther d'un acide monobasique. L'alcool renferme $C^2H^6O = 2$ volumes; 2 volumes d'éther d'un acide monobasique renferment donc les éléments d'un acide monobasique plus C^2 , et 2 volumes de l'éther d'un acide bibasique contiennent les éléments d'un acide bibasique, plus deux fois C^2 .

D'après cela, volumes égaux

Produits par des ac. monobasiq.	{	d'Éther formique cont. $C^3H^6O^2$, c'est-à-dire	{	C^2 pour les éléments formiq.
		— acétique — $C^4H^8O^2$, —		C^2 pour les éléments acétiq.
		— benzoïque — $C^9H^{10}O^2$, —		C^7 pour les éléments benzoïq.
Produits par des acides bibasiq.	{	— carboniq. — $C^5H^{10}O^3$, —	{	C^2 pour les éléments carbon.
		— oxalique — $C^6H^{10}O^4$, —		C^2 — — alcool.
		— succiniqu. — $C^8H^{14}O^3$, —		C^2 — — alcool.

Les éthers perchlorés se notent évidemment d'après le même principe, en remplaçant partout, dans les formules précédentes, l'hydrogène par son équivalent de chlore.

Dans les métamorphoses, le carbone des éthers se scinde toujours dans le sens indiqué par le tableau précédent. Tous les faits aujourd'hui connus sont d'accord à cet égard; les métamorphoses des éthers chloroformique, chloracétique, chloroxalique en sont une nouvelle preuve, et c'est précisément parce que je voyais ces éthers si bien rentrer dans la loi commune, que je me pris à douter de l'exactitude des formules attribuées par M. Malaguti à la chlorobéthamide et aux dérivés de l'éther chlorosuccinique.

Quand on considère, en effet, les métamorphoses que la chaleur, la potasse et l'ammoniaque font subir aux éthers perchlorés des acides formique, acétique et oxalique, on constate les dédoublements suivants :

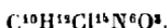
	Chaleur (1).	Potasse.	Ammoniaque.
Pour l'éther chloroformiq. . . C^3 —	{ C^2 aldéh. chloré. C^2 phosgène. . .	C^2 chloracétate. C^2 chloronate. . .	C^2 chloracétamide. C^2 carbonate.
Pour l'éther chloracétique. . . C^4 —	{ C^2 aldéh. chloré. C^2 aldéh. chloré.	C^2 chloracétate. C^2 chloracétate.	C^2 chloracétamide. C^2 chloracétamide.
Pour l'éther chloroxalique. . . C^6 —	{ C^2 aldéh. chloré. C^2 aldéh. chloré. C^2 phosg. et ox. de carbone. . .	C^2 chloracétate. C^2 chloracétate. C^2 oxalate. . . .	C^2 chloracétamide. C^2 chloracétamide. C^2 chloroxaméthane.

Aucun de ces éthers ne donnant, par l'ammoniaque, une

(1) L'action de la chaleur sur l'éther chloroformique n'a pas encore été observée.

syndesmide (1), je devais trouver extraordinaire la formation de la chlocarbéthamide C^{10} par l'éther chlorocarbonique C^5 et par l'éther chlorosuccinique C^8 , d'autant plus que, selon M. Malaguti, cette chlocarbéthamide est, pour ces éthers, ce que la chloracétamide est pour les autres éthers perchlorés.

M. Malaguti assigne à la chlocarbéthamide la formule



Cette formule est irréductible, et par conséquent inconciliable avec mes équivalents, d'après ce que je viens d'exposer.

Il en est de même du chlocarbéthamate d'ammoniaque :



qui devient un sel *quadriammoniacal*, ce qui est aussi sans exemple.

L'action de la potasse sur l'éther chlorosuccinique prend aussi une forme bien compliquée avec la formule $C^6H^4Cl^6O^3$ que M. Malaguti assigne à l'acide chlorosuccinique ; cette formule ne laisserait plus que C^2 pour les autres produits formés simultanément (l'éther chlorosuccinique étant C^8), et il est impossible d'en tirer une équation, dans les limites exigées par mes équivalents.

Quant à l'acide chlorazosuccinique, la formule de M. Malaguti $C^6H^2Cl^6N^2O^3$ n'est pas non plus réductible, puisqu'elle donnerait une somme impaire d'hydrogène, de chlore et d'azote. Enfin, changer la formule de ce produit, c'est aussi modifier celle de la chlorosuccilamide, son dérivé.

Examinons maintenant les différentes corrections que je propose.

Chlocarbéthamide et chloracétamide. — J'ai dit tout à l'heure que mes observations cristallographiques démontrent l'identité de ces produits. Voici d'ailleurs comment M. Malaguti en décrit les propriétés :

(1) L'acétone $C^3H^6O = 2$ vol. est une syndesmide de l'acide acétique $C^2H^4O^2 = 2$ vol.; le stilbène $C^{14}H^{12} = 2$ vol. est une syndesmide de l'essence d'amandes amères $C^7H^6O = 2$ volumes. Les syndesmides sont donc des réunions de deux ou de plusieurs molécules en une seule.

Chloracétamide.

Chlocorbéthamide

Lames rectangulaires, transparentes, incolores;	Lames très-blanches;
Goût sucré;	Goût sucré;
Fusible à 135°;	Fusible à 138 ou 140°;
Très-peu soluble dans l'eau froide;	Peu soluble dans l'eau froide;
Très-soluble dans l'alcool et l'éther;	Extrêmement soluble dans l'alcool et l'éther;
Commence à brunir à 200° et bout à 238 ou 240°;	Brunit vers 220° et bout au delà de 260°;
Broyé avec de la chaux, ne dégage pas d'ammoniaque;	Broyé avec de la chaux, ne dégage pas d'ammoniaque;
Dégage de l'ammoniaque par l'ébullition avec la potasse;	Dégage de l'ammoniaque par l'ébullition avec la potasse;
Mise en digestion avec de l'ammoniaque, elle finit par se dissoudre;	Mise en digestion avec de l'ammoniaque, elle finit par se dissoudre,
La solution évaporée donne de beaux prismes de chloracétate d'ammoniaque.	La solution évaporée donne un sel d'ammoniaque cristallisable (chlocorbéthamate d'ammoniaque).

Quant aux résultats analytiques, ils diffèrent sans doute, surtout dans l'azote, et je ne puis m'expliquer les divergences.

<i>Analyses.</i>					Calcul pour la chloracétamide.
Chloracétamide.	Chlocorbéthamide.				
Carbone.	14,78	15,64 — 15,48	— 15,12 — 15,3		14,6
Hydrogène.	1,40	1,68 — 1,69	— 1,60 — 1,6		1,2
Chlore.	65,30	64,83 — 64,84	— 65,14 — 65,2		65,8
Azote.	8,30	10,80 — 11,19	— 10,5 — 10,5		8,5

Le carbone obtenu à l'analyse de la chlocorbéthamide est trop fort de 1 pour 100, l'hydrogène de 0,4 pour 100 et l'azote de 2 à 3 pour 100. Au reste, on remarquera constamment cet excès d'azote sur le calcul, comme si la même cause d'erreur avait constamment agi dans ce sens sur les résultats de l'analyse.

Puisque la chlocorbéthamide devient identique à la chloracétamide



il est évident que le *chlocorbéthamate d'ammoniaque* n'est autre chose que du chloracétate.

Voici les résultats de M. Malaguti :

	Analyse du chlocorbéthamate d'ammoniaque.	Formule du chloracétate d'ammoniaque.
Carbone.	13,5	13,2
Hydrogène.	2,9	2,2
Chlore.	56,8	59,3
Azote.	9,7	7,6

M. Malaguti a obtenu 8,5 pour 100 d'ammoniaque en précipitant le chlocorbéthamate par le bichlorure de platine ; la

formule du chloracétate d'ammoniaque exige 9,0 pour 100 d'ammoniaque.

Acide chlorosuccique. — M. Malaguti considère ce corps comme renfermant $C^6H^4Cl^2O^3$; il dit avoir analysé ce produit *fondus*. Il me paraît probable que cette analyse a été faite sur un mélange d'acide chlorosuccique et de chlorosuccide, résultant de l'action de la chaleur. Je crois, en effet, que l'acide chlorosuccique renferme $C^3H^3Cl^3O^2$, et le chlorosuccide C^3HCl^3O , c'est-à-dire les éléments de l'acide chlorosuccique moins H^2O .

Acide chlorosuccique :

	<i>Analyses.</i>		Ac. chlorosuccique.	Chlorosuccide.
			$C^3H^3Cl^3O^2$	C^3HCl^3O
Carbone.	21,20	— 21,42	20,1	22,3
Hydrogène.	1,25	— 1,28	1,6	0,6
Chlore.	63,0	— —	60,3	67,0

On voit que les résultats de M. Malaguti tiennent à peu près le milieu entre la composition de l'acide chlorosuccique et celle du chlorosuccide.

Chlorosuccate d'argent.

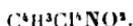
	Analyse.	Ma formule $C^3H^2AgCl^3O^2$.
Carbone.	12,6	12,5
Hydrogène.	0,6	0,7
Argent.	39,1	37,8

Ici l'accord est satisfaisant ; l'argent (déterminé à l'état de chlorure) est seulement un peu trop fort.

Je considère donc l'acide chlorosuccique comme un homologue de l'acide chloracétique ; il représente, selon moi, l'*acide métacétique trichloré*. Le chlorosuccide est à ce dernier ce que l'oxyde de carbone est à l'acide formique.

Acide chlorazosuccique et chlorosuccilamide. — J'éprouve un grand embarras pour ces deux corps, n'ayant pas assez de documents pour en vérifier les formules. Celles de M. Malaguti ne vont pas avec mes équivalents, et les rapports que ceux-ci exigent, s'éloignent, surtout pour l'azote, des résultats obtenus par ce chimiste.

L'acide chlorazosuccique est évidemment un acide amidé ; M. Malaguti le représente par $C^6Cl^5H^2N^2O^2$; je crois plus exacts les rapports

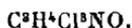


Voici le calcul et l'analyse :

	Analyse.	Ma formule.
Carbone.	20,6	20,0
Hydrogène.	0,8	1,2
Chlore.	61,0	59,9
Azote.	8,0	5,8

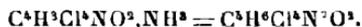
Je m'explique les divergences, entre le calcul et l'analyse, en supposant la formation, pendant la dessiccation, d'une certaine quantité d'imide (l'acide amidé moins H²O), formation qui a pu augmenter le carbone, le chlore et l'azote, en diminuant l'hydrogène et l'oxygène..

Si ma formule de l'acide chlorazosuccique est exacte, celle de la chlorosuccilamide devient nécessairement



c'est-à-dire l'homologue métacétique de la chloracétamide. En effet, la chlorosuccilamide se produit, selon M. Malaguti, en même temps que du sel ammoniac, quand on chauffe la solution du chlorazosuccate d'ammoniaque; cette métamorphose est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Or, avec ma formule, le chlorazosuccate d'ammoniaque est :



Or,



Mais ici, encore, il y a une différence notable entre les résultats de M. Malaguti et ma formule.

	Analyse.	Ma formule.
Carbone.	20,0 — 20,14	20,2
Hydrogène.	1,7 — 1,7	2,2
Chlore.	59,2 — 59,3	60,6
Azote.	11,5 — 11,9	8,0

Métamorphoses des éthers perchlorés. — Je vais démontrer maintenant qu'avec les corrections que je propose, les métamorphoses des éthers perchlorés s'expliquent de la manière la plus simple, et suivent une loi de symétrie très-remarquable. Une observation d'abord. J'ai dit plus haut que les éthers se scindent en se métamorphosant, dans le sens du carbone appartenant aux éléments de l'acide et aux éléments de l'alcool.

Ainsi, par exemple, dans l'éther oxalique, qui renferme C^2 , le carbone est groupé sous trois formes :

$$C^2 = \begin{cases} C^2 \text{ pour les éléments oxaliques.} \\ C^2 \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ éq. d'alcool.} \\ C^2 \text{ pour le 2}^{\text{e}} \text{ éq. d'alcool.} \end{cases}$$

L'éther oxalique donnera donc, comme métamorphose finale : $C^2 + C^2 + C^2$. Mais des métamorphoses *intermédiaires* peuvent aussi se présenter ; telle est la formation de l'oxaméthane C^4 , où se trouvent encore les éléments appartenant à 4 éq. d'alcool ; ainsi, par exemple, dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, le carbone de cet éther se dédouble de la manière suivante :

$$C^4 = \begin{cases} C^2 \text{ pour les éléments oxaliques.} \\ C^2 \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ éq. d'alcool.} \\ C^2 \text{ pour le 2}^{\text{e}} \text{ éq. d'alcool.} \end{cases} = \begin{cases} C^4 \text{ dans l'oxaméthane.} \\ C^2 \text{ se sépare sous forme} \\ \text{d'alcool.} \end{cases}$$

L'oxaméthane C^4 renferme donc à son tour $C^2 + C^2$, et peut par une métamorphose finale se scinder dans ce sens.

Enfin une autre espèce de métamorphose est à distinguer des deux précédentes : ce sont les métamorphoses *secondaires*. L'acide oxalique C^2 , comme on sait, se scinde aisément en $C + C$ (oxyde de carbone et acide carbonique) ; l'acide chloracétique C^2 se scinde aussi en $C + C$ (acide carbonique et formique) ; il faut donc bien distinguer ces métamorphoses secondaires qui s'établissent souvent quand les réactions sont bien énergiques, ou que les produits ne présentent pas de stabilité dans les circonstances où l'on opère.

Passons maintenant aux métamorphoses des éthers perchlorés.

Action de la chaleur.

	Métamorphoses inter- médiaires.		Métamorphoses finales.	Métamor. secondaires.
Éther chloroformiq. $C^2Cl^6O^2 \rightleftharpoons$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C \text{ — formiq.} \end{array} \right\}$	—	$\left. \begin{array}{l} C^2Cl^6O. \text{ aldéhyd.} \\ \text{chloré.} \\ C Cl^2O. \text{ phosg.} \end{array} \right\}$	—
Éther perchloracétiq. $C^2Cl^8O^2 \rightleftharpoons$		$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C^2 \text{ — acétiq.} \end{array} \right\}$		—
Éther chlorocarbon. $C^2Cl^4O^2 \rightleftharpoons$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C^2 \text{ — alcool.} \\ C \text{ — carbon.} \end{array} \right\}$		—	$\left. \begin{array}{l} C^2Cl^6O. \text{ aldéhyd.} \\ \text{chloré.} \\ C^2Cl^6. \text{ perchlor.} \\ \text{de carbon.} \\ C O^2. \text{ gaz car-} \\ \text{boniq.} \end{array} \right\}$

	Métamorphoses inter- médiaires.	Métamorphoses finales.	Métamor. secondaires.
Ether chloroxalique. $C^6Cl^{10}O^4$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C^2 \text{ — alcool.} \\ C^2 \text{ — oxaliqu.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} C^2Cl^{10}O \text{ . aldéh.} \\ C^2Cl^{10}O \text{ . aldéh.} \\ C^2Cl^{10}O^2 \text{ , se dé-} \\ \text{compose en} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} CCl^{10}O \text{ . phos-} \\ \text{gène.} \\ CO \text{ . oxyde de} \\ \text{carbon.} \end{array} \right\}$
Ether chlorosuc. (1). $C^8HCl^{13}O^4$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C^2 \text{ — alcool.} \\ C^3 \text{ — succin.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} C^2Cl^{10}O \text{ . aldéhyd.} \\ C^2Cl^8 \text{ . perchlor.} \\ C^6Cl^{13}HO^3 \text{ , se dé-} \\ \text{compose en} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} CO^2 \text{ . gaz car-} \\ \text{boniq.} \\ C^8Cl^{13}HO \text{ .} \\ \text{chlorosuc.} \end{array} \right\}$

Action de la potasse aqueuse.

	Métamorphoses inter- médiaires.	Métamorphoses finales.	Métamor. secondaires.
Ether chloroformiq. $C^3Cl^6O^2 + 2H^2O \rightleftharpoons$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C \text{ — formiq.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} C^2HCl^3O^2 \text{ . acide} \\ \text{chloracétiq.} \\ HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \\ C HClO^2 \text{ . acide} \\ \text{chloroformiq. se} \\ \text{décompose en} \\ HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} CO^2 \text{ . gaz car-} \\ \text{boniq. et} \\ HCl \text{ .} \end{array} \right\}$
Ether perchloracétiq. $C^2Cl^8O^2 + 2H^2O \rightleftharpoons$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C^2 \text{ — acétiq.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} C^2HCl^5O^2 \text{ . acide} \\ \text{chloracétiq.} \\ HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \\ C^2HCl^3O^2 \text{ . acide} \\ \text{chloracétiq.} \\ HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \end{array} \right\}$	—
Ether chlorocarbon. $C^8Cl^{10}O^3 + 4H^2O \rightleftharpoons$	$\left. \begin{array}{l} C^2 \text{ élém. alcool.} \\ C^2 \text{ — alcool.} \\ C \text{ — carbon.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} C^2HCl^3O^2 \text{ . acide} \\ \text{chloracétiq.} \\ HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \\ C^2HCl^3O^2 \text{ . acide} \\ \text{chloracétiq.} \\ HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \\ C H^2 O^3 \text{ . acide} \\ \text{carboniq.} \\ 2HCl \text{ . acide} \\ \text{hydrochl.} \end{array} \right\}$	—

(1) Les métamorphoses de l'éther chlorosuccinique deviendraient inexplicables si cet éther ne renfermait pas d'hydrogène. La formule de M. Cahours me paraît donc aujourd'hui parfaitement établie.

	Métamorphoses inter- médiaires.		Métamorphoses finales.	Métamor. secondaires.		
Ether chloroxallique. $C^2Cl^{10}O^4 + 4H^2O \rightleftharpoons$	} C^2 elem. alcool.	—	} $C^2HCl^{10}O^2$. acide chloracétiq. HCl. acide hydrochl.	—		
					} C^2 — alcool.	} $C^2HCl^{10}O^2$. acide chloracétiq. HCl. acide hydrochl.
Ether chlorosuccin. $C^2HCl^{10}O^4 + 4H^2O \rightleftharpoons$	} C^2 elem. alcool.	—	} $C^2HCl^{10}O^2$. acide chloracétiq. HCl. acide hydrochl.	—		
					} C^2 — alcool.	} $C^2HCl^{10}O^2$. acide chloracétiq. HCl. acide hydrochl.

Action de l'ammoniaque.

	Métamorphoses inter- médiaires		Métamorphoses finales.	Métamor. secondaires.		
Ether chloroformiq. $C^2Cl^{10}O^2 + 2NH^3 \rightleftharpoons$	} C^2 elem. alcool.	—	} $C^2H^2Cl^{10}NO$. chloracétamide. H Cl. acide hydrochl.	—		
					} C — formiq.	} C $H^2Cl^{10}NO$, se décompose avec H^2O en H Cl. acide hydrochl.
Ether perchloracétiq. $C^2Cl^{10}O^2 + 2NH^3 \rightleftharpoons$	} C^2 elem. alcool.	—	} $C^2H^2Cl^{10}NO$. chloracétamide. H Cl. acide hydrochl.	—		
					} C^2 — acétiq.	} $C^2H^2Cl^{10}NO$. chloracétamide. H Cl. acide hydrochl.
Ether chlorocarbon. $C^2Cl^{10}O^2 + 4NH^3 \rightleftharpoons$	} C^2 elem. alcool.	—	} $C^2H^2Cl^{10}NO$. chloracétamide. H Cl. acide hydrochl.	—		
					} C^2 — alcool.	} $C^2H^2Cl^{10}NO$. chloracétamide. H Cl. acide hydrochl.

		Métamorphoses inter- médiaires.	Métamorphoses finies.	Métamor. secondaires.	
Éther chloroxalique. $C^6Cl^{10}O^4 + 2NH^3 =$	C^2 élém. alcool.	$C^2H^2Cl^3NO$. chlo- racétamide. H Cl. acide hydrochl.	—	—	
	C^2 — alcool.	$C^2H^2Cl^3NO^2$. chlo- roxaméthane, donnant avec $2NH^3$ H Cl. acide hydrochl.	$C^2H^2Cl^3NO$. chlo- racétamide. H Cl. acide hydrochl.	—	
	C^2 — oxaliqu.			$C^2H^4N^2O^2$. oxam. H Cl. acide hydrochl.	—
Éther chloroxalique. $C^6Cl^{10}O^4 + 4NH^3 =$	C^2 élém. alcool.	—	$C^2H^2Cl^3NO$. chlo- racétamide. H Cl. acide hydrochl.	donnent du carbonate et du formiate.	
	C^2 — alcool.	—			$C^2H^2Cl^3NO$. chlo- racétamide. H Cl. acide hydrochl.
	C^2 — oxaliqu.	—			$C^2H^4N^2O^2$. oxam. 2HCl. acide hydrochl.
Éther chlorosuccin. $C^9HCl^{13}O^4 + 4NH^3 =$	C^2 élém. alcool.	—	$C^2H^2Cl^3NO$. chlo- racétamide. H Cl. acide hydrochl.	CO^2 . gaz car- boniq. $C^8H^6Cl^3NO$. chlorosuc. et set aur.	
	C^2 — alcool.	—	$C^2H^2Cl^3NO$. chlo- racétamide. H Cl. acide hydrochl.		
	C^4 — succin.	—	$C^4H^6Cl^4N^2O^2$. chlorazosuc d'am., se décompose avec l'eau. H Cl. acide hydrochl.		

Je livre ce tableau aux méditations des chimistes ; la parfaite symétrie des réactions est frappante, et semble garantir l'exactitude des formules par lesquelles je propose de remplacer celles de M. Malaguti.

Peut-être les observations précédentes paraîtront-elles assez dignes à ce chimiste distingué pour le décider à reprendre quelques-unes des analyses que je conteste ; il y va, pour moi, de l'honneur des idées que j'ai avancées en chimie organique. Bien des chimistes les ont qualifiées d'absurdes ; depuis quelque temps, il est vrai, on commence à baisser le ton, et l'on se borne à dire qu'elles n'apprennent rien, que mes équivalents sont inutiles (1). Je demanderai alors à ces chimistes, pourquoi les formules de M. Malaguti vont avec les théories qu'ils admettent, et pourquoi elles sont incompatibles avec les miennes ?

(1) Voir la note dans le journal de Liebig, 1847, décembre.

**MALAGUTI, GERHARDT. — Sur les métamorphoses
des éthers perchlorés.**

L'annonce que j'ai faite à l'Académie des sciences (1) de l'identité de la chloracétamide et de la chlocarbéthamide, a été suivie d'une réponse (2) de M. Malaguti dont voici le texte :

« L'observation faite par M. Gerhardt sur l'identité de la chloracétamide et de la chlocarbéthamide est très-exacte en tant que cette dernière substance est préparée par l'ammoniaque liquide : il n'en est plus de même, si elle est préparée par l'ammoniaque gazeuse, C'est par ce dernier procédé que j'ai obtenu les échantillons dont les analyses sont consignées dans mon travail sur les éthers perchlorés (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XVI, page 5), ainsi qu'il est facile de s'en assurer par la lecture du travail même.

« La concordance de ces analyses ne me laisse pas le moindre doute : d'ailleurs le point de fusion de la chlocarbéthamide préparée par voie sèche n'est pas précisément le même que celui de la chloracétamide ; l'aspect et les propriétés des deux sels ammoniacaux dans lesquels ces deux acides se transforment, ne peuvent être confondus. Le chlorocarbéthamate est constamment en paillettes grasses au toucher, tandis que le chloracétate est en beaux prismes.

« Si l'on songe que, d'après toutes ces analyses, on peut introduire un équivalent d'oxygène de plus dans l'ancienne formule de la chlocarbéthamide (3), il devient facile de concilier l'observation de M. Gerhardt avec mes expériences. Voici la moyenne de mes analyses :

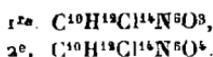
Carbone.	15,48
Hydrogène.	1,64
Chlore.	65
Azote.	10,15

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVII, p. 116.

(2) *Ibid.*, p. 188.

(3) Ainsi que je l'ai fait observer moi-même, voy. ces *Comptes rendus*, 1846, p. 103.

» Cette composition s'accorde également bien avec les deux formules suivantes :

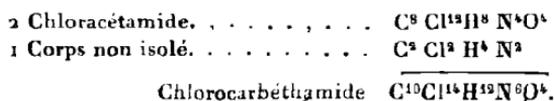


» Le calcul donne :

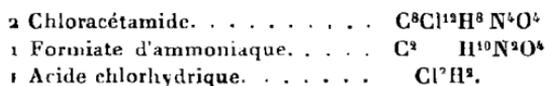
	Pour la 1 ^{re} .	Pour la 2 ^e .
Carbone.	15,41	15,79
Hydrogène	1,65	1,54
Chlore.	64,97	64
Azote.	10,82	10,80

« Mais la formule à quatre équivalents d'oxygène représente deux molécules de chloracétamide, plus un corps qui ne saurait pas probablement se former en présence de l'eau.

» Par le gaz ammoniac sec, l'éther carbonique perchloré donnerait :



» Par l'ammoniaque liquide, le même éther donnerait, avec le concours de quatre molécules d'eau :



» Effectivement, il est dit dans mon mémoire ci-dessus cité que, parmi les produits de l'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther carbonique perchloré, il y a du formiate d'ammoniaque.

« Il est certain que M. Gerhardt n'a pu examiner que le produit de l'ammoniaque liquide, attendu que c'est par ce procédé que l'on a préparé les échantillons distribués à plusieurs chimistes. On en conçoit aisément le motif, lorsqu'on se souvient que pour obtenir à peine quelques grammes de chlorocarbéthamide par voie sèche, il faut au moins sacrifier 150 grammes d'éther carbonique perchloré. Par la voie humide, au contraire, le produit est plus facile à purifier, et l'on en obtient en bien plus grande quantité.

» L'action de l'ammoniaque sur l'éther carbonique perchloré paraissant varier selon l'état de l'ammoniaque même, j'ai pensé

qu'il pouvait en être ainsi pour d'autres éthers. Il m'a été facile de constater, en effet, que la chloroxéthamide préparée par voie humide n'est autre chose que de la chloracétamide.

» Grâce à l'observation de M. Gerhardt, il paraît donc établie, si tous les éthers perchlorés connus donnent directement de la chloracétamide par l'ammoniaque liquide, quelques-uns d'entre eux donnent, par l'ammoniaque gazeuse, de la chloracétamide combinée à des corps qui, d'après toute probabilité, ne pourraient pas se former en présence de l'eau. »

Après la lecture de cette note, je me décidai à sacrifier deux beaux échantillons d'éther chlorosuccinique et d'éther chlorocarbonique que je devais à l'obligeance de M. Malaguti, pour vérifier moi-même l'action de l'ammoniaque sèche. J'avais un gramme à peine d'éther chlorosuccinique et environ un demi-gramme d'éther chlorocarbonique, mais cela pouvait suffire à des déterminations cristallographiques, si j'étais assez heureux pour mener à bonne fin les deux préparations. Voici le récit de mes expériences.

Éther chlorosuccinique. — Cet éther fut réduit en poudre fine, placé dans un petit ballon, et exposé à l'action du gaz ammoniac, desséché par de la potasse solide. La réaction s'établit en peu d'instants avec dégagement de beaucoup de chaleur; quand elle parut terminée, on sortit la matière agglomérée, pour la réduire de nouveau en poudre, et on l'exposa une seconde fois à l'action du gaz. Le produit était à peine coloré en jaune. On le traita par l'éther bouillant, qui laissa une quantité considérable d'*hydrochlorate d'ammoniaque*; la solution éthérée fut évaporée à siccité et reprise par l'eau froide. Celle-ci se chargea d'un sel ammoniacal et laissa intactes des paillettes incolores d'un aspect gras. Celles-ci ayant été séchées, furent dissoutes dans l'éther, et mises à cristalliser dans un tube étroit.

J'obtins ainsi, et du premier coup, des cristaux parfaitement nets, entièrement incolores, assez gros et mesurables, ayant la forme et tous les caractères que j'ai indiqués dans ma dernière note pour la *chloracétamide*. Mêmes stries, même clivage, mêmes angles; il n'y avait pas la plus légère différence.

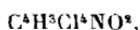
La solution aqueuse se troubla par l'acide nitrique et déposa de petits prismes entièrement blancs qui me parurent tout à fait

homogènes au microscope. C'était évidemment l'acide chlorazosuccique de M. Malaguti. Après les avoir lavés à l'eau froide, on les satura exactement par de l'ammoniaque, et on précipita par le nitrate d'argent; le précipité blanc, amorphe d'abord, devint cristallin au bout de quelques instants. Il fut à son tour examiné au microscope : il était parfaitement homogène. On le lava à l'eau froide et on le sécha dans l'étuve à 100°.

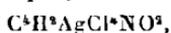
179 milligrammes de ce sel d'argent, pesés sur une balance accusant le quart de milligramme, furent transformés en chlorure par la calcination (sans qu'on changeât de vase); on obtint 72 milligram. de chlorure fondu, c'est-à-dire 30,2 p. 100 d'argent.

Or la formule attribuée par M. Malaguti à l'acide chlorazosuccique exigerait 38,2 p. 100 d'argent ou 92 milligrammes de chlorure; elle est donc inadmissible, car je n'ai pas pu me tromper de 20 milligrammes avec une balance aussi délicate, sans filtre et sans changer de capsule.

Cette détermination ne suffit pas, sans doute, à établir la vraie formule de l'acide chlorazosuccique, mais en consultant les autres déterminations de M. Malaguti, on arriverait à la formule

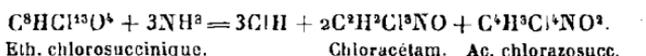


pour l'acide chlorazosuccique, et conséquemment à



pour le sel d'argent. Cette formule exige 31 pour 100 d'argent, ou 74 milligrammes de chlorure au lieu de 72 que j'ai trouvés. Il me semble qu'il n'est guère possible de tomber plus juste.

Ma détermination s'accorde donc avec la formule proposée dans ma dernière note. Remarquez qu'il ne se forme que trois produits dans l'action de l'ammoniaque sèche : hydrochlorate d'ammoniaque, chloracétamide et chlorazosuccate d'ammoniaque. On a donc :



Eth. chlorosuccinique.

Chloracétam. Ac. chlorazosucc.

Une autre circonstance donne de la vraisemblance à cette formule de l'acide chlorazosuccique : c'est qu'en y ajoutant les éléments de l'eau et en retranchant ceux du sel ammoniac, on a les éléments d'un acide succinique trichloré :



Éther chlorocarbonique. — J'avais moins de cet éther que du précédent, mais je puis affirmer que la réaction est tout aussi nette. Il est probablement avantageux de travailler avec peu de matière à la fois, car, dans mon expérience, le produit ne s'est pas plus coloré que le précédent.

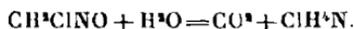
Ce produit, repris par l'éther bouillant, a donné par l'évaporation spontanée un résidu cristallisé, où l'on pouvait, à l'aide du microscope, aisément distinguer deux choses : des lames rectangulaires et de longues aiguilles. Traité par un peu d'eau chaude, ce mélange lui a cédé la plus grande partie des aiguilles, et la partie non dissoute, reprise par l'éther, a donné des cristaux identiques pour la forme et les accidents à ceux fournis par l'éther chlorosuccinique, c'est-à-dire à la *chloracétamide*. Je n'ai pas pu les avoir assez gros pour les mesurer, mais l'aspect en est si bien le même, les stries parallèles aux côtés du rectangle y sont si bien marquées, que je ne saurais douter de leur identité avec la chloracétamide. Je ferai toutefois remarquer que l'eau chaude n'en avait pas séparé toutes les aiguilles, et c'est sans doute à ce mélange qu'il faut attribuer les différences que présentent les analyses de M. Malaguti sur les nombres exigés par la composition de la chloracétamide.

Quelle est la nature de ces aiguilles ? Je l'ignore, mais c'est probablement le sel ammoniacal d'un acide amidé qui serait à l'éther chlorocarbonique ce que l'acide chlorazosuccinique est à l'éther chlorosuccinique. Si l'on ajoute de l'acide nitrique à la solution aqueuse, il ne se produit pas d'effervescence.

En appliquant à la réaction l'équation donnée plus haut pour l'éther chlorosuccinique, on trouverait pour un semblable acide amidé, la formule



En s'assimilant les éléments de l'eau, cet acide pourrait se convertir en hydrochlorate d'ammoniaque et acide carbonique, car



Ce point reste donc encore à éclaircir. Quoi qu'il en soit, il me semble démontré par les observations précédentes :

1° Que la chlorocarbénamide est bien la chloracétamide, qu'elle

ait été obtenue par l'ammoniaque liquide ou par l'ammoniaque sèche.

2° Que l'acide chlorazosuccinique n'a pas la composition que lui attribue M. Malaguti.

3° Que les formules incompatibles avec mes équivalents, et que ce chimiste attribue aux dérivés de l'éther chlorocarbonique et de l'éther chlorosuccinique, ne sont pas exactes.

Les faits que je signale ne sauraient en rien atténuer le haut mérite du travail de M. Malaguti. Il faut songer qu'avant lui on ne savait absolument rien sur les métamorphoses des éthers perchlorés; c'était un sujet extrêmement difficile que personne avant lui n'avait osé aborder. Aujourd'hui qu'il nous a frayé la route en nous enseignant la manière d'isoler les produits de ces métamorphoses, la question est devenue facile et d'une grande simplicité.

E. FRANKLAND et H. KOLBE. — Action de la potasse sur l'éther cyanhydrique.

MM. Frankland et Kolbe (1) ont observé une réaction remarquable avec l'éther cyanhydrique et les alcalis.

Ils ont préparé cet éther, d'après le procédé de M. Pelouze, en distillant du sulfovinat de potasse avec du cyanure de K. Le liquide distillé était jaune; on le lava à l'eau, on le dessécha et on le rectifia dans un tube hermétiquement fermé. Le produit ainsi obtenu était limpide et d'une odeur forte, semblable à celle du cacodyle.

Il contenait : carbone, 65,19; hydrogène, 9,46. Ces résultats s'accordent parfaitement avec les rapports



Ce corps, contrairement à l'assertion de M. Pelouze, est assez soluble dans l'eau, mais il s'en sépare quand on la sature de sel marin.

MM. Frankland et Kolbe versèrent goutte à goutte cet éther dans une solution de potasse bouillante et moyennement con-

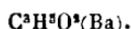
(1) *Philos. Magaz.*, octobre 1847, p. 266. — *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 313.

centrée, en cohobant le produit distillé tant qu'il présentait de l'odeur. Cette réaction était accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque assez considérable. Le résidu alcalin, distillé avec de l'acide sulfurique, donna un liquide acide qu'on saturait par les carbonates de Ag, de Ba et de Pb. Les auteurs s'étaient d'abord assurés de l'absence de l'acide formique dans le liquide acide.

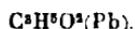
Le sel d'argent cristallisa en petites aiguilles. Il était peu soluble dans l'eau; la solution noircissait par l'ébullition. Les cristaux, séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, ont donné : carbone, 19,77; hydrogène, 2,89; oxyde d'argent, 64,28. Ces résultats s'accordent avec la composition du *métacétate d'argent*, dont la formule est $[C^8H^{10}O^3, Ag^2O]$ ou bien



Le sel de baryte était très-soluble dans l'eau; évaporé à siccité et séché à 100°, il a donné : carbone, 24,98; hydrogène, 3,79; baryte, 53,65, c'est à-dire la composition du *métacétate de baryte* $[C^8H^{10}O^3, Ba^2O]$, ou bien :



Le sel de plomb avait la saveur sucrée de l'acétate; il était incristallisable, et se dessécha en une masse amorphe. Il a donné 63,4 p. 100 d'oxyde de plomb, c'est-à-dire la quantité contenue dans le *métacétate de plomb* $[C^8H^{10}O^3, Ba^2O]$, ou bien



L'acide sulfurique étendu d'eau (1 p. d'acide pour 2 p. d'eau) décompose l'éther cyanhydrique d'une manière semblable. Le sel d'argent, préparé avec le produit acide de la distillation, a donné à MM. Frankland et Kolbe, 64,3 p. 100 d'oxyde d'argent, c'est-à-dire la quantité contenue dans le métacétate.

D'après cela, la métamorphose de l'éther cyanhydrique peut se représenter de la manière suivante :



L'éther cyanhydrique appartient donc à la classe des *nitryles*. C'est du métacétate d'ammoniaque moins 2 éq. d'eau (1).

(1) L'acide cyanhydrique est évidemment le nitryle formique; l'éther

**DUMAS, MALAGUTI ET LEBLANC. — Recherches
sur les amides.**

M. Dumas(1) a reconnu qu'en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur l'acétate d'ammoniaque cristallisé, on obtient, à la distillation, un produit bouillant à 77°, miscible à l'eau en toutes proportions. Purifié, par digestion, sur une solution saturée de chlorure de calcium, puis distillé sur le chlorure de calcium solide et sur la magnésie, il présente le point d'ébullition fixe énoncé ci-dessus.

L'analyse a donné des nombres qui s'accordent avec la formule de l'acétonitryle :



qui diffère de l'acétate d'ammoniaque par 2 éq. d'eau de moins. La densité de vapeur a donné le nombre $1,45 = 2$ volumes.

La potasse en dissolution, et à la température de l'ébullition, attaque ce corps, dégage de l'ammoniaque et régénère de l'acétate; l'acide chromique est sans action; l'acide nitrique n'est pas décomposé par la matière portée à l'ébullition. Le potassium agit vivement à froid et avec dégagement de chaleur; il se forme du cyanure de K, et il se dégage un gaz inflammable où l'analyse indique un mélange de carbure d'hydrogène et d'hydrogène libre.

La découverte de l'acétonitryle par l'acétate d'ammoniaque et l'anhydride phosphorique a conduit MM. Dumas, Malaguti et Leblanc (2) à l'étude de la déshydratation des sels ammoniacaux, envisagée d'une manière générale. Ces chimistes ont successivement examiné, sous ce rapport, le *butyrate* et le *valérate* d'ammoniaque. Ils ont constaté la production de corps analogues

cyanhydrique ou nitryle métacétique en est l'homologue. On obtiendrait peut-être, avec ce dernier, des combinaisons métalliques correspondant aux cyanures. Remarquez que l'acide cyanhydrique ne *sature* pas la potasse, comme les autres acides. Il y aurait à chercher le moyen de remplacer H dans l'éther cyanique par des métaux, sans déterminer sa transformation en métacétate. C. G.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XXV, p. 383.

(2) *Ibid.*, p. 442.

à l'acétonitryle. Ceux-ci agissent de la même manière sur le potassium, c'est-à-dire donnent naissance à du cyanure de potassium et à un mélange d'hydrogène et de carbure d'hydrogène, dont la condensation va en augmentant, à mesure qu'on s'éloigne de l'acide acétique; tous ces nitryles fixent de l'eau sous l'influence de la potasse, dégagent de l'ammoniaque et régénèrent l'acide du sel primitif.

Le *chloracétate* d'ammoniaque a fourni, par le même procédé, l'*acétonitryle trichloré*

C²Cl³N.

Celui-ci est liquide, d'une densité de 1,444, et bout à 81°. Il régénère par la potasse du chloracétate; le potassium l'attaque avec beaucoup d'énergie.

La *chloracétamide* fournit le même produit par l'anhydride phosphorique.

Les mêmes chimistes ont reconnu que l'acétonitryle est identique avec le *cyanhydrate de méthylène*. Dans la réaction qui fournit ce corps au moyen du cyanure de K, on obtient d'abord un produit souillé de cyanhydrate d'ammoniaque et de formiate d'ammoniaque, qui lui communiquent une odeur et une saveur insupportables; mais en faisant bouillir le produit tout d'abord sur du bioxyde de mercure, puis sur de l'acide phosphorique anhydre, on le ramène à posséder toutes les propriétés et même l'odeur du produit extrait de l'acétate d'ammoniaque.

L'*éther cyanhydrique* de M. Pelouze, traité par les alcalis, se comporte aussi comme un nitryle.

La *butyramide* et la *benzamide* ont fourni avec la plus grande facilité les mêmes produits que leurs sels ammoniacaux.

Un autre fait intéressant, annoncé par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc (1), c'est que, dans des tubes clos, et au-dessus de 100°, les éthers sur lesquels l'ammoniaque agit avec le plus de lenteur, sous la pression ordinaire, se convertissent en amides avec facilité. L'expérience a particulièrement réussi, avec l'éther benzoïque par exemple.

Dans une autre note (2), les mêmes chimistes annoncent que

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XXV, p. 734.

(2) *Ibid.*, p. 781.

l'acide qu'on obtient avec l'éther cyanhydrique est décidément l'acide métacétique (1), et que celui-ci est identique avec l'acide butyro-acétique de M. Nicklès (pseudo-acétique de M. Noellner). Ces deux acides ont, en effet, la même composition; ils ont la même odeur, la même apparence; ils cristallisent tous les deux, à la température ordinaire, en lames analogues à celles que l'acide acétique fournit. Ils se dissolvent dans l'eau en toutes proportions; mais ils surnagent les dissolutions d'acide phosphorique ou de chlorure de calcium, sous la forme d'une couche oléagineuse. Ils bouillent l'un et l'autre vers 140° C. Leurs sels se comportent de la même manière quand on les distille avec l'acide arsénieux; il se dégage alors des produits doués de l'odeur de l'alcarsine. Les sels d'argent formés par les deux acides sont identiques à la fois d'aspect et de composition. Les sels de baryte sont dans le même cas; M. de Laprovostaye, qui en a déterminé la forme, l'a trouvée identique (2).

Ayant préparé l'éther cyanhydrique sur une grande échelle, MM. D., M. et L. ont pu obtenir l'acide métacétique en quantité suffisante pour en faire une étude suivie, pour l'analyser ainsi que ses combinaisons; enfin, pour constater sa propriété de régénérer l'éther cyanhydrique de l'alcool, lorsqu'on traite le métacétate d'ammoniaque, ou son amide, par l'acide phosphorique anhydre.

(1) Voyez aussi le mémoire de MM. Frankland et Kolbe.

(2) Dans cette même note, on lit ce passage évidemment rédigé par M. Dumas.

« Lorsque l'un de nous indiquait, il y a cinq ans, l'existence d'un groupe d'acides doués de la formule générale



• il ne pouvait citer encore que huit acides qui fussent susceptibles d'être rapportés avec certitude à cette formule générale, savoir : les acides formique, acétique, valérienne, œnanthylrique, laurique, myristique, éthylrique et margarique.

• Pour ramener à cette formule générale les acides butyrique, caproïque et caprique, il avait fallu supposer une légère incorrection dans l'interprétation des analyses, si exactes d'ailleurs, de M. Chevreul. De nouvelles recherches sur ces trois acides sont venues confirmer cette présomption de la manière la plus complète.

• Tout cela est très-vrai; seulement, M. Dumas oublie de rappeler à

MM. D., M. et L. ont constaté, en outre, que l'éther métacétique de l'alcool se transforme rapidement, au contact de l'ammoniaque liquide, en un produit nouveau, la *métacétamide*, homologue de la butyramide. Cette nouvelle amide donne aisément, par l'anhydride phosphorique, le métacétonitryle, l'éther cyanhydrique de l'alcool.

Ils ont, de même, préparé l'*acétamide*. Ce corps, à l'état de pureté, a une saveur fraîche et légèrement sucrée. Il est solide, blanc, déliquescent, cristallin, fusible à 78°, et bout à 221°. Il se prend par la fusion en cristaux d'une grande beauté. Son analyse correspond exactement à la formule



exprimant 2 volumes de vapeur. Traitée par l'anhydride phosphorique, l'acétamide donne en abondance et avec facilité le cyanhydrate de méthylène. Par le potassium, elle donne du cyanure, de l'hydrogène libre, un hydrocarbure gazeux et de la potasse.

• La *butyramide*, comme nous l'avons déjà dit, se prête très-bien à la réaction de l'anhydride phosphorique. La substance qui prend naissance renferme



== 2 volumes de vapeur et représente le *butyronitryle*. C'est un

qui revient l'honneur de cette présomption et de ces corrections. Dans le mémoire (*Ann. de chim. et de phys.*, 1843, t. IX, p. 71), où ce chimiste, il y a cinq ans, donne la liste des acides gras, il ne manque pas d'ajouter :

« Il est à remarquer, d'ailleurs, que ces transitions d'un acide à l'autre se font en enlevant C^1 , c'est-à-dire l'équivalent de carbone tel que le donne la chaleur spécifique de ce corps et tel que l'a admis récemment M. Gerhardt; et en enlevant H^1 , c'est-à-dire l'équivalent d'hydrogène tel que M. Gerhardt l'admet aussi. C'est là, sans nul doute, un motif sérieux à faire valoir, pour donner à ces équivalents la préférence sur ceux qu'on a admis jusqu'ici. »

Et plus loin :

« Ainsi, tous les acides gras peuvent dériver d'un carbure d'hydrogène, comme l'avait vu M. Laurent. On passe de l'un à l'autre dans le plus grand nombre des cas, en éliminant C^1H^1 , c'est-à-dire l'équivalent réel de carbone et l'équivalent réel d'hydrogène. » C. G.

liquide huileux à odeur agréable, aromatique, rappelant un peu celle de l'essence d'amandes amères. Sa densité est 0,795 à 12°,5. Il bout à 118°,5. Traité par le potassium, il donne du cyanure de potassium, de l'hydrogène et un carbure d'hydrogène nouveau.

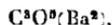
La *valéramide* s'obtient dans les mêmes conditions de préparation que la *butyramide*. Par l'anhydride phosphorique, elle donne le *valéronitryle* de M. Schlieper. Traitée par le potassium, elle donne du cyanure, ainsi qu'un hydrocarbure et du gaz hydrogène.

La *benzamide* et la *cuminamide* ne donnent pas de cyanure par le potassium, à la température de leur fusion.

L. SVANBERG ET KOLMODIN. — Sur les mésoxalates de baryte et de chaux.

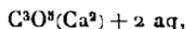
Ces chimistes (1) ont analysé le mésoxalate de Ba et celui de Ca.

Le sel de baryte renferme $[Ba^2O, C^3O^4]$, ou



et cristallise en feuillets qui sont anhydres à 90°. Il commence à se décomposer à 100°, mais la décomposition n'est pas complète. L'analyse de MM. Wochler et Liebig avait donc été faite sur un sel hydraté.

Le sel de chaux est bien plus soluble que le précédent et se prend en tables minces. Il contient $[Ca^2O, C^3O^4, 2H^2O]$, ou



retient les 2 aq à 90°, et en perd un à 140°. Au-dessus de cette température le sel commence à se décomposer et s'agglomère.

RIECKHER. — sur quelques éthers amyliques.

M. Rieckher a publié des recherches sur quelques éthers amyliques (2).

(1) *Oefversigt af K. Vet. Ak. Förhandl.*, t. IV, p. 113. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 308.

(2) *Jahrb. f. pract. Pharm.*, t. XIV, p. 1. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 336.

Éther hydramylique. — M. Balard avait en vain essayé d'obtenir ce corps en traitant l'huile de pomme de terre par différents acides.

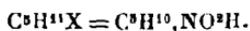
Lorsqu'on mélange l'huile de pommes de terre avec de l'acide sulfurique, il se sépare immédiatement en petite quantité une substance qu'on enlève ; si l'on chauffe un peu au-dessus de 100°, il se développe du gaz sulfureux et l'on finit par avoir un résidu entièrement noir. Le produit distillé, agité avec du bichromate de K pour enlever l'acide sulfureux et desséché sur du chlorure calcique, avait une composition correspondant à un mélange d'huile de pomme de terre et d'éther hydramylique. On traita ce mélange par l'acide sulfurique concentré pour dissoudre l'huile de pommes de terre ; par ce traitement, une autre partie se rendit à la surface du mélange à l'état insoluble. On enleva cette partie insoluble, on précipita par l'eau la portion dissoute dans l'acide sulfurique, on purifia d'acide, et l'on fit dessécher. Le produit fut alors soumis à une distillation fractionnée, et l'on analysa la partie passant entre 175 et 183°.

M. Rieckher trouva dans cette dernière C = 75,85 : carbone 76,10 — 76,01 ; hydrogène 13,82.

La densité de ce liquide était de 0,779 à 22° ; M. Rieckher n'en a pas déterminé la densité de vapeur.

L'analyse précédente s'accorde, il est vrai, avec la composition de l'éther hydramylique ; mais le point d'ébullition si élevé du liquide analysé ne s'accorde pas avec cette hypothèse. M. Balard considère comme de l'éther hydramylique, le liquide bouillant à 111 ou 112°, qu'on obtient en traitant l'éther hydrochloramylique par une solution alcoolique de potasse.

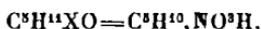
Éther nitriamylique. — M. Rieckher l'obtint en faisant passer du gaz nitreux dans l'huile de pommes de terre et chauffant au bain-marie. Le produit bouillait à 91° et avait une densité de 0,877. Sa composition était (C¹⁰H²⁰O, N²O³), ou bien



La potasse sèche le décompose lentement ; la décomposition est plus prompte par une solution alcoolique de potasse ; au bout de quelque temps on y découvre alors du nitrite. Ajouté goutte à goutte à de la potasse en fusion, il produit du valérate. Avec

le peroxyde de plomb, on obtient, à chaud, du nitrate et du nitrite plombiques, ainsi que de l'huile de pommes de terre.

Éther nitroamylique. — On a distillé doucement 1 vol. d'huile de pommes de terre avec 2 vol. d'acide nitrique pur et 20 ou 30 gr. d'urée (1), ou bien aussi avec du nitrate d'ammoniaque. Le liquide privé d'acide et desséché bouillait à 137°; densité = 0,902. Analyse: carbone 45,00—45,26; hydrog. 8,45—8,52; c'est-à-dire [C¹⁰H²²O, N²O⁵], ou bien

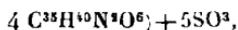


Éther benzamylique. — 1 p. d'huile de pommes de terre et 2 p. d'acide sulfurique ont été distillées avec du benzoate de potasse; on a obtenu un liquide bouillant entre 252 et 254°. Analyse: carbone 75,39—75,62—75,27—hydrog. 8,40—8,53—8,59.

Enfin M. Rieckher a préparé aussi l'*éther cyanamylique* en faisant passer la vapeur d'acide cyanique dans l'huile de pommes de terre. Le produit, purifié par la distillation, contenait 18,78—18,37 azote: M. Rieckher déduit de cette détermination la formule [2(Cy⁶O³) + 3(C¹⁰H²²O) + 3H²O], laquelle exigerait 18,18 p. 100 d'azote. On sait que M. Schlieper a obtenu un produit semblable, dont l'analyse complète lui a donné une autre formule (2), et qui renfermait 16,1 azote.

LAURENT ET GERHARDT. — sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine.

M. Arppe (3) a décrit en 1845 un corps particulier qu'on obtient en traitant la morphine par un excès d'acide sulfurique. Il assigne à ce composé la formule



qui est sans analogue parmi les combinaisons organiques. En considérant la manière dont ce corps prend naissance, nous avons pensé qu'il devait présenter une composition semblable à celle des amides et des anilides; nos expériences viennent à

(1) M. Hofmann a obtenu le même éther par ce procédé. V. ces *Comptes rendus* 1848 cahier de mai. C. G.

(2) V. ces *Comptes rendus* 1846, p. 344.

(3) *Ibid.*, 1845, p. 295.

l'appui de cette supposition. Nous avons également obtenu avec la narcotine une combinaison tout à fait semblable.

Sulfomorphide. — Nous avons préparé ce corps d'après le procédé de M. Arppe, en chauffant la morphine avec un léger excès d'acide sulfurique. Récemment préparé il est blanc, mais il verdit à la longue, même dans des tubes fermés; cette coloration est surtout prononcée par la dessiccation du produit à 130 ou 150°. Elle est persistante et ne paraît pas être due à une action de l'air, car le produit correspondant préparé avec la narcotine s'obtient immédiatement d'un vert foncé.

La sulfomorphide est un corps fixe; chauffée sur la lame de platine, elle donne un charbon très-volumineux, et extrêmement difficile à brûler.

Nos analyses ont donné: carbone 63,0 — hydrogène 5,8 — soufre 5,4. Ces résultats conduisent aux relations



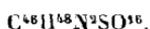
c'est-à-dire à la formule du sulfate neutre de morphine moins 2 éq. d'eau :



Sulfonarcotide — Lorsqu'on chauffe de la narcotine humectée d'eau avec un léger excès d'acide sulfurique étendu, on obtient une dissolution qui devient d'un vert foncé par un plus fort échauffement, et finit par s'épaissir. Aucun gaz ne se dégage dans cette réaction. On étend d'eau et l'on fait bouillir; presque tout se dissout. Par le refroidissement, le liquide dépose une poudre amorphe d'un vert foncé; on la jette sur un filtre, et on la lave à l'eau froide où elle paraît insoluble. Elle se dissout aussi dans l'alcool, mais celui-ci ne la dépose pas davantage à l'état cristallisé.

Ce produit se comporte comme la sulfomorphide; calciné sur une lame de platine, il donne beaucoup de charbon très-difficile à brûler. Soumis à la distillation, il dégage de l'eau et des matières huileuses brunes d'une odeur infecte.

Nous avons trouvé dans la sulfonarcotide: carbone 59,1 — hydrogène 5,3 — soufre 3,6. Ces nombres correspondent à la formule



représentée par du sulfate neutre de narcotine moins 2 éq. d'eau :

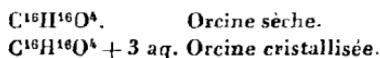


L'ammoniaque n'attaque pas la sulfonarcotide ; la potasse caustique la dissout avec une couleur brune, les acides l'en séparent de nouveau à l'état vert. Bouillie avec de l'acide nitrique, la sulfonarcotide donne de l'acide sulfurique, ainsi qu'une matière jaune soluble dans l'ammoniaque.

La sulfomorphide et la sulfonarcotide appartiennent évidemment à la même classe de corps que les amides et les anilides ; elles sont aux sulfates de morphine et de narcotine ce que la sulfamide et la sulfanilide sont aux sulfates neutres d'ammoniaque et d'aniline. Sans doute, il n'a pas été possible d'en séparer de nouveau la morphine et la narcotine, mais il faut songer que déjà pour les anilides cette régénération exige l'intervention d'une chaleur élevée, et que celle-ci agit nécessairement d'une manière destructive sur des alcaloïdes non volatils comme la morphine et la narcotine.

LAURENT ET GERHARDT. — Sur la composition de l'orcine.

Les chimistes admettent généralement, pour l'orcine sèche et pour l'orcine cristallisée, des formules qui ont été proposées, il y a quelques années, par M. Liebig. D'après ce chimiste on aurait :



Au premier abord ces formules semblent s'accorder parfaitement avec les métamorphoses où l'orcine prend naissance, et notamment avec la production de l'orcine par la lécanorine. Mais si l'on compare les formules de M. Liebig avec les analyses de M. Dumas et avec celles plus récentes de MM. Will et Schunck, dont le résultat est presque identique à celui de M. Dumas, on trouve que ces formules supposent une erreur de près de 3 p. 100 sur le carbone trouvé par l'expérience dans l'orcine sèche.

Frappé de cette circonstance, l'un de nous proposa, il y a deux ans (1), de rejeter les formules de M. Liebig, pour les remplacer par les suivantes :

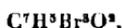
(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1845, p. 286.

$C^7H^8O^2$. Orcine sèche.
 $C^7H^8O^2 + aq.$ Orcine cristallisée.

Celles-ci non-seulement cadrent très-bien avec les analyses de l'orcine, mais encore avec celles de la lécanorine et des autres dérivés cristallisables.

Nous venons d'obtenir avec l'orcine un nouveau dérivé dont la composition vient entièrement à l'appui de ces dernières formules : c'est la *bromorcine*, corps cristallisé en belles aiguilles soyeuses qu'on produit aisément par l'action du brome sur l'orcine.

La bromorcine renferme



et représente par conséquent de l'orcine dans laquelle 3 éq. d'hydrogène sont remplacés par 3 éq. de brome. Elle est remarquable en ce que la potasse la dissout en se colorant en brun violacé très-foncé. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; elle est très-fusible, et se décompose à la distillation en émettant du gaz hydrobromique, et laissant beaucoup de charbon. Nous y avons trouvé 23,1 carbone, 1,7 hydrogène et 66,0 brome ; notre formule exige 23,2 carbone, 1,4 hydrogène, 66,4 brome. Si l'on suppose vraies les formules de M. Liebig, nous aurions commis une erreur de près de 2 pour 100 sur le carbone, dans le même sens que M. Dumas dans son analyse de l'orcine normale.

Nos formules placent l'orcine tout à côté de la série salicylique ; elles en font un isomère de la saligénine de M. Piria. Nous regrettons que le prix élevé de l'orcine ne nous permette pas de tenter d'autres expériences, pour voir si l'orcine ne pourrait pas se rattacher à cette série par quelque métamorphose.

J'ai déjà indiqué ailleurs (1) les relations qui existent entre l'orcine et ses dérivés si l'on prend pour base la formule $C^7H^8O^2$.

A. W. HOFMANN. — Action du cyanogène sur l'aniline et ses homologues.

Lorsqu'on fait passer dans l'aniline uu courant de cyanogène,

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1845 p. 286.
Comptes rendus 1848.

le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et le liquide incolore commence à se colorer; cette coloration finit par rendre le liquide entièrement opaque. Déjà après les premières bulles de gaz, l'odeur de l'acide cyanhydrique devient sensible, et cette odeur est remplacée par celle du cyanogène à mesure que la liqueur se sature. Si l'on bouche ensuite le vase, on trouve, au bout de douze heures, que l'odeur du cyanogène est de nouveau disparue; alors le liquide sent fort l'acide prussique et renferme un dépôt cristallin.

Une solution d'aniline dans l'alcool (1 p. d'aniline et 5 à 6 p. d'alcool), traitée à froid de la même manière, présente les mêmes phénomènes. Toutefois les cristaux qui se déposent dans ce cas sont plus purs et mieux formés. Il est donc plus avantageux, selon M. Hofmann (1), d'opérer avec une solution alcoolique.

La masse cristalline qui se dépose dans la solution est, surtout si l'action du gaz a été prolongée, un mélange de plusieurs substances, dont deux en quantité assez notable. Si l'on ne continue le courant de gaz que jusqu'à ce que le liquide sente fort le cyanogène, les cristaux sont composés d'une substance unique mélangée seulement d'une faible quantité d'autres corps.

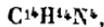
M. Hofmann donne à cette substance le nom de *cyaniline*. Les cristaux, recueillis sur un filtre, sont colorés en jaune ou presque en rouge par l'eau mère; on les lave à plusieurs reprises à l'alcool froid qui ne dissout presque pas la cyaniline et la rend presque incolore. Cependant on épargne du temps et de l'alcool si, après avoir laissé égoutter l'eau mère, on ne lave qu'une ou deux fois avec de l'alcool, et qu'on fasse dissoudre ensuite les cristaux dans l'acide sulfurique étendu; il reste alors, suivant la durée de la réaction, une quantité plus ou moins grande d'une poudre rouge et cristalline. La solution sulfurique est jaune et cette teinte est à peine enlevée par le charbon animal; additionnée d'ammoniaque, elle donne un abondant précipité farineux, d'une légère teinte jaune. Toutefois ce produit n'est pas encore pur. Après l'avoir desséché, on le fait dissoudre dans une grande quantité d'alcool bouillant; le nouvel alcaloïde cristallise alors,

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 129.

déjà à quelques degrés au-dessous du point d'ébullition, en très-belles paillettes miroitantes. Si elles sont encore colorées, on les fait recristalliser.

La cyaniline est très-difficile à brûler. Selon M. Hofmann, il faut employer un très-long tube à combustion et du cuivre métallique, pour empêcher la formation d'un léger dépôt cristallin dans le tube à chlorure, ainsi que celle du bioxyde d'azote qui s'absorberait par la potasse. Six combustions, faites sur des produits de préparations différentes, lui ont donné des nombres oscillant entre 70,06 et 71,14 pour le carbone, et entre 6,02 et 6,48 pour l'hydrogène. Deux dosages d'azote lui ont donné 24,15 et 23,4 pour 100; le premier nombre a été obtenu par la méthode de M. Dumas, le second par celle de MM. Will et Varrentrapp. M. Hofmann fait remarquer qu'on peut fort bien employer cette dernière pour doser l'azote des combinaisons aniliques, bien que celles-ci dégagent, outre l'ammoniaque, une certaine quantité d'aniline; c'est que le chloroplatinate d'aniline contient, pour le même azote, la même quantité de platine que le chloroplatinate d'ammoniaque; de sorte qu'il suffit alors de calciner le mélange des deux chloroplatinates pour n'avoir que du platine métallique. Mais pour éviter toute perte, il est essentiel de laver à l'éther absolu le mélange des deux chloroplatinates, attendu que le chloroplatinate d'aniline est un peu soluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

M. Hofmann calcule des données précédentes la formule



qui équivaut à 2 éq. d'aniline C^6H^7N , plus 1 éq. de cyanogène C^2N^2 . Elle exige : carbone 70,58, et hydrogène 5,88.

Cristallisée plusieurs fois dans l'alcool, la cyaniline se présente en paillettes minces et incolores, sans odeur ni saveur, et de l'éclat de l'argent métallique. Elle est trop peu soluble dans l'alcool pour donner de gros cristaux; elle est aussi peu soluble dans l'éther, l'esprit de bois, le sulfure de carbone, la benzine, les huiles grasses et les huiles essentielles. Elle ne se volatilise pas sans se décomposer.

Elle fond entre 210° et 220° en une huile jaune qui se congèle par le refroidissement en une masse cristalline. La masse fondue

est plus pesante que l'eau, tandis que les cristaux surnagent ce liquide.

Chauffée à quelques degrés au-dessus du point de fusion, la cyaniline se décompose entièrement; elle brunit et se charbonne, tandis qu'il se dégage de l'aniline et du cyanhydrate d'ammoniac, entraînant quelques cristaux de cyaniline. On ne peut pas non plus volatiliser la cyaniline dans la vapeur d'eau.

Les solutions de la cyaniline sont entièrement neutres. Elles ne colorent pas le bois de pin comme les solutions d'aniline; l'hypochlorite de chaux et l'acide chromique étendu y sont également sans action.

La préparation des sels de cyaniline présente quelques difficultés. C'est que la cyaniline, maintenue en contact avec les acides, se décompose avec les éléments de l'eau et produit de l'aniline. M. Hofmann promet de revenir sur cette métamorphose dans un autre mémoire. La préparation des sels peu solubles réussit le mieux.

M. Hofmann a vainement essayé de préparer les sels de cyaniline en exposant à l'action du cyanogène un sel d'aniline en solution alcoolique. Le nitrate d'aniline ne s'altère pas dans ces circonstances, et le chlorhydrate subit une série de métamorphoses sur lesquelles l'auteur promet de revenir plus tard.

Le chlorhydrate de cyaniline est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré; il se dissout aisément dans l'acide étendu, mais on essaierait en vain d'obtenir un sel par l'évaporation de l'acide excédant. Les cristaux qu'on obtient par l'évaporation des solutions étendues renferment à peine de la cyaniline, et sont un mélange de plusieurs produits, parmi lesquels on remarque cette matière odorante qui accompagne ordinairement les métamorphoses de l'aniline.

Voici par quel moyen on peut obtenir le chlorhydrate de cyaniline. On fait dissoudre la cyaniline dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, et on ajoute à la solution filtrée son volume d'acide chlorhydrique; il se dépose alors, au bout de quelques instants, une grande quantité de cristaux incolores. Ceux-ci, lavés à plusieurs reprises à l'acide chlorhydrique, puis à l'éther, représentent le sel à l'état de pureté. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et on ne peut l'y

faire cristalliser qu'en en perdant beaucoup. La solution aqueuse a une saveur fort sucrée, et est si complètement précipitée par l'acide hydrochlorique, que le liquide filtré est à peine précipité par la potasse; elle est aussi précipitée par une solution aqueuse d'aniline.

A l'état sec, le chlorhydrate de cyaniline se conserve sans altération, mais il s'altère sous l'influence de l'humidité; il devient insoluble et se trouve alors métamorphosé en d'autres corps.

M. Hofmann a trouvé dans ce sel: carbone, 54,02; hydrog., 5,45; chlore, 22,53 à 22,93. Le calcul exige: carbone, 54,0; hydrog., 5,14; chlore, 22,82; c'est-à-dire

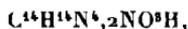


Le bromhydrate de cyaniline s'obtient comme le chlorhydrate, et cristallise encore plus aisément que lui par l'addition de l'acide concentré. M. Hofmann y a trouvé: carbone, 42,33; hydrog., 4,05; brome, 39,25.

L'iodhydrate ressemble aux deux sels précédents, mais il s'altère bientôt à l'air en mettant de l'iode en liberté.

Le sulfate et l'oxalate sont très-solubles, et la solution de ces sels se décompose par l'évaporation.

La cyaniline se dissout aisément dans l'acide nitrique étendu et bouillant; par le refroidissement, le nitrate se dépose en longues aiguilles blanches, qu'on peut faire recristalliser dans l'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'eau froide, et encore moins dans l'alcool et l'éther. Analyse: carbone, 46,27—46,48; hydrogène, 4,80—4,47. M. Hofmann en déduit la formule

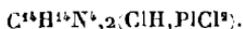


qui exige: carbone, 46,15; hydrogène, 4,39.

Ce nitrate donne avec le nitrate d'argent un sel cristallisable.

Une solution étendue de chlorhydrate de cyaniline n'est pas précipitée par le bichlorure de platine. Mais si l'on mélange une solution de cyaniline, dans l'acide hydrochlorique, assez concentrée et saturée à l'ébullition, avec une solution concentrée de bichlorure de platine, on obtient par le refroidissement une belle cristallisation d'aiguilles orangées de chloroplatinate de cyaniline qu'il suffit de laver à l'éther. Elles sont solubles dans

l'eau et l'alcool, mais on ne peut pas les faire recristalliser dans ces liquides. M. Hofmann y a trouvé : carbone, 25,93—25,93 ; hydrog., 2,41—2,59 ; platine, 30,23—30,22—30,51. Il en déduit les rapports



La solution de ce sel se décompose aussi aisément que celle des autres sels de cyaniline. On obtient alors des mélanges de chloroplatinate d'aniline et de chloroplatinate d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'or à une solution alcoolique ou hydrochlorique de cyaniline, il se forme un précipité orangé de *chloracétate de cyaniline* renfermant 42,92 p. 100 d'or, c'est-à-dire



Ce sel est très-soluble dans l'éther ; la solution cristallise par l'évaporation, mais ordinairement les cristaux se composent d'un mélange de sel d'aniline et de sel de cyaniline ; si l'on dissout le précipité encore humide dans l'éther, il se décompose complètement, et les cristaux déposés sont du chloracétate d'aniline pur, insoluble dans l'éther.

M. Hofmann a essayé de produire un alcaloïde semblable avec l'ammoniaque et le cyanogène : il n'en a pas obtenu ; mais la *toluidine*, homologue de l'aniline, donne comme elle, un alcaloïde avec le cyanogène. M. Hofmann s'est borné à constater l'existence d'un semblable composé.

Quant à la *cumidine*, autre homologue, voici ce que ce chimiste a observé. Une solution alcoolique de cumidine, saturée par le cyanogène, dépose promptement de longues aiguilles, qu'on purifie aisément par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, où le nouvel alcaloïde est bien plus soluble que les deux précédents. La *cyacumidine* donne avec l'acide hydrochlorique un sel si peu soluble, que le liquide filtré n'est pas même troublé par la potasse.

M. Hofmann a trouvé dans la cyacumidine : carbone, 74,33 ; hydrogène, 8,32. Calcul : carbone, 74,53 ; hydrogène, 8,07.

La *nicotine* et la *quinoléine* ne donnent pas d'alcaloïde avec le cyanogène ; on n'obtient qu'une matière brune, incristallisable (1).

(1) Tous les sels décrits par M. Hofmann sont évidemment des sels

A. LAURENT ET GERHARDT. — sur la composition de l'aposépédine ou leucine.

Proust a décrit, sous le nom d'*oxyde caséique*, une substance particulière qui se produit dans la putréfaction du fromage. Ce même corps a été plus tard désigné par M. Braconnot sous le nom d'*aposépédine*. M. Walter Crum en a ensuite constaté la formation dans la putréfaction du gluten.

D'après les expériences de M. Braconnot, l'acide sulfurique étendu, bouilli avec la viande, donne naissance à un autre produit qu'il appelle *leucine*; celui-ci a aussi été obtenu par M. Mulder dans l'action de la potasse caustique sur tous les principes protéiques, albumine, fibrine et caséine. Mais le chimiste hollandais a prouvé que l'aposépédine et la leucine de M. Braconnot ne sont qu'un seul et même corps. Les dernières expériences de M. Iljenko (1) sur la putréfaction du fromage sont aussi en faveur de cette identité.

Les seules analyses que nous ayons de la leucine sont dues à M. Mulder; les voici, corrections faites d'après le nouveau poids atomique du carbone.

On doit aussi à M. Iljenko un dosage d'azote.

	Mulder.	Iljenko.
Carbone.	54,5 —	54,4 —
Hydrogène.	9,3 —	9,2 —
Azote.	10,5 —	10,5 — 10,4

M. Mulder déduit de ces nombres la formule $C^{12}H^9N^2O^4$, qui exige : carbone, 55,4; hydrogène, 9,2; azote, 10,7. Il y a, il est vrai, une différence de 1 p. 100 sur le carbone; mais comme on se bornait autrefois à brûler les matières organiques avec de l'oxyde de cuivre, sans compléter la combustion par un

acides, car si l'on en dédoublait les formules, on tomberait sur un nombre impair pour la somme d'azote et d'hydrogène, et la cyaniline serait alors $C^7H^7N^2$, formule inadmissible dans ma notation.

La cyaniline appartient à la même série que l'oxanilide $C^{14}H^{12}N^2O^2$.
C. G.

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 264.

courant d'oxygène, on peut considérer la formule précédente comme l'expression véritable des analyses de M. Mulder.

Il y a toutefois une circonstance qui nous faisait penser que cette formule ne pouvait pas être exacte : c'est que suivant M. Mulder, la leucine se combine avec 1 éq. d'acide nitrique, et en prenant pour base sa formule de la leucine, on la trouve inconciliable avec les propositions que nous avons émises sur la composition des matières organiques, à moins de supposer que cette combinaison représente un sel acide.

En effet, on a :

Notation ancienne.	$C^{12}H^{24}N^2O^4, N^2O^5, H^{20}$	— Somme d'azote et d'hydrogène non divisible par quatre.
Notre notation.	$C^6 H^{12}N O^2, N O^3H,$	— Somme d'azote et d'hydrogène non divisible par deux.

Nous avons donc soumis à l'analyse de la leucine qui avait été préparée par la putréfaction du fromage. Elle était en belles paillettes semblables à la cholestérine. Elle donna :

Carbone.	52,9 — 52,8
Hydrogène.	9,3 — 9,4

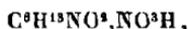
Notre surprise fut grande en voyant ce résultat ; une différence de 1 1/2 p. 100 de carbone sur les nombres de M. Mulder ne pouvait pas provenir d'une combustion incomplète, car nous avions, selon notre habitude, terminé l'opération dans un courant de gaz oxygène. Et cependant la matière avait toute l'apparence d'un corps pur, sinon qu'il y adhérait une légère odeur de pourri.

Nous prîmes donc le parti de dissoudre la matière dans l'acide nitrique. L'apospédine s'y dissolvait aisément, sans la moindre trace de vapeurs rouges ; néanmoins, nous remarquâmes une fort légère effervescence que nous ne saurions attribuer qu'à un peu de carbonate d'ammoniaque qui avait été probablement la cause de la perte de carbone (et d'hydrogène) dans les analyses précédentes.

La solution nitrique se prit par la concentration, en une masse de fort belles aiguilles. Elles furent exprimées et séchées à 100°; elles donnèrent :

Carbone.	36,9
Hydrogène.	7,2

Or ces nombres correspondent exactement à la formule

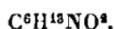


qui exige : carbone, 36,9, et hydrogène, 7,2.

On fit ensuite dissoudre le sel précédent dans peu d'eau, on ajouta de l'alcool et l'on précipita à chaud par de l'ammoniaque. On obtint ainsi de belles paillettes d'aposépédine qui n'avaient plus aucune odeur et qui donnèrent :

Carbone.	54,6
Hydrogène.	9,9

Ces résultats sont d'accord avec la formule



qui exige : carbone, 54,9 et hydrogène, 9,9.

On voit, d'après cela, que la leucine ou aposépédine ne fait pas exception à la règle que nous avons émise sur la composition des corps azotés.

La leucine forme aussi un sel cristallisable avec l'acide hydrochlorique. Un dosage de chlore (20,6) a confirmé l'équivalent précédemment adopté :



L'acide *nitro-leucique* de M. Braconnot est évidemment le nitrate de leucine dont nous avons donné la composition. Les nitro-leucates sont des combinaisons semblables à celles de beaucoup d'alcaloïdes (l'urée, le sucre de gélatine) avec les nitrates :

$\text{C}^6\text{H}^{13}\text{NO}^3, \text{NO}^3\text{H} . . .$	Nitrate de leucine ou acide nitro-leucique.
$\text{C}^6\text{H}^{13}\text{NO}^3, \text{NO}^3\text{Ca} . . .$	Nitrate de leucine calcique ou nitro-leucate de chaux.
$\text{C}^6\text{H}^{13}\text{NO}^3, \text{NO}^3\text{Mg} . . .$	Nitrate de leucine magnésique ou nitro-leucate de magnésie.

Nous avons aussi constaté que la leucine donne avec le nitrate d'argent une combinaison cristallisable.

Nous aurions désiré étendre davantage ces recherches et apporter des preuves plus nombreuses à l'appui de notre formule, mais le manque de matière nous a obligés à y renoncer. Au surplus, M. Cahours vient d'arriver au même résultat, et la question peut donc être considérée comme entièrement vidée.

La composition que nous assignons à la leucine, fait rentrer ce corps dans une série homologue très-remarquable, comprenant déjà le sucre de gélatine et la sarcosine de M. Liebig :

C H ⁵ NO ³	
C ² H ⁵ NO ³ sucre de gélatine ou glyocolle.	
C ³ H ⁷ NO ³ sarcosine.	
C ⁴ H ⁹ NO ³	
C ⁶ H ¹¹ NO ³	
C ⁶ H ¹³ NO ³ leucine ou aposépéidine.	
C ⁷ H ¹⁵ NO ³	
Etc. etc.	

Il est à noter que les trois alcaloïdes connues de cette série homologue dérivent des mêmes matières premières : la sarcosine a été obtenue avec la créatine qui est sans doute un produit de combustion de la fibre musculaire, puisqu'on la retire de l'extrait de viande. Il est même fort probable que la sarcosine, ainsi que les homologues encore inconnues C⁴ et C⁵, se rencontrent, avec le sucre de gélatine et la leucine, dans les produits qui fournissent ces deux derniers alcaloïdes. Il n'est pas rare, du moins, de voir toute une série homologue se former par l'action d'un même agent sur une substance : c'est ainsi, par exemple, que l'acide nitrique donne avec la cire ou les matières grasses, toute la série des acides volatils (caprique, cœnanthyl-ique, caproïque, valérique, butyrique, etc.), homologues de l'acide acétique ; de même encore les matières grasses fournissent toute une autre série d'acides homologues (subérique, succinique, pimélique, adipique, etc.)

M. Liebig a observé que la leucine se convertit, par la potasse en fusion, en *valérate*, avec dégagement d'ammoniaque et d'hydrogène ; en appliquant la même métamorphose aux deux homologues de la leucine, on trouve qu'elles devront donner, la sarcosine, de l'*acétate*, et le sucre de gélatine, du *formiate*. Or les acides valérique, acétique et formique sont à leur tour homologues.

RAEWSKY. — Composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus.

M. Raewsky a publié le mémoire (1) complet, relatif aux nouveaux composés platiniques que nous avons annoncés dans les Comptes rendus de l'année dernière (2). Maintenant que j'ai sous les yeux les résultats analytiques de l'auteur, ainsi que les détails de ses expériences, je dirai qu'elles me paraissent loin d'être concluantes; en cela, je ne partage donc pas l'avis de la commission de l'Académie des Sciences (MM. Chevreul, Dumas et Pelouze), qui a purement et simplement adopté les conclusions de l'auteur (3).

En étudiant l'action de l'acide nitrique sur le sel vert de Magnus, M. Raewsky a constaté que le dépôt de platine métallique observé par M. Gros n'accompagne pas nécessairement cette réaction. Il est dû probablement à une trop forte calcination du chlorure platiné employé à la préparation du sel vert.

Si l'on fait agir une petite quantité d'acide nitrique sur le sel, c'est le sel de Gros qui se forme; mais on obtient deux autres sels, selon M. Raewsky, si l'on emploie un excès d'acide nitrique. Les détails donnés à ce sujet sont un peu confus; on a bien de la peine à s'y retrouver, et l'on ne saisit pas toujours de quel sel l'auteur veut parler.

L'un de ces sels (sel nitrique des eaux mères), qu'il considère comme nouveau, se rapproche singulièrement du sel de Gros. Je vais mettre en parallèle les analyses :

	Raewsky.	Gros.
Platine.	42,0 — 42,2	42,35 — 42,0
Chlore.	14,6 — 14,6	15,49
Hydrogène. . .	2,4 — 2,5	2,77

Quant à l'autre sel, il a donné après plusieurs cristallisations dans le vide :

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, t. XXII, p. 278.

(2) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 271.

(3) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 794.

Platine.	43,49 à 44,17
Chlore.	7,65 — 8,00
Hydrogène.	2,72 — 2,76
Azote.	19,00 — 20,57

M. Raewsky en déduit la formule $[Pl^2ClO_7N^2O^{12}, N^2O^8]$ qui n'exige que 18,7 d'azote. Il fait observer que pour parvenir à des résultats satisfaisants, il lui a fallu employer, pour le dosage de ce corps, un tube d'environ un mètre de long. J'ignore comment il s'y est pris pour expulser parfaitement tout l'air d'un tube de cette dimension.

Quoi qu'il en soit, la formule proposée par M. Raewsky est en opposition avec tous les faits connus. Ce qui permet d'ailleurs de soupçonner que ce chimiste a eu affaire à un corps impur, c'est qu'en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, il n'a pas obtenu le chlorure correspondant à sa formule. Mais ce chlorure contenait :

Platine.	47,3 — 47,1
Chlore.	33,3 — 32,0
Azote	13,4 — 13,5
Hydrogène.	2,7 — 2,7

M. Raewsky ajoute, il est vrai : « C'est un chlorhydrate qui » sort tout à fait de la série que j'ai étudiée et qui semble » plutôt appartenir à la série du sel nitrique des eaux mères. » Mais comment a-t-il pu se former par une simple double décomposition ?

J'ajouterai que les résultats précédents sont aussi très-rapprochés des nombres obtenus par M. Gros :

Platine.	47,4 — 47,34
Chlore.	33,75
Hydrogène.	3,0

Ceci donne la mesure de la confiance que doivent inspirer les formules du phosphate, de l'oxalate et du carbonate, formules qui, soit dit en passant, exigent toutes plus d'hydrogène qu'il n'en a été trouvé à l'analyse. Voici en effet les dosages de M. Raewsky :

	<i>Phosphate.</i>		<i>Oxalate.</i>		<i>Carbonate.</i>	
	<u>Analyse.</u>	Calcul.	<u>Analyse.</u>	Calcul.	<u>Analyse.</u>	Calcul.
Platine. . . .	47,2 à 48,9	— 46,8	47,0 à 47,2	— 47,8	49,0 à 49,75	— 51,2
Chlore. . . .	7,8 à 8,0	— 8,4	8,8 à 8,9	— 8,6	9,0 à 9,0	— 9,2
Azote. . . .	13,4 à 13,4	— 13,3	13,5	— 13,5	14,7	— 14,5
Hydrogène. . .	2,7 à 2,8	— 3,0	2,7 à 2,7	— 2,9	2,97 à 3,0	— 3,1
Phosphore. . .	7,4 à 7,5	7,6				
Carbone. . . .			5,2 à 5,3	— 5,8	2,98 à 3,0	— 3,1

Une autre partie du mémoire de M. Raewsky est consacrée à l'action du brome et du chlore sur le chlorure de M. Reiset (ou de M. Peyrone, car c'est le même corps). Quand on fait arriver goutte à goutte du brome dans une dissolution moyennement concentrée et bouillante de ce chlorure, il se produit un précipité cristallin, presque insoluble dans l'eau froide. Ce sel, d'une couleur orangée, a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec les rapports



Le chlore, en agissant sur le chlorure de M. Reiset, produit le chlorure de M. Gros :



On obtient ce dernier anhydre si l'on opère à l'ébullition; en opérant à froid, on obtient le même sel avec $\frac{1}{2}$ aq. d'eau de cristallisation.

On voit, d'après cela, que le chlore et le brome, en agissant sur le chlorure de M. Reiset, n'enlèvent pas d'hydrogène pour s'y substituer. Aussi, les sels de M. Gros ne sont plus du même type que ceux de M. Reiset; tandis que, dans les deux séries de ce dernier, le platine est à l'état de platinosum, les sels de M. Gros contiennent ce métal à l'état de platinicum; ou, en d'autres termes, les deux séries de M. Reiset sont au protochlorure de platine, ce que la série de M. Gros est au bichlorure.

Les chimistes devraient bien s'entendre pour donner des noms à tous ces sels de platine. Voici ceux que je proposerais. Si le sel ammoniac est représenté par



on a les sels platiniques suivants :

Chlorure de platamine (deuxième série de M. Reiset). $\text{Cl}(\text{H}, \text{NH}^2\text{Pt})$.

Chlorure de pladiamine, (première série de M. Reiset, identique à celle de M. Peyrone). $\text{Cl}(\text{H}, \text{N}^2\text{H}^5\text{Pt})$.

Chlorure de chloplatamine (sels de Gros). $\text{Cl}(\text{H}, \text{N}^2\text{H}^5\text{PtCl})$.

Quant au sel vert de Magnus, isomère, comme on sait, du chlorure de platamine (sel jaune), je le considère comme du *chloroplatinite de pladiammine* (chlorure double de platinosum et de pladiammonium) semblable au chloroplatinite d'ammoniaque (chlorure double de platinosum et d'ammonium) :

Sel vert de Magnus. $\text{Cl(Pt),Cl(H,N}^3\text{H}^6\text{Pt)}$.
 Chloroplatinite d'ammoniaque. . $\text{Cl(Pt),Cl(H,N H}^3\text{)}$.

En effet, le sel vert se produit immédiatement quand on met le chlorure pladiammique en contact avec le chlorure platineux.

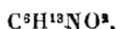
Dans les sels de platamine et de pladiammine, Pt (résidu de PtCl , protochlorure de platine) est en substitution à H, contenu dans l'ammoniaque :

~ 1 molécule d'ammoniaque. NH^3
 Platamine. NH^3Pt
 2 mol. d'ammon. réunies en une seule. N^2H^6
 Pladiammine. $\text{N}^2\text{H}^6\text{Pt}$.

Dans les sels de chloplatamine, PtCl (résidu de PtCl^2 , bichlorure de platine) est en substitution à H, comme dans les produits obtenus par M. Zeise avec l'alcool et l'acétone.

A. CAHOURS.—Composition de l'aposépédine ou leucine.

Une série d'analyses parfaitement concordantes a conduit M. Cahours (1) à la même formule



que nous avons adoptée, M. Laurent et moi, pour l'aposépédine ou leucine. Comme nous, ce chimiste considère la leucine comme un homologue du sucre de gélatine.

R. F. MARCHAND.—Identité des acides picrique, chrysolépique et nitrophénisique.

M. Marchand (2) a confirmé par de nouvelles expériences que l'acide chrysolépique de M. Schunck est bien identique à l'acide picrique ou nitrophénisique. M. Marchand a déterminé

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVII, p. 265.

(2) *Journ. f. prak. Chem.*, t. XLIV, p. 91.

entre autres, la forme de l'acide chrysolépique, et elle s'est trouvée identiquement la même que celle de l'acide picrique dont on doit les mesures à M. Mitscherlich (1).

Dans un travail récemment publié (2), M. Edmond Robiquet est arrivé aux mêmes conclusions, par l'analyse des sels de plomb. Il ne saurait donc plus y avoir de doute à cet égard.

L. KUGLER. — Analyse du sous-cyanure de plomb.

M. Kugler (3) a soumis à l'analyse le précipité blanc-jaunâtre qu'on obtient en précipitant le sous-acétate de plomb par l'acide prussique, avec addition d'ammoniaque.

Voici les résultats de ses analyses :

Carbone.	2,80	—	2,77
Hydrogène.	0,25	—	0,20
Plomb.	87,22	--	87,22
Azote.	2,34	—	2,34
Oxygène.	7,39	—	7,47
	<u>100,00</u>	—	<u>100,00</u>

Ces résultats sont d'accord avec les relations $[Cy^2Pb^2 + Pb^2O + H^2O]$, ou dans ma notation



WOEHLER. — Présence de l'urée dans l'œil.

M. Woehler (4) a confirmé l'observation de M. Millon (5), d'après laquelle l'humeur vitrée de l'œil renferme de l'urée. M. Woehler opéra sur cinquante yeux de veau : il évapora l'humeur à siccité, dans un bain-marie, épuisa le résidu par l'alcool bouillant, concentra l'extrait et y ajouta de l'acide nitrique. Outre le nitrate d'urée (dont il sépara l'urée à l'aide du carbonate de baryte), il obtint quelques cristaux rhomboédriques de nitrate de soude.

(1) *Ann. de Poggend.*, t. XIII, p. 375.

(2) *Journ. de pharm.*, t. XIV, p. 179.

(3) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 63.

(4) *Ibid.*, p. 128.

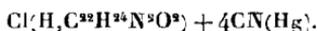
(5) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 121.

M. Woehler avait déjà antérieurement reconnu la présence de l'urée dans la liqueur amniotique de la femme (1).

D. BRANDIS. — Combinaison de chlorure de strychnine et de cyanure de mercure.

Lorsqu'on mêle une solution de chlorure de strychnine avec du cyanure de mercure, il se produit un précipité cristallin. Si l'on mêle les solutions à chaud, la combinaison ne se sépare que par le refroidissement, et forme alors des tables rectangulaires incolores et d'un éclat nacré.

M. Brandis (2) y a trouvé : carbone 34,76 et mercure 45,25; ces nombres correspondent aux rapports $[\text{StrH}^3\text{Cl}^2 + 4\text{HgCy}^3]$, ou dans notre notation



C. M. WETHERILL. — Analyse de l'hyposulfite de quinine.

Lorsqu'on ajoute de l'hyposulfite de soude à une solution de chlorure de quinine, il se produit un précipité floconneux, très-peu soluble dans l'eau froide. Ce précipité cristallise dans l'alcool chaud en belles aiguilles qui perdent leur eau de cristallisation par la dessiccation à 100°, et se réduisent en une poudre qui est très-électrique à chaud.

Les réactions de ce sel sont les mêmes que celles des hyposulfites et des sels de quinine.

M. Wetherill (3) y a trouvé : carbone 61,49—61,22—61,34, hydrogène 6,79—6,65, azote 8,30, soufre 8,49—8,50.

L'auteur en déduit la formule $[\text{C}^{38}\text{H}^{48}\text{N}^4\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}, \text{S}^2\text{O}^2]$ et en conclut que la quinine renferme bien 19 at. de carbone, ainsi que l'admet M. Laurent, mais 24 et non 22 atomes d'hydrogène.

Reste à prouver maintenant que M. Wetherill ne s'est pas trompé sur le dosage de l'hydrogène. Avec la formule de M. Laurent, le calcul n'exigerait que 6,26 hydrogène et avec celle de M. Wetherill, il en faudrait 6,72.

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LVIII, p. 98.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 268.

(3) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 150.

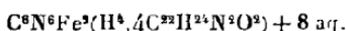
D. BRANDIS. — Sur les ferrocyanures de strychnine et de brucine.

Nous avons communiqué, il y a quelque temps (1), les analyses de M. Dollfus, relatives aux ferrocyanures de quinine et de cinchonine. En voici d'autres de M. Brandis (2) sur les ferrocyanures de strychnine et de brucine.

Ferrocyanure de strychnine. — On l'obtient en mélangeant des solutions, saturées à froid, de ferrocyanure de potassium et d'un sel de strychnine; il se produit immédiatement un précipité abondant, composé d'aiguilles presque incolores. Il est important, dans cette préparation, que le sel de strychnine ne renferme pas d'acide libre, car celui-ci pourrait altérer en partie le produit.

Si l'on emploie des solutions plus étendues, on peut obtenir le ferrocyanure strychnique en cristaux longs d'un demi et même d'un pouce. Ce sont des prismes rectangulaires, terminés par un biseau, d'un jaune très-clair. A froid, ce sel est très-peu soluble dans l'eau, l'alcool le dissout; à chaud, les deux liquides le dissolvent bien plus aisément. Il est très-hygro-métrique.

Il a donné à l'analyse; carbone 64,35—64,41; hydrogène 6,37—6,66; fer 3,42—3,30. Ces résultats (3) correspondent à la formule [2 Str H²Cy² + Fe³ Cy² + 8 aq.] que nous tradui-rons par



Vers 100°, ce sel ne perd qu'une partie de son eau, c'est-à-dire 6,12 pour 100, ou 6 aq. pour la formule précédente.

Il donne avec les sels de fer, de plomb et de cuivre les réactions caractéristiques des ferrocyanures.

Si l'on dissout le sel dans l'eau chaude, ou si l'on porte à l'ébullition sa solution saturée à froid, il se dépose des cristaux de strychnine, le liquide prend une teinte foncée, et une autre

(1) Ces comptes rendus, cahier d'avril, 1848.

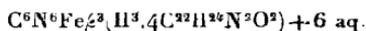
(2) *Annal der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 257.

(3) L'auteur adopte pour la strychnine la formule que j'ai déduite de mes analyses.

combinaison que nous allons décrire, se dépose à l'état cristallisé.

Ferricyanure de strychnine. — Le ferricyanure rouge de K donne aisément une combinaison avec les sels de strychnine; on peut sans inconvénient employer des solutions saturées à l'ébullition. Les cristaux qu'on obtient sont généralement plus petits que les précédents, et se distinguent par leur belle couleur dorée et leur vif éclat. Ils présentent d'ailleurs beaucoup d'analogie avec le ferrocyanure, sous le rapport de la solubilité et de la propriété hygrométrique.

La substance, séchée sur le chlorure de calcium, a donné à l'analyse : carbone 63,18 — 63,27 ; hydrogène 6,06 — 6,71 ; fer 4,11 ; l'auteur exprime ces résultats par les rapports [3 Str H²Cy³ + Fe³Cy⁶ + 12 aq.], que nous traduirons (1) par



Dans le vide sur l'acide sulfurique, le sel perd 1,97—1,67 pour 100 d'eau ; à 100°, la perte est de 4,12—3,59 pour 100, et le sel est alors + 3 aq. avec ma formule ; à 136°, la perte est de 5,15—4,41. Le sel desséché à 136° a donné 12,94 azote et 4,44 fer ; il ne renferme par conséquent plus que 2 aq. dans ma notation.

Au delà de 136°, le sel commence à développer de l'acide prussique ; à 180 ou 200°, il est tout à fait noir. Par une ébullition prolongée, il se décompose en partie en développant de l'acide prussique, en même temps qu'il se précipite de l'oxyde ferrique et de la strychnine.

Avec les sels ferreux, la solution du ferricyanure strychnique donne du véritable bleu de Prusse ; toutefois, avec les sels ferriques, il paraît se comporter autrement que le ferricyanure de potassium ; en effet, il donne immédiatement, avec ces derniers, une solution bleu foncé, laquelle dépose au bout de quelque temps des flocons de bleu de Prusse.

La potasse et l'ammoniaque décomposent la solution du ferricyanure strychnique ; la strychnine cristallise alors en longues aiguilles.

(1) Feξ = Fe2/3 ferricum, les oxydes du fer s'écrivant Fe²O et Fe³O³.

Lorsqu'on fait bouillir du bleu de Prusse avec de la strychnine, le ferricyanure strychnique se produit en grande quantité.

Autre combinaison — Si l'on mélange une solution alcoolique de strychnine avec une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique, jusqu'à production d'une légère réaction acide, il se forme un précipité blanc, pulvérulent, et non cristallin. Il est très-hygroscopique, presque insoluble dans l'eau et l'alcool, mais présente néanmoins une forte réaction acide.

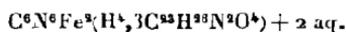
Ce produit, desséché sur de l'acide sulfurique ou sur du chlorure de calcium, a donné à l'analyse : carbone 56,21—56,33; hydrogène 5,94—5,78; fer 9,82—10,14. M. Brandis représente ces nombres par les rapports $[\text{Str } 2\text{H}^2\text{Cy}^2 + 2\text{Fe}^2\text{Cy}^2 + 5\text{aq.}]$, qui feraient de ce corps une combinaison de ferrocyanure de strychnine et de cyanure ferreux.

Si l'on délaye ce corps blanc dans une lessive faible de potasse jusqu'à neutralisation, il se convertit en une matière floconneuse, également blanche, et qui examinée au microscope ne présente aucune trace de cristallisation. Recueillie sur un filtre, elle bleuit bientôt au contact de l'air. Si l'on traite ensuite ce produit par l'alcool, on le trouve composé de masses bleues amorphes, et d'aiguilles incolores, qui ont tous les caractères du ferrocyanure strychnique; le liquide filtré donne ensuite par l'alcool un précipité de ferrocyanure de K, et la solution qui reste, dépose par l'évaporation des cristaux de ferricyanure de strychnine mêlés de strychnine libre.

L'action est plus prompte si l'on fait agir la potasse à chaud, mais on obtient les mêmes produits.

Le corps blanc acide dont nous venons de parler, se produit aussi par le contact du ferricyanure de strychnine et de l'acide ferrocyanhydrique.

Ferrocyanure de brucine. — On l'obtient par le même procédé que le composé strychnique, à l'aide du nitrate de brucine. Ce sont des aiguilles renfermant : carbone 64,08 — 64,37, hydrogène 6,46 — 6,58, c'est-à-dire $[2\text{Bru H}^2\text{Cy}^2 + \text{Fe}^2\text{Cy}^2 + 2\text{H}^2\text{O}]$, ou dans notre notation.



Bouilli avec de l'eau, ce sel donne immédiatement un préci-

pité bleu, sans passer à l'état de ferricyanure, comme le sel de strychnine correspondant.

Le *ferricyanure de brucine* est d'un jaune foncé, et paraît être plus stable que le ferrocyanure.

On peut aussi obtenir avec la brucine un composé blanc acide semblable à celui que donne la strychnine.

TH. ANDERSON. — Sur les produits de la distillation sèche des substances animales.

M. Anderson annonce une série de mémoires sur les produits de la distillation sèche des matières animales. Le premier qu'il vient de publier à cet égard (1), contient ses expériences sur l'huile qu'on obtient en grand, dans les fabriques de noir animal, par la distillation des os dans des cylindres en fonte. Cette huile ne diffère d'aucune manière de l'huile de corne de cerf, car, comme celle-ci, elle est uniquement le produit de la décomposition des tissus gélatineux. Avant de les distiller, on fait bouillir les os dans une grande quantité d'eau, de manière à en séparer les matières grasses, ainsi qu'une certaine quantité de gélatine; puis, après avoir été séchés, ils sont chargés dans les cylindres et distillés à une température qu'on élève graduellement au rouge. On sépare la partie huileuse de la distillation d'avec la partie aqueuse, et après avoir rectifié la première, on la livre dans cet état au commerce; quelquefois même on ne la soumet pas même à la rectification.

Telle qu'elle sort des fabriques, l'huile d'os a une couleur brun foncé, presque noire, avec un reflet verdâtre; vue en masse, elle est entièrement opaque. Sa densité est de 0,970. Son odeur est fort désagréable et en partie ammoniacale; quelquefois l'odeur de l'ammoniac est entièrement masquée par celle de l'huile et ne devient apparente que par la distillation.

Si l'on tient un morceau de bois de pin, humecté d'acide hydrochlorique, au-dessus de l'orifice du vase qui contient l'huile, le bois prend rapidement la coloration pourpre, qui est caractéristique pour le pyrrol de Runge.

(1) *Transact. of the royal Soc. of Edinb.* vol. XVI, part., IV.

Les acides, agités avec l'huile d'os, se colorent en brun et se chargent des alcaloïdes qu'elle renferme ; si la quantité d'acide employée est forte et concentrée, elle se charge en même temps d'un produit non alcalin qui se décompose bientôt en remplissant le liquide de flocons orangés et résineux.

Les alcalis extraient de l'huile d'os un acide huileux, ainsi qu'une quantité considérable d'acide hydrocyanique.

Pour séparer les alcaloïdes, on rectifie l'huile brute dans une cornue en fonte, par portions de 15 livres environ. Cette opération n'est pas sans ennui, car, au commencement, le liquide bouillant occasionne volontiers des soubresauts et menace de déborder ; de sorte qu'il faut ne remplir la cornue qu'à la moitié et n'élever la chaleur que bien graduellement. Il passe d'abord un liquide aqueux contenant de l'ammoniaque, ainsi qu'une petite quantité des alcaloïdes les plus volatils. Ceux-ci sont accompagnés d'une huile d'un jaune pâle, limpide et très-volatile, laquelle distille bientôt sans eau, en se fonçant un peu en couleur. La distillation s'effectue très-régulièrement jusqu'à ce que les $\frac{2}{5}$ environ de l'huile soient passés ; alors arrive un moment où il faut considérablement élever la température : le produit devient ainsi plus épais et en apparence plus huileux. On change alors de récipient et l'on distille jusqu'à ce que le fond de la cornue soit arrivé au rouge. Les derniers produits s'altèrent évidemment pendant la distillation, car il reste dans la cornue un charbon poreux et volumineux ; l'huile qui passe a une forte odeur d'ammoniaque, des cristaux apparaissent dans le col de la cornue, et une certaine quantité d'eau se condense dans le récipient. L'huile aussi devient de plus en plus foncée et prend une consistance visqueuse ; si l'on fractionne le produit, on le trouve quelquefois dichroïque, mais cette propriété ne persiste pas.

Les huiles plus volatiles et les huiles moins volatiles contiennent différents alcaloïdes, et sont chacune traitées séparément. Toutefois, la quantité de ces alcaloïdes n'est pas grande. Ainsi la portion plus volatile, provenant de 300 livres d'huile d'os, a donné moins de deux livres du mélange d'alcaloïdes, et, par suite des pertes inévitables pendant les manipulations, cette quantité s'est encore réduite à environ 0,75 pour 100 d'huile. La portion moins volatile a donné à peu près 2 ou 3 pour 100

d'huile brute. Ces évaluations, bien qu'approximatives seulement, peuvent néanmoins servir à donner une idée de la quantité des produits.

Extraction des alcaloïdes. — Dans l'extraction des bases, on suit la même marche pour les deux portions. M. Anderson se borne à donner les détails relatifs à la portion des huiles plus volatiles, son mémoire n'étant d'ailleurs consacré qu'à cette partie des produits de la distillation.

On mélangea l'huile, dans un tonneau, avec de l'acide sulfurique étendu d'environ dix fois son poids d'eau, et l'on abandonna le liquide pendant huit ou quinze jours, en l'agitant fréquemment. Ensuite on y ajouta plus d'eau, on décanta et l'on traita par de nouvelles quantités d'acide sulfurique, tant qu'elles extrayaient des bases. La solution, ordinairement rouge et même brun foncé, contenait ces bases, ainsi qu'une certaine quantité d'huile non basique et du pyrrol. On la mélangea avec une nouvelle quantité d'acide sulfurique, et on la chauffa dans une cornue en verre. Quand le liquide approcha de l'ébullition, une certaine quantité de résine rouge commença à se séparer, et occasionna de si violents soubresauts qu'il fallut l'enlever par le filtre; la distillation s'opéra ensuite sans difficulté. Il passa ainsi une petite quantité d'huile, et l'eau dont elle était accompagnée, avait l'odeur de l'eau des gazomètres et contenait du pyrrol (1); celui-ci continuait de passer pendant toute la durée de la distillation. M. Anderson s'est assuré, toutefois, qu'on peut se dispenser de cette distillation, et qu'il suffit de concentrer la solution dans des bassines en porcelaine ou en cuivre.

Le liquide ainsi obtenu était brun foncé. On le filtra pour séparer les résines, et on le distilla après l'avoir sursaturé par une base minérale. La potasse, la soude et la chaux peuvent également bien servir; la chaux convient parfaitement, mais il faut faire la distillation dans un bain d'huile ou de chlorure de calcium. Si l'alcali est ajouté en quantité suffisante, on voit une

(1) L'odeur de l'eau des gazomètres a tant d'analogie avec celle du pyrrol que M. Anderson fut conduit à y chercher ce corps. Il y réussit en la mélangeant avec de l'acide sulfurique et soumettant à la distillation: le produit donna la réaction si caractéristique du pyrrol avec le bois de pin. L'acide retint de l'ammoniaque.

huile se rendre à la surface du mélange, en même temps qu'il se manifeste une forte odeur, dans laquelle on distingue celle de l'ammoniaque, ainsi qu'une autre qui rappelle celle des écrevisses pourries.

Au commencement de la distillation, on voit passer un liquide aqueux transparent et incolore, contenant les bases en solution; puis apparaissent des gouttelettes huileuses qui se dissolvent immédiatement dans la partie déjà distillée.

Quand les bases cessèrent de passer en quantité notable, on changea de récipient, et l'on obtint alors en petite quantité une huile plus pesante que l'eau. A la fin de la distillation, une huile surnageait la solution concentrée contenue dans la cornue. La quantité en est variable et dépend du temps plus ou moins long pendant lequel on a maintenu la distillation de l'huile d'os brute avant de changer de récipient. Elle contient d'ailleurs quelques-unes des bases moins volatiles sur lesquelles M. Anderson se propose de revenir.

On ajouta des fragments de potasse au produit de la distillation; les bases huileuses se séparèrent alors. On décanta la solution alcaline à l'aide d'un siphon, et l'on ajouta de nouvelles quantités de potasse tant que de l'eau se séparait. Une partie des bases huileuses resta néanmoins en dissolution dans la lessive de potasse, et il fallut, pour l'en extraire, soumettre celle-ci à la distillation.

Le produit de cette opération était extrêmement complexe, et l'on ne parvint qu'à l'aide d'une distillation fractionnée à en séparer les différentes substances. Ce procédé, le seul praticable, en fit néanmoins perdre beaucoup.

Lorsqu'on soumit à la distillation le mélange des bases, il s'en échappa de l'ammoniaque à une température très-basse. A 71° C., il entra en pleine ébullition, et un liquide entièrement limpide commença à distiller. Il ne passa cependant que peu de matière jusqu'à 100° ; elle fut mise à part, et l'on recueillit également le reste dans des récipients particuliers qu'on changea de 10 degrés en 10 degrés. Le point d'ébullition s'éleva rapidement jusqu'à 115° ; entre cette température et 120° , on recueillit beaucoup de liquide. La température s'éleva ensuite assez rapidement et l'on put encore recueillir assez de matière entre 132° et 137° ;

puis la distillation se ralentit jusqu'à ce que la température eût atteint 152°. A ce moment les produits changèrent de caractère. En effet, toute la matière recueillie à une température inférieure se dissolvait immédiatement dans l'eau, tandis que l'huile, qui commençait alors à passer, surnageait l'eau et ne se dissolvait que par l'agitation avec une grande quantité de ce liquide.

La distillation s'effectua un peu plus rapidement, jusqu'à ce que le thermomètre eût atteint 180°; quand on essaya une goutte du liquide avec du chlorure de chaux, elle donna immédiatement la réaction caractéristique de l'*aniline*. On recueillit donc à part tout ce qui passa encore : ce n'était plus qu'une petite fraction de la matière employée, et qui se composait principalement d'*aniline*.

Les différents produits de cette distillation furent rectifiés, et l'on obtint ainsi des bases, correspondant aux points auxquels le thermomètre s'était maintenu le plus longtemps dans la première distillation.

M. Anderson n'a examiné jusqu'à présent que la base la plus volatile, ainsi que la portion qui bouillait à 130° environ.

Pétinine. — La portion la plus volatile, obtenue par la distillation fractionnée, fut mêlée avec la petite quantité qu'on avait extraite de la lessive de potasse, et le tout fut soumis à une nouvelle rectification; il y avait encore beaucoup d'ammoniaque.

On obtint ainsi une nouvelle base, à laquelle M. Anderson donne le nom de *pétinine*, pour en rappeler la volatilité (πεταίνος).

La quantité qu'en contient l'huile d'os, est très-faible, car M. Anderson n'a retiré de 300 livres d'huile que de quoi déterminer la composition de l'alcaloïde, ainsi que les principaux caractères de quelques combinaisons. Toutefois, ce chimiste pense qu'en employant des mélanges réfrigérants dans la première distillation, on en obtiendrait davantage.

Une analyse de cet alcaloïde a donné : carbone, 66,66; hydrogène, 13,97. L'auteur en déduit les rapports $[C^8H^{20}N^2]$.

Il est incolore et limpide comme de l'éther, et possède un pouvoir réfringent très-considérable. Son odeur est très-piquante et ressemble à celle de l'ammoniaque, cependant elle s'en distingue en ce qu'à l'état étendu elle rappelle celle des pommes gâtées. Sa saveur est fort âcre. Il bout à 80° environ; l'auteur

avait trop peu de matière pour déterminer ce point d'une manière exacte, ni la pesanteur spécifique qui est moindre que celle de l'eau.

La *pétinine* est un alcaloïde très-puissant ; elle ramène immédiatement au bleu le tournesol rouge, et produit d'abondants nuages à l'approche d'une baguette humectée d'acide hydrochlorique. Elle se combine avec les acides concentrés en dégageant beaucoup de chaleur.

Elle se dissout, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles ; elle se dissout aussi dans une solution de potasse diluée, mais non pas dans une solution concentrée.

Elle donne des sels avec les bichlorures de platine et de mercure ; les deux sels sont solubles dans l'eau. Avec le chlorure d'or, elle donne un précipité jaune pâle insoluble dans l'eau bouillante, et non cristallin.

La *pétinine* précipite les sels ferriques. Elle précipite aussi les sels de cuivre, et l'hydrate précipité se dissout dans un excès de base avec une belle couleur bleue.

Les sels de *pétinine* cristallisent avec facilité et sont fort stables ; ils ne s'altèrent pas à l'air et ne s'y colorent pas par un contact prolongé. Ils sont tous solubles dans l'eau, et ceux formés par des acides volatils se subliment sans altération à l'état cristallisé.

Le *sulfate pétinique* s'obtient en neutralisant l'acide sulfurique étendu par l'alcaloïde. Par l'évaporation, il se dégage de la *pétinine*, et la solution, réduite à consistance de sirop, se concrète par le refroidissement en une masse feuilletée composée d'un sulfate acide. Ces cristaux sont très-acides au papier, très-solubles dans l'eau, et légèrement déliquescents dans l'air humide.

La solution de la *pétinine* dans l'acide nitrique, évaporée à siccité et chauffée doucement dans un bain de sable, donne un sublimé de *nitrate pétinique* en cristaux lanugineux.

L'acide hydrochlorique se combine avec la *pétinine* sèche en s'échauffant considérablement, et en formant du *chlorure pétinique*, très-soluble dans l'eau et se sublimant en belles aiguilles.

Lorsqu'on ajoute du chlorure platinique à une solution étendue de chlorure de *pétinine*, il reste en solution du *chlorure platinico-pétinique*. Si les deux liquides sont concentrés, ce dernier

se dépose sous la forme d'un précipité jaune clair, qu'on purifie par la cristallisation dans l'eau chaude; la solution, suffisamment concentrée, se remplit par le refroidissement de belles paillettes dorées, semblables à l'iodure de plomb. Elles sont assez solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude, et ne se décomposent pas par l'ébullition. Elles se dissolvent aussi dans l'alcool.

M. Anderson y a trouvé : carbone, 16,93; hydrogène, 4,17; platine, 35,34 — 35,54 — 35,51. Il en déduit les rapports $[C^8H^{20}N^2, H^2Cl^2, Pt^2Cl^2]$ (1).

Lorsqu'on ajoute une solution aqueuse de pétinine à une solution de chlorure mercurique, on obtient un précipité blanc, qui se dissout dans beaucoup d'eau chaude et s'y dépose ensuite à l'état cristallisé. Ce *chlorure mercurico-pétinique* est beaucoup plus soluble dans l'alcool, et la solution bouillante dépose par le refroidissement de belles paillettes argentines. Ce sel se décompose par l'ébullition de la solution aqueuse, en déposant une poudre blanche. Il se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique étendu.

Lorsqu'on traite la pétinine par l'acide nitrique concentré, elle se dissout et, par l'ébullition, quelques vapeurs nitreuses se manifestent; toutefois l'alcaloïde n'est que très-faiblement attaqué, ainsi qu'on peut s'en assurer en sursaturant le liquide par la potasse.

(1) L'équivalent $C^8H^{20}N^2$, attribué par M. Anderson à la pétinine, ne se laisse pas dédoubler dans ma notation, car il donnerait une somme impaire d'équivalents d'azote et d'hydrogène ($C^8H^{10}N$). D'un autre côté, l'extrême volatilité de la pétinine ne permet pas d'y supposer C^8 dans ma notation, ni N^2 .

Si les propositions que nous avons émises, M. Laurent et moi, sont exactes (et jusqu'à présent tous les faits connus s'accordent à les justifier), la composition de la pétinine est C^4H^9N ou $C^6H^{11}N$. Dans cette hypothèse, on aurait pour le chloroplatinate cristallisé, dont la purification est évidemment plus sûre que celle de l'alcaloïde :

	Expérience.	Calcul avec H^9 .	Calcul avec H^{11} .
C.	16,93	17,30	17,08
H.	4,17	3,58	4,27
Pt.	35,45	35,48	35,26

H^{11} s'accorde le mieux avec l'analyse de M. Anderson. C. G.

Une solution de chlorure de chaux l'attaque immédiatement à froid, en dégageant une odeur très-irritante; la solution reste incolore.

L'eau bromée, ajoutée goutte à goutte à la solution aqueuse de la pétinine, précipite une huile jaune, plus pesante que l'eau et insoluble dans les acides. La solution retient du bromure pétinique.

Picoline. — La portion du mélange des bases, bouillant entre 132° et 137°, contenait beaucoup de picoline (1). M. Anderson en a déterminé l'identité par l'analyse, ainsi que par les réactions.

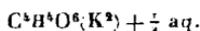
Ce chimiste est d'avis que l'odorine d'Unverdorben n'est autre chose que cette picoline, mélangée avec au moins une autre base, sur laquelle il se propose de revenir. La quantité de picoline contenue dans l'huile d'os est même considérable, et s'extrait de cette huile bien plus aisément que de l'huile du goudron de houille. En effet, 300 livres d'huile d'os lui en ont donné bien plus qu'en opérant sur quelques centaines de gallons d'huile de goudron.

Quant à l'aniline, quoique en général faible, la quantité n'en est pas peu considérable, comparativement à celle des autres alcaloïdes contenus dans l'huile d'os.

BERLIN. — Sur l'eau de cristallisation de quelques tartrates.

Les indications de MM. Dulk, Schaffgotsch, Mitscherlich, Dumas et Piria, relatives à l'eau de cristallisation des tartrates, n'étant pas toujours d'accord, M. Berlin a entrepris quelques nouvelles expériences (2).

Selon ce chimiste le tartrate de potasse neutre renferme, ainsi que l'indiquent MM. Dumas et Piria, $[2\text{KO}, \text{T}, \text{aq.}]$, c'est à dire



Il ne perd rien à 100°, mais à 108° il dégage 3,8 pour 100 d'eau.

(1) *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 147.

(2) *Archiv. der Pharm.*, t. LII, p. 257. — *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 358.

Le *tartrate de potasse et de soude* renferme 8 éq. (notat. unit. 4), comme l'admettent MM. Mitscherlich et Frésenius, et non pas 7 (not. unit. $7/2$), comme d'après MM. Dumas et Piria.

Le *tartrate de potasse et d'antimoine*, préparé soit par le refroidissement de la solution bouillante, soit par l'évaporation spontanée, renferme toujours la même eau de cristallisation, c'est-à-dire 2,63 pour 100 (not. dual. 1 at., not. unit. $\frac{1}{2}$ at.). A 100°, dans un courant d'air sec, il s'en dégage aisément les deux tiers ou 1,75 pour 100.; le reste ne s'en va que difficilement. Entre 160 et 180°, la perte se trouve être de 5,26 pour 100, mais une semblable perte a lieu aussi à 130°, si l'on maintient assez longtemps la température. Entre 200 et 220°, la perte est de 7,71, et le sel qui reste renferme : 14,16 carbone et 1,50 hydrogène, c'est-à-dire $[C^8H^4O^8, KO, Sb^2O^3]$.

Si on laisse évaporer spontanément ou qu'on évapore à 50 ou 60° la solution concentrée du *tartrate d'ammoniaque et d'antimoine*, on obtient des cristaux semblables à l'émétique, et qui renferment également un at. (not. dual.) d'eau de cristallisation. Cette eau se dégage à 70 et 80°; à 100°, il s'en dégage encore deux atomes. Si l'on refroidit brusquement la solution saturée, on obtient un sel pulvérulent, qui se présente quelquefois, par l'évaporation spontanée, en gros prismes à quatre faces, aplatis, et très-efflorescents. Ce sel perd à 100°, de 15,1 à 15,4 pour 100 d'eau. Le résidu contenait 50,4 pour 100 d'oxyde d'antimoine.

Le *tartrate de baryte et d'antimoine* contient $2\frac{1}{2}$ at. (not. dualist.) d'eau de cristallisation, à 100°, il perd en outre 2 at., et à 250°, 2 autres atomes.

Le *tartrate d'argent et d'antimoine* est anhydre ainsi que l'indiquent MM. Dumas et Piria; toutefois M. Berlin n'a pas réussi, comme ces chimistes et Wallquist, à faire perdre à ce sel, à 100°, 4,28 pour 100 d'eau, sans qu'il brûlât.

PASTEUR. — sur divers modes de groupement dans le sulfate de potasse.

« La forme primitive du sulfate de potasse, quelquefois dominante dans les cristaux, est celle d'un prisme rhomboïdal droit, dont l'angle des pans est peu éloigné de 120°. Celle des

formes qu'on rencontre le plus ordinairement dans cette substance, est un dodécaèdre à triangles isocèles, très-voisin du dodécaèdre régulier, offert par le prisme hexagonal. En modifiant tangentiellement l'arête du prisme rhomboïdal qui répond à l'angle voisin de 60° , on a un prisme hexagonal presque régulier, qui, par une modification des arêtes des bases, fournit le dodécaèdre en question. Nous retrouvons cette allure générale des formes du système du prisme hexagonal régulier dans toutes les substances qui, comme le sulfate de potasse, ont pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit sous l'angle voisin de 120° , telles que l'arragonite, le carbonate de baryte, le carbonate de strontiane, la chalkosine...

» M. Laurent avait eu l'obligeance de me remettre de beaux cristaux de sulfate de potasse, dont plusieurs offraient la base de la forme primitive, ainsi qu'une double bordure dodécaédrique. La mesure des angles indiquait, par une différence qui ne dépassait pas cependant 20 minutes, que ce double dodécaèdre appartenait bien au prisme rhomboïdal. Néanmoins la régularité d'un de ces cristaux était telle, que je désirai me convaincre autrement que cette forme n'appartenait pas au système hexagonal régulier. Rien n'était plus simple d'ailleurs, en voyant par les phénomènes optiques si le cristal était à un ou à deux axes. Je taillai, à cet effet, une lame à faces parallèles perpendiculairement à l'axe principal du cristal. Or je fus tout étonné lorsque, plaçant cette lame dans l'appareil de polarisation de Noremberg, je vis une étoile à six branches de teintes et de couleurs diverses, et embrassant chacune le même angle au centre. Il était prouvé, dès lors, que ce cristal, si régulier en apparence, était formé de parties diverses, groupées ensemble d'après une certaine loi de symétrie (1). J'étudiai ce phénomène plus en détail, et je fus bientôt assuré que parmi les cristaux de sulfate de potasse qu'on rencontre dans le commerce, il est extrêmement difficile de trouver un cristal qui soit homogène. Tous sont le résultat de groupements divers. Les teintes colorées qui se développent, lorsqu'on reçoit sur un analyseur la lumière

(1) Ce mode de groupement a déjà été signalé, il y a très-longtemps, par M. Brewster.

émmanée de la lame, et qui la frappe normalement après avoir été polarisée, mettent le mode de groupement en évidence de la manière la plus nette.

» J'ai joint à ce travail un tableau de figures coloriées qui sont le dessin exact des lames lorsqu'elles sont placées dans l'appareil de Noremburg. J'ai indiqué aussi la direction des axes cristallo-graphiques dans chacune des portions composant par leur ensemble un cristal unique. Le tableau des figures met, en outre, en évidence la loi qui règle les modes de groupement : l'angle au centre des diverses parties groupées est toujours voisin de 60 et de 90°, ou l'un des multiples de 60, 120 et 180°. Et, comme chacun de ces angles peut s'associer aux autres, pourvu que la somme fasse 360 degrés, on conçoit qu'il y a une foule de groupements possibles qui s'y réalisent en effet, et dont j'ai donné les dessins pris sur les cristaux taillés normalement à l'axe principal.

» L'étude des groupements du sulfate de potasse acquiert une plus grande importance, si l'on remarque que plusieurs groupements analogues ont déjà été signalés dans les mêmes substances que je rapprochais tout à l'heure, et qui ont toutes pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit voisin de 120 degrés. La relation intime de ces substances nous indique que l'étude des groupements dans l'une d'elles est une étude faite pour les groupements des autres. Or le sulfate de potasse, facile à obtenir en beaux cristaux, se prêtait très-bien à ce genre de recherches » (1).

S. CLOEZ.—sur l'emploi du chloroforme comme dissolvant.

M. Cloëz (2) appelle l'attention des chimistes sur l'emploi qu'on pourrait faire du chloroforme comme dissolvant. Ce liquide, en effet, dissout abondamment les corps gras et résineux, et généralement tous les produits très-carbonés.

Le caoutchouc est, sans contredit, une des substances les plus réfractaires à l'action des dissolvants. Le chloroforme le dissout

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 304.

(2) *Recueil des trav. de la Société d'émulat. pour les sciences pharm.* janvier 1848, p. 230.

à froid beaucoup mieux qu'aucun autre liquide, et il l'abandonne par l'évaporation, avec toutes ses propriétés premières.

Le chloroforme dissout en grande quantité la résine copal, et donne une dissolution limpide qui pourrait être employée comme vernis.

Le chrysène est difficile à purifier au moyen des dissolvants habituellement employés; on peut l'obtenir très-pur et en fort peu de temps, en le dissolvant à chaud dans le chloroforme, et laissant refroidir lentement la dissolution.

**J. PIERRE, DOEPPING. — Sur les combinaisons
de l'acide sulfureux avec l'eau.**

Suivant M. Pierre (1), l'anhydride sulfureux, en se combinant avec l'eau, donne naissance à un hydrate cristallisé, contenant plus de 28 pour 100 d'acide, et qu'on peut représenter par les rapports $[SO^2, 9H^2O]$. Cet hydrate, dont la formation avait déjà été observée par M. A. de la Rive, cristallise facilement dans une dissolution concentrée d'acide sulfureux, à une température de 2 ou 3 degrés au-dessus de la température de la glace fondante.

Voici le procédé de préparation recommandé par M. Pierre : Dans une dissolution concentrée d'acide sulfureux, qu'on a soin de maintenir froide, en l'entourant de glace pilée ou de neige fondante, on fait passer un courant de gaz sulfureux, préalablement lavé; au bout de quelques minutes, on obtient un dépôt cristallin, qui augmente rapidement, si le courant de gaz est soutenu. Lorsqu'on veut obtenir des cristaux un peu volumineux, il ne faut pas faire plonger dans le liquide le tube qui conduit le gaz, de peur de l'agiter. On peut obtenir ainsi, en quelques heures, une quantité assez considérable de ces cristaux, plusieurs centaines de grammes.

La forme de ces cristaux paraît se rapporter au prisme rhomboïdal oblique. Ils sont beaucoup plus denses que l'eau; ils s'y dissolvent assez facilement, et la dissolution ne précipite nullement le chlorure de barium.

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 416.

L'eau, à 10°, en dissout environ la moitié de son poids, et exhale alors une forte odeur d'acide sulfureux. Lorsque ces cristaux sont bien égouttés, ils peuvent être conservés pendant assez longtemps au contact de l'air, dans un vase ouvert, dans un entonnoir, par exemple, sans absorber d'une manière sensible l'oxygène atmosphérique, beaucoup plus longtemps qu'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux.

Exposés à une température un peu élevée, ces cristaux fondent d'abord, puis abandonnent du gaz sulfureux, en laissant pour résidu de l'eau qui se volatilise ensuite complètement.

Abandonnés, dans un flacon bouché, dans un lieu dont la température ne s'élève pas au-dessus de 4 degrés, ils peuvent être conservés longtemps, mais ils fondent si la température est tant soit peu plus élevée, en abandonnant une partie de leur acide sulfureux.

M. Pierre a également observé que l'anhydride sulfureux liquide ne dissout pas d'eau en quantité notable, sous la pression ordinaire, et à la température de — 10 ou — 12 degrés. A 10 ou 12 degrés au-dessus de zéro, et sous une pression de plusieurs atmosphères, l'anhydride sulfureux peut même être agité souvent et longtemps avec de l'eau, sans en absorber notablement.

La combinaison décrite par M. Pierre n'est pas la seule qu'on obtienne avec le gaz SO^2 et l'eau. M. Doepping (1) en a décrit une autre qui correspond au type sulfite.

Voici ce qu'en dit M. Doepping. Lorsqu'on fait passer du gaz sulfureux lavé à l'eau, dans un flacon rempli d'eau pure et maintenu dans de la glace, il se sépare une matière cristalline dès que l'eau a absorbé une quantité considérable du gaz. A quelques degrés au-dessus du point de fusion de la glace, les cristaux se redissolvent dans le liquide surnageant. Si l'on expose ensuite la solution limpide à une température inférieure de quelques degrés à zéro, les cristaux se forment de nouveau, et de manière à produire des cubes groupés ensemble. A — 3° C. on peut séparer ces cristaux du liquide surnageant, les exprimer entre

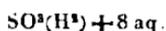
(1) *Bulletin scientifique de l'Académie de St-Petersbourg. — Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIV, p. 255.

du papier et les conserver dans un flacon sec. Entre -1° C. et 2° C. ils commencent à devenir humides, et fondent ensuite en émettant du gaz sulfureux. Si l'on essaye de les dessécher, à -5° , sous une cloche sur de l'acide sulfurique, ils se décomposent, et l'eau est absorbée par l'acide sulfurique.

M. Doepping trouva dans les cristaux cubiques 10,14 — 8,46 — 9,73 pour 100 d'eau ; ces données correspondent à $[\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}]$ ou



et les cristaux de M. Pierre en sont conséquemment l'hydrate



M. Doepping paraît avoir aussi remarqué ces derniers ; du moins il mentionne qu'en exposant à 6° ou 7° au-dessous de zéro le liquide d'où les cristaux cubiques s'étaient déposés, celui-ci se prit en un amas de cristaux feuilletés.

C. CLAUS. — sur les combinaisons des métaux voisins du platine.

M. Claus a publié (1) quelques expériences sur des combinaisons de l'iridium, de l'osmium, du ruthénium et du platine.

Réaction du chlorure iridique avec le nitrate d'argent. — On sait que les bichlorures des différents métaux voisins du platine ne sont pas précipités par le nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent pur, attendu qu'une partie du bichlorure non décomposé se précipite en même temps. Dans l'analyse de ces combinaisons, il faut donc d'abord les décomposer par des alcalis avant d'en déterminer le chlore par le nitrate d'argent.

Ce réactif se comporte surtout d'une manière caractéristique avec la combinaison de chlorure de potassium et de bichlorure d'iridium : dans le premier moment on obtient un précipité floconneux, indigo foncé, mais qui pâlit déjà au bout de quelques secondes, et finit par se décolorer entièrement. Le liquide surnageant le précipité est incolore : il ne renferme que du ni-

(1) *Bullet. scient. de l'Acad. de St-Petersb. — Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 348. — V. un travail antérieur du même chimiste. — *Comptes rendus des trav. de chim.*, 1847, p. 28.

trate de potasse, du nitrate d'argent, de l'acide nitrique libre, mais point d'iridium.

M. Claus a trouvé dans le précipité :

Iridium.	25,32	26,96	26,90
Argent.	46,36	45,01	44,00
Chlore.	27,82	28,03	29,10

Il le représente, en conséquence, par les rapports $[3\text{Ag}^2\text{Cl}^2, \text{Ir}^4\text{Cl}^6]$.

Cette formule suppose la réduction du bichlorure d'iridium employé à l'état de sesquichlorure, et conséquemment un dégagement d'oxygène pendant la réaction.

Le précipité est insoluble dans l'eau et les acides, très-peu soluble dans l'ammoniaque. Si on l'arrose d'ammoniaque et qu'on abandonne le mélange pendant quelques jours, il s'en dissout une partie, tandis qu'une autre se convertit en une poudre cristalline, brillante et de couleur jaune clair, tirant sur le vert. Les cristaux se présentent au microscope sous forme de rhombes, de l'éclat du diamant. Cette substance est identique au précipité précédent; on l'obtient immédiatement, sans la coloration bleue, avec une solution bouillante de chlorure potassico-iridique.

Action de l'acide sulfureux et du sulfite de potasse sur les chlorures des métaux platinoïdes. — L'acide sulfureux réduit les chlorures supérieurs des métaux platinoïdes: ainsi il fait passer le bichlorure de platine à l'état de protochlorure, le bichlorure d'iridium à l'état de sesquichlorure, etc. Mais si l'on fait agir du sulfite de potasse sur les chlorures doubles de ces métaux, il se produit une série de combinaisons particulières, contenant de l'acide sulfureux.

Combinaisons de sesquichlorure d'iridium et de chlorure de potassium. — Pour préparer la combinaison double de chlorure de K et de sesquichlorure d'iridium, on délaye 1 p. de la combinaison de chlorure de K et de bichlorure d'iridium, réduite en poudre fine, dans 8 p. d'eau et l'on fait passer dans le mélange du gaz sulfureux jusqu'à ce que presque tout soit dissous avec une couleur vert-olive; le bichlorure passe alors à l'état de sesquichlorure en même temps qu'il se produit de l'acide

sulfurique et de l'acide hydrochlorique. Si la combinaison double employée contient de faibles mélanges de platine, de palladium, d'osmium, de rhodium ou de ruthénium, ces métaux ne sont pas dissous, attendu que leurs chlorures doubles ne sont pas attaqués, à la température ordinaire, par l'acide sulfureux, et qu'ils sont d'autant moins solubles dans l'eau que celle-ci est plus saturée d'un autre sel.

Si l'on neutralise ensuite le liquide ainsi traité par une solution, aussi concentrée que possible, de carbonate de potasse, il se produit immédiatement un précipité cristallin d'un vert-olive clair, et composé de petits prismes brillants de sesquichloriridate de potassium (combinaison de chlorure de K et de sesquichlorure d'iridium).

M. Claus a trouvé dans le sel séché à l'air :

Iridium.	37,14	37,40	37,25
Potassium.	22,33	22,35	22,48
Chlore.	40,39	40,24	40,25
Eau.	9,45		

Il représente ces résultats par les rapports $[3K^2Cl^2 + Ir^4Cl^6 + 6aq.]$

En notant l'iridium $Ir_{2/3} = Ir^3$, comme dans les sels ferriques, on aurait (1) :

Type chlorure.	$Cl^2(M^3)$
Chlorure potassico-iridique.	$Cl^2(KIr_{2/3}) + aq.$

Le sel s'effleurit aisément dans l'air chaud, en devenant opaque et en se recouvrant d'une poudre vert clair. Il est insoluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'eau; la solution est d'un vert-olive et paraît un peu pourprée quand on la regarde contre la lumière; elle possède la saveur métallique et amère du bichlorure d'iridium.

Il est moins altérable que le sel double de bichlorure, et sa

(1) Il peut y avoir différents types de chlorures polymères, comme il y a des polycyanures. Ainsi, il n'est pas prouvé que tous les chlorures renferment sous le même volume ClM ; il peut y en avoir qui renferment Cl^2M^2 , d'autres Cl^3M^3 , etc. Au reste, rien n'empêche de formuler aussi le sel double iridique de la manière suivante :

Type chlorure.	$Cl(M)$	
Sel iridique	$Cl(K_{1/2}Ir_{2/3}) + 1/2aq.$	C. G.

solution peut être évaporée à siccité, tandis que celle du sel de bichlorure acquiert alors une teinte vert foncé.

Les alcalis le décomposent difficilement, et ce n'est qu'en évaporant les alcalis avec la solution qu'il s'en sépare du perhydrate iridique bleu, par l'absorption de l'oxygène.

L'eau régale le convertit aisément en sel de bichlorure. Le nitrate d'argent en précipite immédiatement le sel double de chlorure d'argent, décrit plus haut [$3\text{Ag}^2\text{Cl}^2, \text{Ir}^4\text{Cl}^6$], ou bien

Chlorure argento-iridique. $\text{Cl}^2(\text{AgIr}_2)$.

On peut encore obtenir par d'autres moyens la combinaison de chlorure de K et de sesquichlorure d'iridium : ils consistent à exposer la combinaison du bichlorure au rouge faible et à lessiver le produit par l'eau, ou bien à mélanger le sel avec un tiers de son poids de carbonate de K et à calciner légèrement. On obtient, dans les deux cas, des solutions vert-olive, d'où la combinaison cristallise avec du chlorure de potassium. Toutefois, en employant ce procédé, on réduit aussi beaucoup d'iridium, et le meilleur moyen de préparation est toujours celui par l'acide sulfureux.

La solution du sel de bichlorure réduit par l'acide sulfureux, et d'où la plus grande partie du sel de sesquichlorure a été précipitée par le carbonate de potasse, conserve à la température ordinaire sa couleur vert-olive ; mais si on la chauffe, elle rougit au bout de quelque temps et devient finalement d'un jaune clair. Il se produit alors plusieurs combinaisons particulières, contenant du sulfite, et qui se séparent par l'évaporation, soit à l'état pulvérulent, soit sous forme cristalline. La séparation et la purification de ces produits présente de grandes difficultés, attendu qu'ils se précipitent mêlés avec du chlorure de potassium, du sulfate et du sulfite de potasse. Aussi n'en obtient-on pas beaucoup, à cause de leur grande solubilité dans le sulfite de potasse ; il s'en précipite, il est vrai, par l'addition de l'eau à la solution, mais c'est alors toujours à l'état de mélange.

M. Claus a réussi à isoler trois de ces combinaisons : 1° un sel rose et cristallin ; 2° une substance couleur d'ambre, diaphane et de la consistance de la térébenthine ; 3° une combinaison blanche et pulvérulente. Ces produits donnent, à l'analyse, de la

potasse, de l'acide sulfureux, du chlore et de l'oxyde irideux, en proportions variables; ils sont peu solubles dans l'eau, presque sans saveur, dégagent par la chaleur du gaz sulfureux, et ne se décomposent que difficilement par la calcination. Ils se dissolvent assez aisément dans l'acide hydrochlorique, en perdant une partie de leur acide sulfureux, et passent alors à l'état de sels très-solubles, cristallins et d'une saveur sucrée. Leurs solutions aqueuses donnent avec le chlorure de baryum des précipités blancs et floconneux, peu solubles dans l'acide hydrochlorique, mais s'y dissolvant entièrement, surtout par la chaleur. Les alcalis ne les décomposent que difficilement, et n'en séparent du perhydrate bleu que par une longue ébullition. Ces sels s'oxydent aussi très-lentement par l'eau régale; avant de passer à l'état de sel de bichlorure, ils deviennent alors d'une couleur cerise foncé.

a. Sel rose. On fait dissoudre 1 p. de sel de sesquichlorure dans 12 p. d'eau; on mélange le liquide avec une solution de 1/2 p. de carbonate de potasse, préalablement saturée par du gaz sulfureux, et l'on chauffe le mélange dans une capsule jusqu'à ce que la teinte vert-olive soit passée au rouge. On abandonne ensuite la matière. Au bout de deux jours le sel rose est déposé; s'il s'est formé en même temps du sel blanc et pulvérent, on l'en sépare par décantation, et l'on lave bien les cristaux à l'eau froide.

Le sel rose cristallise en petits prismes hexagones à face terminale droite, de la forme de l'émeraude; il est couleur de chair ou d'un rouge de minium, et possède une saveur douceâtre, un peu hépatique. Quand on le dissout dans l'eau chaude, il se décompose en partie, et l'on ne retire de la solution qu'une faible portion du sel non altéré; on ne peut donc pas le faire recristalliser.

Il se décompose très-lentement par la calcination; il dégage alors beaucoup de gaz sulfureux, un peu de soufre, en laissant de l'iridium, mêlé avec un sel composé d'atomes égaux de sulfate et de chlorure de K.

Il se dissout mieux dans la potasse que dans l'eau; à chaud, la solution, d'abord jaune clair, devient d'un vert foncé. Si on la sature par l'acide nitrique, elle redevient jaune et il se précipite

un dépôt blanc et floconneux ; mais si l'on chauffe longtemps la solution alcaline sans y ajouter de l'acide, il se précipite un peu de perhydrate bleu.

L'eau régale le convertit très-difficilement en sel de bichlorure.

Le sel séché à l'air perd, à 180°, 14,7 à 15 pour 100 d'eau.

Le sel desséché à cette température a donné à M Claus les résultats suivants :

Iridium.	31,62	31,87	31,72	31,14
Potasse.	30,10	8,80	29,65	29,36
Anh. sulfureux.	20,90	20,61	20,90	21,10
Chlore.	17,16	17,10	17,34	17,62

Ce chimiste en déduit les relations $[\text{Ir}^2\text{Cl}^3 + 3(\text{SO}^2, \text{K}^2\text{O})]$.

b. Le sel précédent se dissout aisément, avec une couleur jaune, dans l'acide hydrochlorique, et si l'on évapore la solution, il se dégage du gaz sulfureux. Dès que la solution s'est concentrée, elle rougit et il cristallise un beau sel rouge en prismes de l'éclat du diamant et d'une couleur plus intense que le sel précédent. Ce sel nouveau présente une saveur douce et astringente, se dissout aisément dans l'eau en la colorant en jaune, et ne se dissout pas dans l'alcool. Si l'on humecte d'eau les cristaux, ils s'y combinent et deviennent opaques et jaunes en perdant leur éclat. Chauffés fort, ils dégagent du gaz sulfureux en laissant un mélange d'iridium et de chlorure potassique. Les alcalis les décomposent difficilement ; l'eau régale ne les transforme qu'à la longue en sel de bichlorure.

L'analyse du nouveau sel a donné :

Iridium.	33,22	32,119
Potassium.	25,24	24,30
Anh. sulfureux	10,23	10,00
Chlore.	29,33	28,52

Le sel séché à l'air renferme 5,6 pour 100 d'eau qui ne se dégage que difficilement à 180° C.

Ces résultats correspondent aux rapports $[\text{I}^2\text{Cl}^3 + (\text{SO}^2, \text{K}^2\text{O}) + \text{K}^2\text{Cl}^2]$; d'où l'on voit que l'acide hydrochlorique n'a décomposé que la moitié du sulfite contenu dans le sel rose, pour le remplacer par une quantité équivalente de chlorure.

Il ne faudrait cependant pas considérer les deux sels comme de simples combinaisons de sulfite, de sesquichlorure d'iridium

et de chlorure de potassium, analogues aux sels doubles; car, s'il en était ainsi, on ne comprendrait pas pourquoi l'acide hydrochlorique ne décompose pas tout le sulfite du sel rose, et pourquoi d'ailleurs les alcalis n'y donnent pas les réactions des sesquisels d'iridium.

Ce sont là des types nouveaux sur lesquels il faut attendre de nouveaux renseignements avant de se prononcer.

c. La *combinaison poisseuse* couleur d'ambre est très-difficile à préparer, et l'on réussit rarement à l'obtenir pure. Voici comment M. Claus y est parvenu plusieurs fois. Après que le sel rose *a* s'est déposé de la solution du sel de sesquichlorure traitée par le sulfite de potasse, on réduit le liquide par l'évaporation jusqu'à un faible volume; il se sépare alors ordinairement un mélange pulvérulent de sel blanc et de sel rose. On décante le liquide surnageant, on le réduit encore davantage, et l'on y ajoute beaucoup d'eau. Il se produit alors des flocons blanc jaunâtre qui, après avoir été chauffés avec le liquide, se rendent au fond de la capsule sous la forme d'une masse gluante d'un blanc sale. Dans cet état, la substance n'est pas encore pure, mais elle est mêlée de sel blanc. On porte ensuite le liquide à l'ébullition jusqu'à ce que tout soit redissous, et l'on filtre la solution bouillante. Au bout de quelques jours, on trouve déposée la combinaison sous la forme d'une masse diaphane, d'un beau jaune ambré, et de la consistance de la térébenthine. Elle se dessèche en une matière amorphe, cassante et diaphane, d'un jaune-olive en poudre.

Le produit desséché a donné à l'analyse :

Iridium.	31,40	31,46
Potasse.	29,50	29,45
Anh. sulfureux. . .	30,58	30,83
Chlore.	5,26	5,70

Ces résultats conduisent aux relations $[\text{Ir}^2\text{O} + 3\text{SO}^2 + 2\text{K}^2\text{O} + \text{Cl}]$.

d. Le *sel blanc* se produit, en même temps que les sels précédents, dans l'action du sulfite de potasse sur le sel de bichlorure d'iridium.

On l'obtient en petite quantité en mêlant avec beaucoup de sulfite de potasse la solution d'où le sel *a* s'est déposé, et rédui-

sant le mélange par l'évaporation. Le sel blanc se dépose alors à l'état pulvérulent. On le lave sur un filtre à l'eau distillée, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage donnent par le chlorure de baryum un précipité entièrement soluble dans l'acide hydrochlorique.

A l'état de pureté, cette combinaison constitue une poudre blanche un peu cristalline, presque insoluble dans l'eau et sans saveur. L'acide hydrochlorique la dissout aisément, en dégageant du gaz sulfureux et en la transformant en sel *e*.

Il est plus soluble dans la potasse que dans l'eau; la solution alcaline se décompose par la chaleur au bout de quelque temps, en précipitant du perhydrate iridique bleu.

Le sel blanc dégage, par la chaleur, du gaz sulfureux en laissant un mélange d'iridium et de sulfate de potasse.

Il perd à 180° 10 pour 100 d'eau. Le sel desséché a donné à l'analyse :

Iridium.	24,74	24,33
Potasse.	34,29	34,48
Anh. sulfureux. . .	40,70	40,47

Ces résultats conduisent aux relations $[3(K^2O,SO^2) + Ir^2O, 2SO^2]$. L'eau de cristallisation correspond à 5 aq.

e. Si l'on traite le sel précédent par l'acide hydrochlorique, on obtient une solution jaune clair qui donne par l'évaporation des cristaux de même couleur. Ce sel est très-soluble dans l'eau, possède une saveur piquante, un peu douceâtre et astringente; la chaleur le décompose en acide sulfureux, iridium et un mélange de sulfate et de chlorure de K.

Ce nouveau sel a donné à l'analyse :

Iridium.	25,00
Anh. sulfureux. . . .	17,33
Chlore.	26,47

On en déduit $[Ir^2O, 2SO^2 + 3K^2Cl^2]$.

Combinaisons de l'osmium. — *a*. La combinaison du bichlorure d'osmium et de chlorure de K n'est pas altérée par le gaz sulfureux à la température ordinaire. Si l'on délaye le sel réduit en poudre fine dans de l'acide sulfureux aqueux, aussi concentré que possible, il s'en dissout moins que dans l'eau pure; mais si l'on chauffe le liquide, il s'établit une décomposition partielle.

La solution se colore alors en vert foncé, en séparant de l'oxyde osmique noir, et si l'on filtre ensuite le liquide bouillant, il dépose par le refroidissement des cristaux de la combinaison de bichlorure non altérée.

Mais si l'on chauffe une solution de ce sel avec du sulfite de potasse, elle se colore d'abord en rose foncé, puis en rose clair, et finit par devenir incolore; en même temps il se forme un précipité blanc, pulvérulent, qui, bien lavé renferme $[3(K^2O,SO^2) + Os^2O,2SO^3 + 5aq.]$, et présente par conséquent une composition semblable à celle du sel d'iridium *d*.

Ce sel s'obtient en grande quantité, et sa préparation réussit mieux que celle des combinaisons analogues, formées par les autres métaux platinoïdes.

C'est une poudre légère, comme de la magnésie, blanche et d'un léger reflet rosé, et qui se compose de petites paillettes très-fines. Elle est peu soluble dans l'eau et n'a presque pas de saveur. Elle se comporte d'ailleurs comme le sel d'iridium, avec la différence qu'elle se décompose déjà à 180° , en devenant d'un violet sale, tandis que le sel d'iridium supporte sans altération une chaleur élevée.

Les vapeurs d'acide osmique incommode beaucoup dans l'analyse de ce sel; M. Claus recommande l'emploi de l'hydrogène surfuré contre les effets toxiques de ces vapeurs. Si l'on respire le gaz hydro-sulfuré il dissipe aussitôt l'irritation la plus violente, causée par elles; toutefois ce gaz n'agit qu'en l'administrant immédiatement après l'intoxication; plus tard son action est presque nulle.

Le sel desséché à 100° contenait :

Osmium.	22,10	22,30
Potasse.	30,95	31,35
Anh. sulfureux.	35,76	

b. En traitant le sel précédent par de l'acide hydrochlorique, on obtient un sel brun rouge et cristallin d'une saveur âcre, et très-soluble.

Il renferme :

Osmium.	25,00
Potassium.	29,38
Anh. sulfurique.	16,40
Chlore.	26,75

Ces résultats donnent les rapports $[3K^2Cl^2 + Os^2O,2SO^2]$

Combinaisons du platine. — On sait que le bichlorure de platine passe, par l'action du gaz sulfureux, à l'état de protochlorure. Si l'on abandonne le liquide, chargé de ce gaz, il finit par se décolorer. Si l'on sature par la potasse le liquide décoloré, il redevient jaune clair, et la solution donne par l'évaporation d'abord des cristaux de sulfate de potasse, puis un mélange de sels, parmi lesquels se trouve une combinaison particulière que M. Claus n'a pas encore réussi à purifier; elle est en effet très-soluble, et difficile à séparer de chlorure et de sulfate. Si l'on abandonne ce sel, d'abord très-soluble, dans un lieu chaud, il se dédouble par l'eau en un sel blanc jaunâtre, peu soluble, et en un sel jaune cristallisable. L'auteur se propose de revenir prochainement sur ces combinaisons.

La combinaison du bichlorure de platine et de chlorure de K est aussi peu soluble et inaltérable dans l'acide sulfureux que le sel d'osmium, à la température ordinaire. Mais si l'on chauffe la combinaison platinique avec une solution de sulfite de potasse, elle finit par se dissoudre en donnant un liquide incolore. Celui-ci donne, par l'évaporation, un précipité blanc qu'il faut bien laver.

Il renferme $[3(K^2O,SO^2) + Pt^2O,2SO^2 + 5/2 aq.]$. Il ressemble beaucoup au sel d'osmium, est peu soluble, presque sans saveur, et plus pesant que ce dernier. Avec l'acide hydrochlorique, il se comporte autrement que les sels précédents: tout l'acide sulfureux est expulsé, et l'on obtient la combinaison du bichlorure de platine et de chlorure de K.

M. Claus a trouvé dans le sel blanc desséché :

Platine.	24,20
Potasse.	34,50
Anhydr. sulfureux.	39,77

Combinaison du ruthénium. — A la température ordinaire, l'acide sulfureux n'agit que difficilement sur la combinaison de sesquichlorure de ruthénium et de chlorure de K. Si l'on chauffe ce sel avec du sulfite de potasse, il ne se décolore pas, comme les sels correspondants des autres métaux, mais il prend une teinte rouge plus foncée, et le liquide précipite en petite quantité une poudre couleur isabelle. En évaporant à siccité, reprenant par l'eau et évaporant, on obtient une nouvelle quantité de

ce précipité; le liquide lui-même conserve une teinte orangée. Si l'on répète alternativement l'évaporation et la dissolution, on finit par avoir un précipité presque blanc, qui possède probablement une composition analogue à celles des sels blancs, formés par les autres métaux platinoides.

Une petite quantité du sel isabelle a donné à M. Claus les nombres suivants :

Ruthénium.	29,21	29,46
Potasse.	27,54	
Anhydr. sulfureux.	38,24	

Ces résultats conduisent à une formule différente de celle des combinaisons précédentes, savoir $[K^2O, SO^2 + Ru^2O, SO^2]$. C'est donc du sulfite potassico-ruthéneux.

Quant aux bichlorures de rhodium et de palladium, M. Claus en avait eu trop peu pour examiner les réactions avec l'acide sulfureux.

TH. KERNDT. — Analyses de minéraux.

M. Kerndt a analysé les minéraux suivants (1) :

Felsite. — Une felsite verte, cristallisée, de Bodenmaïs, a donné :

	Moyenne de 2 analyses.	Oxygène.
Silice.	63,657	33,07
Ox. ferreux.	0,451	0,10
Chaux.	0,394	0,10
Ox. manganoux.	0,153	0,03
Alumine.	17,271	8,08
Magnésie.	2,281	0,88
Potasse.	10,659	1,80
Soude.	5,134	1,31
	100,000	

Densité, 2,5465 — 2,549. M. Kerndt en déduit les rapports $[3K^2O, 2Si^2O^3 + 2(Al^2O^3, 3Si^2O^3)]$, qu'on pourrait peut-être simplifier en admettant le rapport 2 : 1 entre l'oxygène de la silice et l'oxygène de la somme des bases; on ferait ainsi rentrer la

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIII, p. 207.

felsite dans la formule du feldspath orthose, qui est dans ma notation :



Oligoclose. — L'oligoclose de Boden près Marienberg, dans l'Erzgebirge, a donné (D 2,66 — 2,68) :

	Moyenne des analyses.	Oxygène.
Silice.	61,958	32,19
Alumine.	22,658	10,58
Ox. ferrique.	0,348	0,10
Magnésie.	0,104	0,03
Ox. manganique.	0,306	0,11
Chaux.	2,025	0,57
Potasse.	3,079	0,52
Soude.	9,432	2,41
	100,000	

M. Kerndt en déduit $[\text{Na}^2\text{O}, \text{Si}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{Si}^2\text{O}^3]$.

Bodenite. — M. Breithaupt désigne sous ce nom un minéral cérifère qu'on trouve empâté dans l'oligoclose de Boden, en fibres prismatiques de couleur brune, rougeâtre, plus ou moins foncée; densité, 3,523.

M. Kerndt y a trouvé :

	Moyenne des analyses.	Oxygène.
Silice.	26,12	13,57
Alumine.	10,33	4,82
Ox. ferreux.	12,05	2,68
Yttria.	3,47	3,47
Chaux.	6,32	1,79
Magnésie.	2,33	0,90
Ox. manganoux.	1,61	0,36
Potasse.	1,21	0,20
Soude.	0,84	0,21
Ox. céreux.	10,46	1,55 (1)
Ox. lanthaneux.	7,56	1,08
Eau.	3,01	2,67
	99,27	

(1) Le poids atomique du cérium est supposé égal à 575, et celui du lanthane égal à 600.

M. Kerndt en déduit les rapports $[Al^4O^3, Si^3O^3 + 9R^2O, 2Si^3O^3]$.

Muromontite. — Sous ce nom, l'auteur désigne un autre minéral cérifère qu'on rencontre dans les environs de Mauersberg près Marienberg, dans l'Erzgebirge. Il est en grains noirs, avec un reflet verdâtre, et complètement amorphe. Densité, 4,263 — 4,265.

Ce minéral renferme :

	Moyenne des analyses.	Oxygène.
Silice.	31,089	16,14
Alumine.	2,23	1,04
Glucine.	5,51	3,47
Yttria.	37,14	7,38
Ox. ferreux.	11,23	2,49
Magnésie	0,42	0,16
Ox. manganoux.	0,90	0,20
Chaux.	0,71	0,20
Soude.	0,65	0,16
Potasse.	0,17	0,03
Ox. lanthaneux.	3,53	0,50
Ox. cérique.	5,54	0,82
Eau.	0,82	0,73
	99,939	16,14

M. Kerndt en déduit les rapports $Si^3O^3 : Al^4O^3 : R^2O :: 16,14 : 1,04 : 16,14$.

Il me semble évident que le minéral présente le rapport 1 : 1 pour la silice et la somme des bases.

W. HEINTZ, R. HERMANN. — Sur les phosphates de manganèse.

M. Heintz (1) a soumis à l'analyse les différents phosphates manganoux.

Phosphate manganoux. — On obtient ce sel en précipitant un sel manganoux par le phosphate de soude ordinaire, et dissolvant le précipité dans l'acide phosphorique. Il s'obtient alors par l'évaporation en petits cristaux prismatiques, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Ce sel renferme : oxyde manganoux, 25,42 — 24,60 ; anhydr.

(1) *Ann. de Poggend.*, t. LXXIV, p. 449.

phosphorique, 48,98—49,17; eau d'hydrat. , 13,24—12,77; eau de cristallisation, 13,19 — 13,24, c'est-à-dire [$P^2O^5, Mn^2O, 2H^2O + 2 aq.$] ou dans ma notation

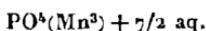


L'eau de cristallisation s'en va entre 110° et 120°.

Phosphate trimanganeux. — Ce sel s'obtient en précipitant le sulfate manganeux par le phosphate de soude ordinaire. C'est une poudre blanche, légère, fort peu soluble dans l'eau, et complètement amorphe.

M. Heintz a trouvé dans le phosphate trimanganeux : oxyde manganeux, 43,91 — 43,66; anhyd. phosphor., 29,32—29,82; eau s'en allant entre 110° et 120°, 15,95—15,85; eau ne se dégageant que par la calcination, 11,25 — 11,39 — 11,15 — 11,10.

Ces analyses donnent [$P^2O^5, 3Mn^2O + 7H^2O$], ou dans ma notation :



3/2 s'en vont à 110°, et 4/2 ou 2 aq. par la calcination.

L'ammoniaque convertit le sel précédent dans le sel double analysé par M. Otto.

Phosphate ammoniaco-bimanganeux. — Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte une solution de sulfate manganeux, additionné de sel ammoniac et d'ammoniaque, dans une solution ammoniacale de phosphate de soude, il se produit un précipité visqueux qui se transforme au bout de quelque temps en paillettes cristallines. C'est le sel d'Otto. L'analyse a donné :

	Heintz.	Otto.
Eau	} 23,51	15,14
Ammoniaque		9,16
Ox. manganeux	38,35	37,84
Anh. phosphorique	38,37	37,86
	<hr/>	
	100,23	

Ce sel renferme par conséquent [$P^2O^5, 2Mn^2O, Am^2O + 2 aq.$] ou bien



Phosphate bimanganeux. — On aiguise par de l'acide acétique, hydrochlorique ou phosphorique, une solution de sulfate manganeux, et l'on y ajoute du phosphate de soude ordinaire,

jusqu'à ce que le précipité qui disparaît d'abord, soit devenu persistant, et de manière à laisser encore du manganèse en dissolution. Par le repos, ce précipité se convertit en une masse cristalline, rougeâtre, très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans les acides.

Ce sel renferme : oxyde manganeux, 34,58 — 34,43 ; anhyd. phosphor., 34,61 — 34,86 ; eau se dégageant entre 100° et 120°, 23,30 — 22,09 — 22,02 ; eau se dégageant à 200°, 4,23, puis par la calcination 4,38. On a donc $[P^2O^5, 2Mn^2O, H^2O + 6 \text{ aq.}]$, ou bien



Phosphate manganique.—M. R. Hermann (de Berlin) a fait de son côté quelques expériences (1) sur le phosphate manganique, au laboratoire de M. Heintz.

Il prépara d'abord de l'oxyde manganique pur par le procédé suivant. Il précipita une solution de sulfate manganeux par un très-léger excès de nitrate de baryte, évapora à siccité le liquide filtré, et chauffa le résidu de manière à détruire le nitrate. Le résidu n'était pas encore de l'oxyde manganique pur : il fallut le calciner encore, par petites portions, au rouge sombre.

L'oxyde ainsi obtenu possède toutes les propriétés qu'on lui connaît : il se dissout bien à froid dans l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique concentrés, mais on ne peut pas obtenir des sels à l'état solide.

L'acide nitrique concentré ne le dissout pas, l'acide phosphorique non plus, même à l'ébullition. Mais on obtient le phosphate de M. L. Gmelin, en évaporant l'oxyde manganique avec de l'acide phosphorique, et chauffant presque au rouge. La masse violette se dissout en partie dans l'eau ; une autre partie reste à l'état insoluble, sous la forme d'une poudre couleur fleur de pêcher. La solution déposa par le repos des grains cristallins d'un rouge brun clair, aisés à laver ; ce dépôt, néanmoins, n'était pas pur, et ne donna pas à l'analyse des résultats constants.

(1) *Ann. de Poggend.*, t. LXXIV, p. 303.

D'un autre côté, la poudre couleur fleur de pêcher s'est trouvée d'une composition constante, savoir : oxyde manganique, 25,49 — 25,53 — 25,57 — 25,37 ; anhyd. phosphor. 68,25 — 69,01 ; eau, 6,21 — 5,62. On en déduit $[3P^2O^5 + Mn^4O^3 + 2H^2O]$ (1).

M. Hermann a fait aussi quelques essais avec l'oxyde manganique hydraté et des acides organiques. Les acides tartrique, oxalique et malique n'ont donné que des sels manganeux. Les acides acétique, formique, benzoïque et hippurique y ont été sans action.

E. MILLON. — Présence de l'urée dans l'humeur vitrée de l'œil.

L'humeur vitrée exprimée des cellules hyaloïdes de l'œil de bœuf laisse un résidu de 1,63 p. 100. M. Berzélius y signale du chlorure de sodium, un peu d'albumine et de matière soluble dans l'eau ; M. Millon (2) y a reconnu la présence constante de l'urée dans la proportion très-forte de 20 à 35 p. 100 du résidu. Le liquide hyaloïde de l'œil ne lui paraît contenir réellement que du sel marin et de l'urée. L'humeur vitrée de l'homme et du chien possède la même composition.

L'humeur aqueuse qui remplit les chambres antérieures de l'œil contient aussi de l'urée et du sel marin.

(1) Cette composition semble indiquer que le sel est un *métaphosphate*.
C. G.

(2) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 121. L'observation de M. Millon a été confirmée par M. Wochler. (V. plus haut le N° d'octobre)
C. G.

E. MILLON. — Dosage de l'urée.

M. Millon (1) propose de doser l'urée à l'aide du nitrite de mercure (2) : ce sel se dissout dans l'acide nitrique, faible ou concentré, sans le décomposer : le gaz nitreux ne s'échappe pas et continue néanmoins de réagir sur l'urée et de la transformer en acide carbonique et en azote. On recueille l'acide carbonique dans des tubes à potasse, et l'on arrive au poids de l'urée en multipliant par 1,371 le poids de l'acide carbonique obtenu.

Cette méthode est assez sensible, selon M. Millon, pour qu'on réponde de l'urée à 1 millième du poids de l'urine ; elle n'exige que quelques grammes d'urine, et donne le résultat avec une grande célérité.

Le même chimiste affirme que ce mode d'analyse donne des chiffres invariables malgré les changements les plus notables dans la quantité d'urine ou de nitrite, ou dans les proportions d'urée. On peut, de plus, ajouter à l'urine ou en retrancher les substances qui s'y rencontrent habituellement sans que le dosage de l'urée en soit affecté. M. Millon a essayé sous ce point de vue les acides urique, hippurique, oxalique, acétique, lactique, butyrique, l'albumine, le sucre de diabète, la matière colorante et les matières propres de la bile.

En multipliant les déterminations de l'urée, M. Millon a été frappé d'une relation singulière entre les chiffres mêmes de la densité de l'urine et la proportion d'urée. Le deuxième et le troisième chiffre, après la virgule, expriment dans la densité, assez exactement, la quantité d'urée que contiennent 1,000 grammes d'urine.

Ce rapport n'appartient qu'à l'urine de l'homme en bonne santé ; il disparaît dans celle du chat, du chien, du lapin, ainsi que dans les urines pathologiques ; il suffit même d'une pertur-

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 119.

(2) Le sel que M. Millon appelle ainsi est probablement le produit jaune qu'on obtient en chauffant légèrement le nitrate mercurieux cristallisé. Or ce n'est point là du nitrite, mais un *sous-nitrate mercurioso-mercurique*.

C. G

Comptes rendus 1848.

23

bation un peu notable dans le régime, pour que la relation numérique n'existe plus.

Voici quelques exemples extraits du registre d'expériences :

Urine normale de l'homme; densité à + 15 degrés.	Urée contenue dans 1000 gr. d'urine. Gr.
1,0116	11,39
1,0046	4,39
1,0092	9,88
1,0277	29,72
1,0143	11,99
1,0110	10,60
1,0260	25,80
1,0290	31,77
Urine de lapin; densité à + 15 degrés.	Urée contenue dans 1000 gr. d'urine. Gr.
1,0092	3,01
1,0149	5,23
1,0160	6,14
Urine de chien; densité à 15 degrés.	Urée contenue dans 1000 gr. d'urine. Gr.
1,052	111,07
1,054	92,08
1,050	111,09
Urine pathologique de l'homme; densité à 15 degrés.	Urée contenue dans 1000 gr. d'urine. Gr.
Pneumonie droite, deuxième degré.	1,015 39,75
Pneumonie droite, deuxième degré.	1,025 45,94
Rhumatisme articulaire.	1,028 43,11
Pneumonie double.	1,017 42,90
Pneumonie double.	1,024 39,40
Phthisie, troisième période.	1,043 24,25
Diabetes.	1,037 8,25
Diabètes (accès de fièvre).	1,039 21,50
Autre diabètes.	1,035 5,51

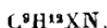
A. CAHOURS. — Action de l'acide sulfhydrique sur le cumène nitré et le cumène binitré

Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz sulfhydrique dans une dissolution de cumène nitré, à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, l'attaque est très-lente, et l'on obtient un alcaloïde qui sature les acides et produit des sels cristallisables. M. Cahours (1) n'a pu se procurer cette substance qu'en trop faible quantité pour la soumettre à l'analyse; mais il suppose que c'est un homologue de l'aniline, savoir



Si l'on remplace le cumène nitré par le cumène binitré, ce dernier s'attaque avec une extrême facilité par le sulfhydrate d'ammoniaque, et se transforme promptement et d'une manière complète en un alcaloïde cristallisable, formant avec un grand nombre d'acides des sels nettement cristallisés. La nouvelle base se présente à l'état de pureté, sous la forme d'écaillés jaunâtres qui fondent à une température inférieure à 100°, et se prennent, par le refroidissement, en une masse formée d'aiguilles radiées. Insoluble dans l'eau, la *cumidine nitrée* se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther; soumise à la distillation, elle éprouve une altération partielle, mais la majeure partie passe inaltérée. Sa réaction alcaline à l'égard des réactifs colorés est assez faible, mais sensible; elle neutralise parfaitement les acides les plus forts.

M. Cahours a trouvé dans cet alcaloïde: carbone, 59,79; hydrog., 6,63; azote, 15,71. Ces résultats s'accordent parfaitement avec les rapports $[C^{18}H^{24}N^4O^4]$, c'est-à-dire, dans ma notation



$X = NO^2$.

Cet alcaloïde se combine aisément avec l'acide hydrochlorique, et produit un sel qui se dépose, par le refroidissement lent d'une

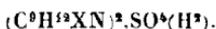
(1) *Comptes rendus de l'Acid.*, t. XXVI, p. 315.

(2) V. dans les *Comptes rendus des trav. de chim.* 1848, cahier de mars, le travail de M. Nicholson sur ce corps. C. G.

solution saturée, sous la forme d'aiguilles blanches et soyeuses. Ce chlorure, desséché à l'air, renferme



Le sulfate s'obtient en dissolvant à chaud la cumidine nitrée dans l'acide sulfurique affaibli. Par un refroidissement ménagé, le sel se sépare sous forme de longs prismes très-brillants, et qu'on peut aisément réduire en poudre. L'analyse assigne à ce sel la formule



L'azotate cristallise, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles asbestoïdes, d'un blanc éclatant à l'état de pureté.

L'oxalate affecte la forme de fines aiguilles.

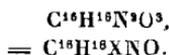
Tous ces sels, humides ou en dissolution, s'altèrent promptement au contact de l'air, en prenant une couleur d'un bleu verdâtre.

Le chloroplatinate cristallise en aiguilles d'un jaune orangé, qui s'altèrent très-promptement.

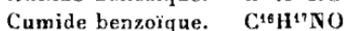
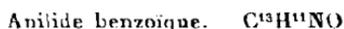
Le brome agit très-énergiquement sur la cumidine nitrée, et donne un composé cristallisable qui ne possède plus de propriétés basiques.

Mise en présence du benzoïl chloré (chlorure de benzoïle), la cumidine nitrée ne donne rien à froid; mais dès qu'on élève la température à 50 ou 60 degrés, une réaction très-vive s'établit, et l'on obtient un produit qui, purifié par des lavages avec de l'eau acidulée, puis avec une liqueur alcaline, et enfin avec de l'eau pure, se dissout facilement dans l'alcool bouillant, et s'en sépare presque en entier par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant.

Ce composé renferme



C'est l'homologue nitré de la benzanilide, c'est-à-dire la benzocumide nitrée ou cumide benzoïque nitrée. En effet, on a :



M. Cahours annonce avoir obtenu des composés analogues avec le cinnanol et le cuminol chlorés (chlorure de cinnamyle et de cumyle).

P. THÉNARD. — sur des combinaisons phosphorées.

Dans une note présentée à l'Académie des sciences (1), M. Paul Thénard annonce la découverte de plusieurs composés phosphorés, obtenus en faisant passer du chlorhydrate de méthylène (éther hydrochlorique de l'esprit de bois, formène chloré G.) sur du phosphore de chaux à une température élevée, et analogues, sous plusieurs rapports, aux composés arséniés du cadocyle, décrits naguère par M. Bunsen. Parmi ces composés, l'auteur cite un produit solide, jaune, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, inerte en quelque sorte, du moins à la température ordinaire; un autre liquide, extrêmement infect, spontanément inflammable, et qui se convertit en un acide particulier lorsqu'on l'expose peu à peu à l'action de l'oxygène; un troisième, alcalin, non inflammable et capable, comme le précédent, d'absorber le gaz oxygène en donnant lieu à un acide tout différent, etc.

M. P. Thénard suppose dans ces nouveaux produits l'existence du méthylène, uni soit au phosphore d'hydrogène gazeux, soit au phosphore liquide ou solide.

J'attendrai la publication des documents analytiques avant de me prononcer sur la valeur théorique des formules proposées par l'auteur. Pour le moment, je me bornerai à faire remarquer que la formule PH^3 , attribuée par M. Paul Thénard au phosphore d'hydrogène spontanément inflammable et obtenu par lui à l'état liquide, me paraît loin d'être bien établie, attendu qu'il est impossible, ainsi que je m'en suis assuré moi-même, d'obtenir ce phosphore à l'état pur et sec par le procédé indiqué par M. P. Thénard; en effet, le phosphore liquide ne se condense qu'à la faveur de l'humidité et retient toujours des proportions variables de phosphore solide. On ne peut donc pas en trouver la composition, en déterminant, ainsi que l'a fait

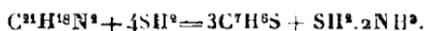
(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXV, p. 892.

M. P. Thénard, les proportions de phosphure gazeux et de phosphure solide qu'il donne en se métamorphosant.

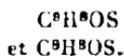
A. CAHOIRS. — Action de l'acide sulfhydrique sur les hydramides.

Les dernières expériences de MM. Liebig et Wœhler, relatives à l'action du gaz sulfhydrique sur l'ammonialdéhyde, ont engagé M. Cahours (1) à étudier l'action de ce même réactif sur les hydramides. Voici les résultats qu'il a obtenus.

En faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution alcoolique d'*hydrobenzamide*, on voit bientôt la liqueur se troubler, et si l'on a soin de faire arriver le gaz en excès, la décomposition est complète. Il ne se dépose pas trace de soufre dans cette réaction. Si l'on abandonne le liquide au repos, on obtient, d'une part, une liqueur limpide qui renferme du sulfhydrate d'ammoniaque, et de l'autre, un dépôt abondant qui, après des lavages à l'alcool, offre l'aspect d'une poudre farineuse parfaitement blanche, présentant la composition et toutes les propriétés du sulfure d'hydrobenzoïle (benzoïtol sulfuré G.) découvert par M. Laurent. La réaction est la suivante :



La *cinnhydramide* et l'*anishydramide* se comportent de la même manière; elles donnent des produits qui présentent le même aspect que le précédent, et dont la composition se représente par les formules.



La *surfuramide* de M. Fownes donne également, par l'action du gaz sulfhydrique, une poudre jaunâtre, renfermant



La *salhydramide* en dissolution alcoolique, traitée de même par le gaz sulfhydrique, donne un produit pulvérulent, analogue aux précédents, colorant en rouge violacé les sels ferriques et

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 457.

susceptible de s'unir aux alcalis, comme l'hydrure de salicyle. C'est le salicylol sulfuré :



Enfin l'essence de cumin a donné, par la même réaction, un produit résinoïde, renfermant :

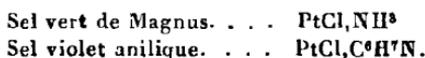


En définitive, on voit que les aldéhydes donnent les espèces sulfurées correspondantes, quand on fait agir l'hydrogène sulfuré sur les hydramides de ces aldéhydes, ou bien encore l'hydrosulfate ammonique sur les aldéhydes eux-mêmes.

RAEWSKI. — Sur de nouveaux composés aniliques.

Selon M. Raewski (1), l'aniline produit avec le chlorure platiné des composés semblables à ceux que MM. Magnus et Reiset ont obtenus avec l'ammoniaque.

L'un de ces composés, d'une couleur violette, présente la composition du sel vert de Magnus, sauf que les éléments de l'ammoniaque y sont remplacés par ceux de l'aniline.



Il existe plusieurs isomères de ce sel violet.

Un autre sel rose correspond par sa composition au sel de M. Reiset (protochlorure biammoniacal) :



Enfin, M. Raewski a obtenu un composé cristallin d'une couleur grenat, dont la composition est représentée par



C'est le chlorhydrate du sel violet; il présente aussi de nombreux isomères.

Le mémoire complet relatif à ces composés intéressants n'a pas encore été publié.

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 424.

VIOLETTE. — sur la carbonisation et sur la dessiccation du bois par la vapeur d'eau.

M. Violette (1) a fait des recherches pour déterminer les phénomènes successifs de la carbonisation du bois en vase clos, et les effets de l'exposition du bois à divers degrés de température. Il a reconnu qu'à la température de 200° le bois ne se carbonise pas; qu'à 250° on n'obtient qu'un charbon incuit, autrement dit des brûlots; qu'à 300° on forme le charbon roux, et qu'à 350° et au delà, l'opération donne invariablement du charbon noir.

Dans une autre partie de son travail, l'auteur expose ses résultats sur la carbonisation du bois par la vapeur surchauffée, proposée pour la première fois par deux ingénieurs civils, MM. Thomas et Laurent. M. Violette trouve ce procédé bien supérieur à la méthode de carbonisation généralement suivie, attendu qu'il fournit en charbon de 33 à 37 pour 100 et en brûlots 2 pour 100, tandis que par les anciens procédés on n'obtient en moyenne que 18 pour 100 de charbon roux, et 14 pour 100 de charbon noir.

Le mémoire de M. Violette contient en outre de nombreuses considérations sur les avantages que l'industrie doit trouver dans l'application du procédé de carbonisation par la vapeur surchauffée.

Dans un autre mémoire (2), M. Violette expose ses résultats relatifs à la dessiccation du bois par la vapeur. Ils ont un intérêt plus particulièrement industriel, et n'entrent pas dans le cadre de ces comptes rendus.

LIÈS. — Composition du butyrate de cuivre.

D'après les observations de M. Laurent, le butyrate de cuivre est isomorphe avec l'acétate à même base. Comme l'acide acétique et l'acide butyrique sont homologues, M. Liès a voulu

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 683. — *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 475.

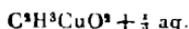
(2) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVII, p. 53.

s'assurer de la composition exacte du butyrate de cuivre, l'eau de ce sel n'ayant pas encore été déterminée.

Les analyses ont donné exactement les rapports [$C^3 H^{14} O^3$, $Cu^2 O + aq$], c'est à-dire



semblables à ceux de l'acétate :



Voilà donc le premier exemple bien constaté de l'isomorphisme de deux sels homologues, renfermant la même eau de cristallisation.

J. BROWN. — Analyse du molybdate de plomb.

M. John Brown (1) a fait une nouvelle analyse du molybdate de plomb naturel. Il y a trouvé :

Acide molybdique.	39,19
Oxyde de plomb.	60,23
	<hr/>
	99,42

Ce sont sensiblement les mêmes nombres que ceux déjà obtenus par M. William Parry.

BUNSEN ET PLAYFAIR. — Expériences sur la fabrication du fer; analyse des gaz des hauts-fourneaux.

Le travail de MM. Bunsen et Playfair (2) est principalement consacré à l'analyse des gaz qui se dégagent dans le traitement des minerais de fer anglais par la houille, dans les hauts-fourneaux. Il commence par une appréciation des différentes méthodes d'analyse : elle peut s'effectuer soit en faisant détoner le gaz avec l'oxygène sur le mercure, soit en le dirigeant sur de l'oxyde de cuivre pesé et incandescent, recueillant le gaz carbonique et l'eau à la manière ordinaire, déterminant l'azote par le volume et la quantité d'oxygène employé au moyen de la perte de poids de l'oxyde réduit.

(1) *Philos. Magaz.*, oct. 1847, p. 253.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 145, 257 et 335. — *Annuaire* de MM. Millon, Reiset et Nicklès, 1848, p. 75.

MM. Bunsen et Playfair ont eu recours à la première de ces méthodes.

Les gaz qui se développent dans un haut-fourneau sont dus à deux sources différentes, savoir à la distillation sèche de la houille et à la combustion du charbon dans la partie inférieure au moyen de l'air insufflé.

MM. Playfair et Bunsen ont d'abord cherché, par des essais particuliers, à se rendre compte des produits de la distillation sèche. Ils ont ainsi constaté que 100 parties de houille de Gasforth donnent :

Coke.	68,925
Goudron	12,230
Eau	7,569
Hydrogène carboné CH ⁴	7,021
Oxyde de carbone.	1,135
Acide carbonique.	1,073
Gaz oléfiant.	0,753
Hydrogène sulfuré.	0,549
Hydrogène.	0,499
Ammoniaque.	0,211
Azote.	0,035

En ajoutant les produits de la distillation dans le haut-fourneau, avec les produits de la combustion aux dépens de l'air dans la partie inférieure, on peut calculer *a priori* la composition du gaz qui s'échappe du haut-fourneau. Le résultat de ce calcul s'accordait avec celui de l'expérience autant que deux analyses du même gaz peuvent s'accorder entre elles.

Voici d'ailleurs les résultats définitifs de l'analyse des gaz, pris à différentes profondeurs.

	PROFONDEUR AU-DESSOUS DU CUEULARD, en peds.								
	5	8	11	14	17	20	23	24	34
Azote.	55,35	54,77	52,57	50,95	55,49	60,46	58,28	56,75	58,05
Acide carbonique.	7,77	9,42	9,41	9,10	12,43	10,83	8,19	10,08	»
Oxyde de carbone.	25,97	20,24	23,16	19,32	18,77	19,43	29,97	25,19	37,43
Hydrogène carboné CH ⁴	3,75	8,23	4,57	6,64	4,31	4,40	1,64	2,33	»
Hydrogène.	6,73	6,49	9,33	12,42	7,62	4,83	4,92	5,65	3,18
Gaz oléfiant.	0,43	0,85	0,95	1,57	1,38	»	»	»	»
Cyanogène.	»	»	»	»	»	»	trace.	trace.	1,34

On voit apparaître le cyanogène à une profondeur de 23 pieds. D'où peut il provenir? MM. Bunsen et Playfair ont fait à cet égard les expériences suivantes, qui répondent à la question. Ils percèrent un trou à 5 pieds 9 pouces au-dessus du creuset, et y introduisirent un tube de fer forgé, sans l'enfoncer toutefois jusqu'au centre du fourneau, car il se fût fondu. Le tube donna issue à un gaz opaque, brûlant avec une flamme jaune et lumineuse, et semblable à celle qui résulte de la combustion du gaz qui se dégage dans la préparation du potassium. Au bout de peu de temps le tube s'obstrua par le dépôt d'un corps que l'analyse fit reconnaître pour du cyanure de potassium. L'extrémité du tube qui avait pénétré le plus avant, était tapissée d'une masse grisâtre, composée d'un mélange de cyanure potassique et de potassium, et se dissolvant dans l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Les minerais de fer renferment 0,75 pour 100 de potasse, et la houille en contient aussi une trace, 0,07 pour 100; mais quelque insignifiante que paraisse cette quantité, elle n'en monte pas moins à plus de 270 livres dans les vingt-quatre heures. Cette potasse est réduite, et se combine alors avec le cyanogène engendré par l'action de l'azote de l'air sur le charbon. Le cyanure de potassium est volatilisé par la haute température, et se décompose, par le courant d'air, en potasse qui se carbonate, tandis que le cyanogène, mis en liberté, suit le courant de gaz, et se décompose à son tour dans la partie supérieure. Ceci explique pourquoi on a trouvé souvent du cyanure de potassium dans les fissures des hauts-fourneaux.

Les produits gazeux combustibles qui sont engendrés dans les hauts-fourneaux, entraînent une partie fort considérable de combustible, qui ne produit point de chaleur et qui, dans d'autres circonstances, pourrait en fournir si ces produits étaient entièrement convertis en acide carbonique et en eau. Cette perte, d'après le calcul, est tellement considérable que le haut-fourneau n'utilise en réalité que 18,5 pour 100 du combustible. Le gaz qui se perd est d'autant plus riche qu'on le prend plus près du gueulard.

MM. Bunsen et Playfair calculent que la combustion de ce gaz avec de l'air atmosphérique produirait une flamme dont ils

estiment la température à 1695,2 degrés thermométriques ; température plus que suffisante pour fondre le fer , et qu'il faudrait donc utiliser d'une manière convenable.

Ils indiquent également les dispositions à prendre pour recueillir, par l'acide hydrochlorique, l'ammoniaque dégagée par la première action de la chaleur sur la houille.

MEURER, KUHN. — Préparation de l'iodide arsénieux.

M. Meurer (1) propose la méthode suivante : on fait passer du gaz hydrogène arséniqué dans 120 grammes d'alcool contenant 4 grammes d'iode , jusqu'à décoloration du liquide ; on ajoute une nouvelle quantité d'iode et l'on répète le courant de gaz jusqu'au même point. Le liquide ne doit alors plus se troubler ; si cependant il se produisait un trouble brun , il faudrait le faire disparaître par une addition d'iode.

La dissolution dépose , par l'évaporation spontanée , des tables hexagonales , microscopiques , qui sont de l'iodide arsénieux d'après l'analyse de M. Kühn.

BENSCH. — Sur la préparation de l'antimoine pur.

La méthode proposée par M. Liebig pour la préparation de l'antimoine pur, et qui consiste à fondre , à plusieurs reprises , l'antimoine impur avec un mélange de carbonate de soude et de sulfure d'antimoine, avait été rejetée par M. Berzélius, comme ne donnant pas un produit irréprochable. Selon M. Bensch (2), la méthode de M. Liebig donne un bon résultat quand le sulfure d'antimoine employé contient du sulfure de fer. M. Bensch conseille donc , comme M. Berthier , de fondre , dans un creuset de Hesse , 100 p. de sulfure d'antimoine du commerce, 42 p. de limaille de fer non oxydée, 10 p. de sulfate de soude desséché et 2 p. de charbon. Si le culot produit ne renfermait pas beaucoup de fer , il faudrait ajouter 2 pour 100 de sulfure de fer, en procédant d'ailleurs comme le prescrit M. Liebig.

(1) *Arch. der Pharm.*, t. CII, p. 1.

(2) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 273.

M. Bensch attribue la séparation de l'arsenic, sous l'influence du fer, à la formation d'un sulfarséniure de ce métal.

F. ROCHLEDER. — Recherches sur le café.

Nous avons communiqué dans les comptes rendus de 1846, p. 362, les expériences de MM. Rochleder et de M. Payen sur le café. Dans un nouveau travail publié par M. Rochleder (1), ce chimiste examine les modifications que l'acide caféique éprouve par l'action de l'air et des oxydes.

Sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, il se produit un acide particulier, auquel il donne le nom d'*acide viridique*; c'est au sel de chaux de cet acide que le café doit sa couleur verte.

Pour préparer l'acide viridique, on verse un excès d'ammoniaque dans une dissolution aqueuse d'acide caféique; la liqueur verdit en absorbant de l'oxygène et brunit au bout d'un temps assez long. Si, à la dissolution verte on ajoute de l'acide acétique, puis de l'alcool, la couleur passe au brun; l'alcool en sépare alors des flocons noirs qui présentent les caractères de l'acide métagallique de M. Pelouze et de l'acide japonais de M. Svanberg. L'auteur n'a pas pu en recueillir assez pour en faire l'analyse.

Le liquide, séparé des flocons noirs à l'aide du filtre, donne par l'acétate de plomb un précipité bleu tirant sur le vert, et renfermant : oxyde de plomb 44,75; carbone 31,77; hydrogène 2,33; oxygène 21,15. M. Rochleder en déduit les rapports : $C^{14}H^{12}O^7$, Pb^2O .

Le liquide qui surnage ce précipité bleu, est d'une couleur jaune; quand on y verse de l'ammoniaque, il se sépare un corps qui verdit à l'air en présence de l'ammoniaque, et qui paraît être de l'acide caféique non altéré.

Pour contrôler la composition du sel bleu précédent, M. Rochleder le prépara par un autre procédé. Du café en poudre, préalablement épuisé par l'alcool, fut traité par l'eau, et le produit, chauffé à l'ébullition, fut précipité par l'acétate de plomb. Le précipité jaune, égoutté et délayé dans l'alcool, ayant été

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 193.

décomposé par l'hydrogène sulfuré, il se produisit une liqueur qu'on exposa à l'air avec de l'ammoniaque en excès, après avoir chassé l'excès d'hydrogène sulfuré par la chaleur. Le liquide verdit peu à peu ; au bout de vingt-quatre heures, on y versa deux fois son volume d'alcool à 40° ; on sépara le précipité et on le lava avec de l'alcool aiguisé d'acide acétique. Le précipité se dissout dans l'acide acétique avec une couleur brune ; la solution est précipitée par l'acétate de plomb en flocons d'un bleu d'indigo. M. Rochleder trouva dans le précipité séché à 100° : oxyde de plomb 41,87 ; carbone 31,37 ; hydrogène 2,81 ; oxygène 23 95.

L'auteur considère ces résultats comme venant à l'appui de sa formule de l'acide viridique, et cependant on y remarque des différences bien notables sur ses résultats précédents.

Nous ne poursuivrons pas, d'ailleurs, le récit de ses expériences sur ces produits, car elles sont d'un vague et d'une confusion désespérantes.

L'auteur indique, en terminant, quelques réactions nouvelles de la caféine. Lorsqu'on la fait bouillir avec du persulfure d'ammoniaque, il se produit une solution qui donne, passagèrement, les réactions des sulfocyanures avec les sels ferriques. Chauffée à 180° avec un mélange de chaux et de soude, elle dégage de l'ammoniaque, et produit du carbonate ainsi qu'une quantité notable de cyanure.

Le chloroplatinate de caféine, bouilli avec de l'acide nitrique étendu, donne par le refroidissement des tables hexagonales d'un nouveau sel de platine.

Évaporée avec du nitrate d'argent, la caféine donne une combinaison cristallisée (1), mais ne fournit pas de cyanate.

M. Rochleder signale aussi la formation, par l'acide hydrochlorique et le chlorate potassique, d'un corps particulier qui produit par les alcalis et les sels ferreux la coloration bleue particulière à l'alloxane, ainsi que celle d'une solution de murexide sous l'influence de l'ammoniaque. M. Stenhouse avait déjà observé la même réaction avec l'acide nitrique.

(1) Elle a été observée par M. Péligot. C'est probablement cette combinaison qui a été prise par M. Mulder pour du cyanate. C. G.

Il faut espérer que ces réactions intéressantes seront bientôt éclaircies par l'analyse.

F. ROCHLEDER. — Recherches sur le thé.

Lorsqu'on verse de l'acétate de plomb dans une décoction bouillante de thé, on obtient un précipité brun foncé, formé, selon M. Rochleder (2), de *tannate* et d'un peu de *bohéate* de plomb, ainsi que d'une combinaison plombique appartenant à des acides bruns; ceux-ci proviennent de la décomposition des acides tannique et bohéique.

Les eaux mères sont jaunes et déposent, au bout de vingt-quatre heures, quelques petites aiguilles d'un sel de plomb.

Selon M. Rochleder, l'acide tannique du thé est décidément identique au tannin du chêne.

L'acide bohéique constitue une matière jaune pâle, semblable au tannin de chêne. Il fond à 100°, et se transforme en un corps rouge résineux, flexible, fort hygrométrique et soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Il colore les sels ferriques, se modifie très-rapidement quand on le chauffe à l'air, et donne par la distillation sèche un liquide qui possède l'odeur de l'acide acétique, et noircit au contact des sels ferreux.

M. Rochleder y a trouvé : carbone 44,2; hydrogène 5,8. Il en calcule la formule $[C^7H^{10}O^5]$, laquelle exige : carbone 44,2; hydrogène 5,3. Une différence de 0,5 hydrogène me paraît un peu forte.

Voici l'analyse d'un sel de plomb : $[C^7H^{10}O^6, Pb^2O]$; carbone trouvé 21,33; id. calculé 20,33; hydrogène trouvé 2,68; id. calculé 2,42; oxyde de plomb trouvé 52,0; id. calculé 54,01. Un autre $[C^7H^6O^5, 2Pb^2O]$ a donné : carbone 14,01; hydrogène 1,39; oxyde de plomb 71,43. Calcul : carbone 13,58; hydrogène 1,29; oxyde de plomb 72,18.

Un sel de baryte $[C^7H^{10}O^5, Ba^2O]$ a donné : carbone 24,32; hydrogène 3,08; baryte 44,30. Calcul : carbone 24,48; hydrogène 2,91; baryte 44,62.

(1) *Annal. der Chem. u. Pharm.*, t. LXIII, p. 202.

La composition de l'acide bohéique, si tant est qu'elle soit exacte, rapprocherait ce corps de l'acide gallique ou du tannin lui-même.

II. ROSE, DE PERETZ. — Composition de l'Yttrotantalite noire d'Ytterby.

D'après l'analyse de M. de Peretz (1), l'Yttrotantalite noire d'Ytterby renferme :

Acide tantalique.	58,65
— tungstique	0,60
Chaux.	7,55
Magnésie.	1,40
Prot. d'urane.	3,94
Prot. de fer.	6,29
Yttria.	21,25
Oxyde de cuivre.	0,40

La densité du minéral est de 5,67 à la température ordinaire; elle devient de 6,40 par la calcination.

M. H. Rose annonce, à l'occasion de cette analyse, qu'on rencontre à Ytterby une orthite tellement semblable à l'Yttrotantalite, qu'il est impossible de distinguer les deux minéraux à l'aspect. La tantalite de Finlande présente, selon M. Rose (2), la même composition, la même densité et les mêmes acides métalliques que l'Yttrotantalite d'Ytterby.

FAVRE ET SILBERMANN. — Chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques.

Plusieurs communications ont été faites à l'Académie par MM. Favre et Silbermann (3), comme suite de leurs expériences sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques.

XIV. Dans cette partie, les auteurs donnent les résultats

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXII, p. 155.
(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLII, p. 143.
(3) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVI, p. 597; t. XXVII, p. 56, 111 et 362.— Voir leurs communications antérieures, *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1847, p. 289.

obtenus par l'action des métaux libres déplaçant d'autres métaux dans les sels, ainsi que ceux qu'on déduit par le calcul pour la combustion des métaux.

1.	1 gr. de zinc en déplaçant l'hydrogène du sulfate d'hydrogène,	dégage	520 cal.
2.	— zinc —	l'argent du nitrate d'argent,	— 1187 —
3.	— zinc —	le cuivre du sulfate de cuivre,	— 693 —
4.	— zinc —	le plomb de l'acétate de plomb,	— 466 —
5.	— cuivre —	l'argent du nitrate d'argent,	— 501 —
6.	— fer —	le cuivre du sulfate de cuivre,	— 647 —

Les expériences de la série n° 2 ne sont pas directes ; elles sont la somme d'expériences qui se succédaient, l'argent étant remplacé par le cuivre, puis celui-ci par le zinc. Si l'on opérât directement, l'erreur serait énorme, car la réaction n'est pas simple.

Voici ensuite leurs chiffres pour la combustion des métaux :

1 gr. d'hydrogène en s'oxydant	dégage	34462	calories.
— de fer	— —	1332	—
— de zinc	— —	1277	—
— de cuivre	— —	655	—
— de plomb	— —	255	—
— d'argent	— —	49	—

L'extrait donné par les auteurs est trop court pour qu'on puisse juger de la portée de leurs résultats.

XV. Cette partie renferme la description d'un appareil servant à la recherche de la chaleur spécifique des gaz à diverses pressions.

XVI. Les comptes rendus de l'Académie ne font qu'annoncer cette partie, sans en donner d'extrait.

XVII. MM. Favre et Silbermann ont fait quelques expériences sur le chlore *insolé* et sur le chlore non *insolé* ; ils ont déterminé la quantité de chaleur dégagée par ces deux modifications du chlore agissant sur la potasse.

Ils ont obtenu en moyenne, pour la chaleur dégagée par

1 gramme de chlore.	{	Insolé.	478 ^c ,85
		Non insolé. . . .	439,70
		Différence.	39 ^c ,15

Ils concluent de cette différence que la molécule du chlore, dans les deux modifications citées, présente un cas d'isomérisie

ou de polymérie semblable à celui de l'acide butyrique et de l'éther acétique.

Après avoir déterminé l'action solaire sur le chlore, ils ont cherché à connaître la proportionnalité d'action des divers rayons simples de la lumière. Leurs expériences se bornent jusqu'à présent à quelques tentatives de produire la courbe des effets chimiques qu'un prisme de flint laisse passer, comme dans les expériences de M. Draper, de New-York. Nous rendrons compte de leurs résultats quand ils seront complets.

BARRAL. — sur la statique chimique du corps humain.

M. Barral (1) s'était proposé le problème suivant : Connaisant la quantité et la composition élémentaire des aliments, tant solides que liquides, ingérés chaque jour, établir la quantité et la composition élémentaire des évacuations, des transpirations et des excréctions diverses, de manière à pouvoir poser l'équation des gains et des pertes du corps humain.

Voici comment il résume ses résultats à cet égard :

1° Il a trouvé, pour le carbone brûlé chaque jour par l'oxygène de la respiration, des proportions identiques à celles auxquelles sont arrivés par une autre voie MM. Andral et Gavarret. Mais, à ces causes de variations indiquées par ces auteurs, il faut en ajouter une nouvelle : la quantité de carbone consommée en hiver est plus forte de $\frac{1}{5}$ que celle consommée en été.

2° La quantité d'azote contenue dans les aliments est supérieure à celle des évacuations, de telle sorte qu'il doit y avoir une portion de ce gaz exhalée dans la perspiration. Cette portion s'élève du tiers au quart de la quantité d'azote ingéré, mais elle n'est que la centième partie de l'acide carbonique produit. Dans une bonne alimentation, le rapport du carbone à l'azote est environ de 100 à 8.

3° L'hydrogène et l'oxygène ne se trouvant pas dans les proportions exactes pour la formation de l'eau, il y a toujours dans les aliments un excès d'hydrogène qu'on peut considérer comme

(1) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXVII, p. 361.

étant brûlé en partie par l'oxygène de la respiration. L'hydrogène ainsi brûlé est, en moyenne, l'équivalent du tiers du carbone transformé en acide carbonique. Cet hydrogène brûlé dans la respiration n'est point du tout l'hydrogène des aliments; les évacuations sont plus riches en hydrogène que les aliments, dans le rapport de 8 à 5 environ.

4° L'oxygène nécessaire pour transformer en acide carbonique et en eau le carbone et l'hydrogène des aliments brûlés dans la respiration, est au bol alimentaire dans le rapport de 1 à 3.

5° L'eau tant naturelle que formée par suite de la respiration et de la digestion est, en moyenne, les 67 centièmes du bol alimentaire augmenté de l'oxygène atmosphérique qui se combine avec lui.

L'eau de la perspiration est, en général, un peu supérieure à celle des évacuations. Cependant, chez un vieillard, l'eau transpirée s'est trouvée réduite au tiers de l'eau des urines et des excréments

6° Dans trois expériences, M. Barral a trouvé plus de chlore dans les aliments que dans les évacuations; dans deux autres, l'excès du chlore, mais très-faible, s'est trouvé dans les évacuations. Une certaine quantité de chlorure de sodium, qui s'élève parfois jusqu'au tiers de la quantité ingérée, ne sort pas par les évacuations; M. Barral a trouvé que ce phénomène se manifeste immédiatement après le bain.

7° L'équation de la statique chimique du corps humain peut s'écrire ainsi :

Entrée	-- 100 --				Sortie	
	Oxygène.	Eau de la perspiration.	Acide carbonique.	Évacuations.	Autres pertes.	
Aliments solides et liquides.	74,4	25,6	34,8	30,2	4,35	0,5

En général, la perspiration est aux évacuations comme 2 : 1; M. Barral a trouvé une exception pour un vieillard chez lequel les évacuations étaient plus fortes que la perspiration.

8° En défalquant de la quantité totale de chaleur produite chaque jour, la chaleur prise par l'évaporation de l'eau transpirée, celle enlevée par l'air de la respiration, celle enfin prise par les aliments et les évacuations, M. Barral trouve, par le calcul,

que la moyenne de la chaleur perdue par le rayonnement est de 30,000 par jour ou de 1250 par heure en été, et de 42,000 par jour ou de 1750 par heure en hiver. On peut écrire, entre la chaleur dégagée ou gagnée par le cœur et la chaleur perdue, l'équation suivante :

$$\begin{array}{cccccccc}
 \left. \begin{array}{l} \text{Chaleur} \\ \text{dégagée.} \end{array} \right\} & & \left\{ \begin{array}{l} \text{Chaleur par} \\ \text{l'évaporation} \\ \text{de} \\ \text{l'eau de la} \\ \text{perspiration.} \end{array} \right\} & & \left\{ \begin{array}{l} \text{Chaleur} \\ \text{enlevée} \\ \text{par l'air} \\ \text{de la res-} \\ \text{piration.} \end{array} \right\} & & \left\{ \begin{array}{l} \text{Chaleur} \\ \text{prise par} \\ \text{le bol ali-} \\ \text{mentaire.} \end{array} \right\} & & \left\{ \begin{array}{l} \text{Chaleur} \\ \text{prise par} \\ \text{les éva-} \\ \text{cuations.} \end{array} \right\} & & \left\{ \begin{array}{l} \text{Chaleur} \\ \text{perdue} \\ \text{par le} \\ \text{rayonne-} \\ \text{ment et le} \\ \text{contact.} \end{array} \right\} \\
 100 & - & 24,1 & + & 7,3 & + & 2,2 & + & 1,8 & + & 64,6.
 \end{array}$$

PETTENKOFER — Platine contenu dans l'argent du commerce.

Selon M. Pettenkofer (1), tout l'argent qu'on rencontre dans le commerce et qui ne vient pas de l'affinage, contient du platine. Les écus dits de Brabant, qui datent d'une époque où l'on ne connaissait pas encore de chaudières en platine, renferment aussi du platine. Le platine peut se constater dans l'or extrait de cet argent. L'or extrait des écus de Brabant renferme environ 2 ou 3 millièmes de platine.

J. ALLAN ET A. BENSCH. — Sur les urates.

M. Bensch s'est adjoint M. Allan (2) pour continuer l'étude des urates, sur lesquels il avait déjà publié un premier travail (3).

L'urate neutre de potasse s'obtient plus aisément qu'il n'avait été indiqué. On le prépare en saturant à froid une solution étendue de potasse, exempte de carbonate, par de l'acide urique délayé dans l'eau, puis concentrant par l'ébullition la solution dans une cornue. A un certain point de concentration, le sel se sépare alors en fines aiguilles; on abandonne la matière pendant quelques minutes, on décante la partie liquide et on lave les cristaux d'abord avec de l'alcool faible, puis avec de l'alcool plus fort.

(1) *Repert. der Pharm.*, t. XLVII, p. 72. — *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXIV, p. 294.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 181

(3) *Comptes rendus des trav. de Chimie*, 1845, p. 252.

Le sel ainsi obtenu est fort soluble dans l'eau, d'une forte saveur caustique, attire promptement l'acide carbonique de l'air, et se décompose peu à peu par l'ébullition avec de l'eau.

Les cristaux sont anhydres et ont donné à l'analyse des nombres s'accordant avec les rapports $[C^5N^4H^2O^3, KO]$, ou dans notre notation.



1 p. de sel se dissout dans 44 p. d'eau froide et dans 35 p. d'eau bouillante.

La préparation de l'urate de soude réussit par le même procédé que celle du sel précédent. 1 p. de sel se dissout dans 77 p. d'eau froide et dans 75 p. d'eau bouillante.

On n'a pas pu obtenir un urate d'ammoniaque neutre, ni un urate de magnésie neutre. C'est en vain aussi qu'on a tenté la préparation de sels doubles à base de magnésie et d'ammoniaque, de potasse ou de soude.

Les sels neutres de chaux, de baryte et de strontiane s'obtiennent au contraire avec facilité. On obtient l'urate de chaux neutre en faisant tomber goutte à goutte une solution d'urate neutre de potasse dans une solution bouillante de chlorure de calcium, jusqu'à ce que le précipité, qui se redissout d'abord, commence à devenir persistant; puis on fait bouillir le liquide limpide pendant une heure. L'urate neutre se dépose alors à l'état de grains anhydres à 100° et contenant $[C^5N^4H^2O^3, CaO]$, c'est-à-dire :

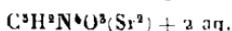


1 p. de sel se dissout dans 1500 p. d'eau froide et dans 1440 p. d'eau bouillante.

Le sel de chaux acide est plus soluble que le sel neutre. En effet, il n'exige que 603 p. d'eau froide et 276 p. d'eau bouillante.

On introduit dans une solution saturée et bouillante de strontiane une quantité d'acide urique délayé dans l'eau, telle qu'il y reste un fort excès d'acide. Les premières portions d'acide furent entièrement dissoutes; mais, par l'addition des portions suivantes, il se sépara un sel représentant au microscope des aiguilles groupées en étoiles.

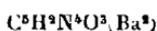
Cet urate de strontiane renferme $[C^5N^4H^2O^3, SrO^2 + 2aq]$:



Les 2 éq. d'eau s'en vont à 165°. Le sel attire promptement l'humidité de l'air, et se décompose à 170°. 1 p. de s.l exige, pour se dissoudre, 4300 p. d'eau froide, et 1790 p. d'eau bouillante.

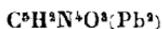
La solubilité du *sel acide* est plus grande : 1 p. se dissout dans 603 p. d'eau froide et dans 276 p. d'eau bouillante.

L'*urate neutre de baryte* s'obtient comme le sel de strontiane ; il renferme $[C^5H^3N^2O^3, BaO]$:



1 p. de sel ne se dissout que dans 7900 p. d'eau froide et dans 1790 p. d'eau bouillante.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte une solution diluée d'urate neutre de potasse dans une solution de nitrate de plomb, étendue et bouillante, il se produit d'abord un précipité jaune ; on sépare celui-ci à l'aide du filtre et on ajoute au liquide une nouvelle portion d'urate de soude. On obtient ainsi un précipité amorphe lourd, entièrement blanc et se lavant aisément. Il est entièrement insoluble dans l'eau et l'alcool. Il peut être chauffé à 160° sans se décomposer ; le sel paraît être anhydre $[C^5H^3N^2O^3, PbO]$:



Toutefois, l'hydrogène trouvé à l'analyse (1,09—1,01) diffère un peu de l'hydrogène calculé (0,53).

Les auteurs n'ont pas réussi à préparer d'autres urates neutres.

J. LIEBIG. — Nouvelle méthode de séparation du nickel et du cobalt.

Voici la méthode que M. Liebig propose pour séparer le nickel du cobalt. On ajoute au mélange des deux oxydes de l'acide hydrocyanique, puis de la potasse, et l'on chauffe. On peut employer au même but du cyanure de potassium pur, exempt de cyanate. La solution est d'un jaune rougeâtre ; on la porte à l'ébullition pour expulser l'acide hydrocyanique libre ; le cyanure de cobalt dégage alors de l'hydrogène et passe à l'état de cobaltocyanure de potassium, tandis que le nickel reste en solution sous forme de cyanure de Ni et de K.

On ajoute ensuite à la solution chaude de l'oxyde de mercure

pur, très-divisé, tel qu'on l'obtient par décantation; tout le nickel se précipite alors soit à l'état d'oxyde, soit sous forme de cyanure, tandis que le mercure prend sa place. Si le liquide a été neutre avant l'addition de l'oxyde de mercure, celui-ci le rend alcalin par l'ébullition.

Le précipité, d'abord verdâtre, devient, par l'effet d'un excès d'oxyde mercurique, d'un gris jaunâtre sale; il renferme tout le nickel, ainsi que l'excès d'oxyde mercurique; lavé et calciné, il donne de l'oxyde de nickel entièrement exempt de cobalt.

Le liquide, traité par l'oxyde mercurique, renferme tout le cobalt sous forme de cobaltocyanure de K; pour en déterminer le cobalt, on sursature le liquide par de l'acide acétique, et on le précipite par une solution de sulfate de cuivre. Il faut faire cette précipitation à l'ébullition et maintenir celle-ci pendant quelque temps; autrement le précipité retient de la potasse et reste visqueux, ce qui rend les lavages difficiles.

Le précipité consiste en cobaltocyanure de cuivre, et renferme 3 éq. de cuivre pour 2 éq. de cobalt. Traité par de la potasse, il fournit de l'oxyde de cuivre, tandis que du cobaltocyanure de K reste en dissolution; la quantité de l'oxyde de cuivre ainsi obtenu donne par le calcul celle du cobalt.

Si l'on veut déterminer le cobalt directement, on calcine le précipité, et on le dissout, après la destruction du cyanogène, dans l'acide hydrochlorique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique. On fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre; puis, après avoir fait bouillir le liquide pendant quelques minutes, on précipite le cobalt par une solution bouillante de potasse. Le précipité d'oxyde de cobalt exige un bon lavage pour être entièrement purifié de potasse. On calcine l'oxyde de cobalt, puis on réduit une quantité déterminée par l'hydrogène pour savoir le cobalt contenu dans la totalité de l'oxyde.

Selon M. Liebig, la méthode que nous venons de décrire a été éprouvée dans son laboratoire et reconnue comme très-exacte.

A. LAURENT. — sur les alcaloïdes chlorés et bromés.

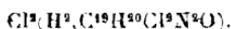
Ce mémoire (1) contient des expériences relatives à l'action du chlore et du brome sur les sels de quelques alcaloïdes.

Cinchonine. — On obtient un *bichlorhydrate de cinchonine* en versant un léger excès d'acide chlorhydrique sur de la cinchonine, et faisant dissoudre le sel dans un mélange d'eau et d'alcool. Cette dissolution, abandonnée, dans un flacon ouvert, à une évaporation très-lente, a laissé déposer de beaux cristaux très-nets, sous la forme de tables droites à base rhombe de 101° , ayant les angles aigus tronqués. Ce sel, qui est très soluble dans l'eau, l'est un peu moins dans l'alcool; il rougit la teinture de tournesol. Il renferme $[C^{38}H^{44}N^4O^2, 2H^2Cl^2]$, c'est-à-dire

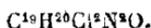


Carbone trouvé: 62,0; id. calculé 62,14. Hydrogène trouvé 6,66; id. calculé 6,52. Chlore trouvé 19,36; id. calculé 19,3.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée et chaude du sel précédent, il se dépose une poudre cristalline et pesante, de *bichlorhydrate de cinchonine bichlorée*, isomorphe avec le sel précédent (angle du rhombe = 106°), et contenant $[C^{38}H^{40}Cl^4N^4O^2, 2H^2Cl^2]$, c'est-à-dire



Ce sel est peu soluble dans l'alcool; il faut environ cinquante fois son poids d'alcool pour le dissoudre. Pour retirer la base de ce dernier sel, on le fait dissoudre dans l'eau bouillante, puis on y verse de l'ammoniaque; il se forme ainsi un dépôt léger et floconneux; on le jette sur un filtre, et, après l'avoir lavé, on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, la *cinchonine bichlorée* cristallise en aiguilles microscopiques; elle renferme $[C^{38}H^{40}Cl^4N^4O^2]$, ou bien

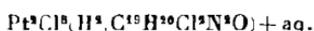


Le *nitrate de cinchonine bichlorée* cristallise dans l'eau en petits tétraèdres allongés, formés de quatre triangles scalènes égaux, et dont deux arêtes opposées sont tronquées.

Le *bichloroplatinate de cinchonine bichlorée* s'obtient sous la

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.* t. XXIV, p. 302.

forme d'une poudre jaune pâle, en versant du bichlorure de platine dans une dissolution de bichlorhydrate de cinchonine bichlorée. Il contient de l'eau de cristallisation qui ne s'en va que vers 180°. Il renferme $[C^{38}H^{40}Cl^4O^2, 2(Cl^2H^2 + PtCl^4) + 2H^2O]$,



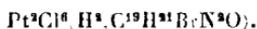
Lorsqu'on traite la cinchonine bichlorée par l'acide bromhydrique, on obtient le *bibromhydrate de cinchonine bichlorée*. Celui-ci est peu soluble et cristallise en aiguilles lamelleuses brillantes, dont la forme, au premier aspect, paraît être différente de celle du bichlorhydrate; mais les angles sont sensiblement les mêmes. Les facettes modifiantes y ont pris beaucoup d'accroissement, de sorte que la table rhomboïdale se trouve transformée en un long prisme à six pans.

Lorsqu'on verse du brome sur du bichlorhydrate de cinchonine humide, on obtient un produit qui, lavé avec un peu d'alcool pour enlever l'excès de brome, est un mélange de bibromhydrate ou de bichlorhydrate de *cinchonine bromée* et de *cinchonine 3/2 bromée*. Le sel de la première base est assez soluble dans l'alcool bouillant, tandis que le second y est presque insoluble. On traite donc le résidu par un peu d'alcool bouillant et l'on décante la dissolution. On verse ensuite de l'ammoniaque dans celle-ci, et on la porte à l'ébullition pour chasser une partie de l'alcool. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles de cinchonine bromée. On les purifie par une seconde cristallisation.

Le *bichlorhydrate de cinchonine bromée* possède la même forme que les bichlorhydrates précédents. Il contient $[C^{38}H^{42}Br^2N^2O^2, 2H^2Cl^2]$,

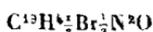


Le *bichloroplatinate de cinchonine bromée* constitue une poudre jaune pâle, renfermant à 50°:



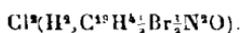
On a vu plus haut qu'en traitant le bichlorhydrate de cinchonine par le brome, il se forme un mélange de bibromhydrate ou bichlorhydrate de cinchonine bromée et de cinchonine 3/2 bromée. Après avoir enlevé le premier par l'alcool bouillant,

ou verse de l'eau sur le résidu pulvérulent; on porte celle-ci à l'ébullition, puis on y verse de l'ammoniaque; il se forme immédiatement un précipité blanc et volumineux. Le précipité filtré, lavé, desséché, puis repris par l'alcool bouillant, se dissout et cristallise par le refroidissement en aiguilles très-fines, renfermant $[C^{38}H^{41}Br^3N^4O^2]$,

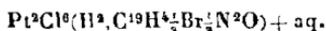


La *cinchonine 3/2 bromée* possède une saveur amère très-faible; sa dissolution alcoolique bleuit la teinture de tournesol. Soumise à l'action de la chaleur, elle entre en fusion, puis noircit subitement en se boursoufflant beaucoup.

Dissoute dans l'alcool bouillant, la cinchonine 3/2 bromée donne, par un excès d'acide chlorhydrique, des tables rhombes (107 à 108°) semblables à celles des bichlorhydrates précédents, et renfermant

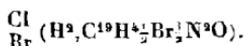


Lorsqu'on verse du bichlorure de platine dans une dissolution du sel précédent, on obtient un précipité jaune très-pâle, contenant



On obtient de la manière suivante un *bichlorobromhydrate de cinchonine 3/2 bromée* : on verse du brome sur le chlorhydrate de cinchonine, et l'on fait bouillir le produit avec de l'alcool pour dissoudre le sel de cinchonine bromée. Sur le sel restant, on verse de nouveau de l'alcool qu'on porte à l'ébullition, puis on y ajoute de l'ammoniaque. Le résidu se dissout immédiatement. On verse alors un léger excès d'acide chlorhydrique dans la dissolution et on laisse refroidir. Il se dépose de petites tables rhomboïdales (107 à 108°) qui ont la forme des bichlorhydrates et des dibromhydrates précédents.

Ce sel renferme $[C^{38}H^{41}Br^3N^4O^2, H^2Cl^2, H^2Br^2]$, ou bien :



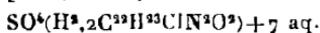
Il contient donc à la fois de l'acide bromhydrique et de l'acide chlorhydrique.

Le *nitrate de cinchonine 3/2 bromée* cristallise en aiguilles éclatantes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Strychnine. — Une dissolution concentrée de chlorhydrate de strychnine traitée par le brome donne deux produits, l'un résineux qui se précipite, et l'autre qui reste en dissolution. Si l'on verse de l'ammoniaque dans cette dernière, il se forme un précipité blanc qui est soluble dans l'alcool et y cristallise en aiguilles. Ce précipité se combine avec l'acide hydrochlorique en formant un sel soluble dans l'alcool et cristallisant en houppes soyeuses.

Chauffé avec de la chaux et traité par le nitrate d'argent, il a donné une quantité de bromure qui correspondait à 9/10 d'atome de brome. Ce produit était donc de la *strychnine monobromée* mêlée d'un peu de strychnine non attaquée.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution chaude de chlorhydrate de strychnine, celle-ci se colore en rose et, au bout de quelque temps, laisse déposer une matière résineuse. On filtre pour séparer celle-ci. La dissolution renferme de la *strychnine chlorée* et une petite quantité d'une matière étrangère. On y verse goutte à goutte de l'ammoniaque étendue; on agite, et l'on filtre dès que l'ammoniaque a produit un précipité permanent qu'on rejette. On y verse ensuite de l'ammoniaque; il se forme un précipité blanc qu'on filtre et qu'on lave. Ce précipité, neutralisé par l'acide sulfurique, donne par l'évaporation un sel cristallin qui a la composition du *sulfate de strychnine chloré* [$\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Cl}^2\text{N}^2\text{O}^2 + 7 \text{ aq.}$]:



La formule de ce sel est donc semblable à celle du sulfate de strychnine.

Brucine. — Pour préparer la *brucine bromée*, on a fait dissoudre du sulfate de brucine dans l'eau. D'un autre côté, on a fait une dissolution de brome dans de l'alcool faible, et l'on a versé celle-ci dans le sulfate. Il se forma presque aussitôt une matière résineuse. On continua l'addition de l'alcool bromé jusqu'à ce que le quart ou le tiers de la brucine fût converti en cette matière résineuse. La dissolution décantée fut précipitée par l'ammoniaque. Le précipité ayant été dissous dans l'alcool très-faible, on y versa peu à peu de l'eau bouillante légèrement alcoolisée, puis un peu d'eau également bouillante. Lorsqu'un léger trouble commença à paraître, on abandonna la dissolution

au refroidissement. Il se déposa de petites aiguilles, légèrement colorées en brun. Cette brucine bromée ne se colore pas en rouge par l'acide nitrique.

C. MEYER. — séparation de l'antimoine et de l'arsenic.

M. Meyer (1) propose de mettre à profit l'insolubilité de l'antimoniade de soude dans l'eau pour effectuer la séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic. L'auteur s'est assuré par l'expérience de l'insolubilité complète de l'antimoniade de soude calciné. Lorsqu'on fait déflagrer de l'antimoine avec du nitrate de soude et qu'on épuise la masse à l'eau froide, on ne trouve pas d'antimoine dans le liquide. L'antimoniade restant est anhydre et renferme $[Sb^2O^3, NaO]$.

Si l'on précipite une solution d'antimoniade de potasse par du sulfate de soude, et qu'on filtre le liquide au bout de quelque temps, on n'y trouve pas non plus d'antimoine. Le précipité cristallin renferme 21,5 p. d'eau de cristallisation.

Toutefois l'antimoniade de soude n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau bouillante.

M. Meyer a fait plusieurs expériences pour s'assurer si la méthode, fondée sur l'insolubilité de ce sel dans l'eau froide, était réellement exacte. Il mélangea un certain poids d'antimoine avec de l'arsenic, et fit déflagrer le mélange avec trois fois son poids de nitrate et de carbonate de soude. Le produit ayant été épuisé à l'eau froide, donna un résidu, lequel, calciné, représentait une quantité d'antimoniade de soude, contenant presque exactement la quantité d'antimoine employée. Il ne renfermait pas une trace d'arsenic.

Une autre expérience faite avec 0^{gr},10 d'émétique mêlé avec de l'acide arsénieux donna également le nombre voulu.

Il est évident que la méthode précédente peut aussi s'employer lorsqu'il s'agit de préparer de l'antimoine entièrement exempt d'arsenic. A cet égard aussi M. Meyer s'est assuré par l'expérience de l'efficacité de sa méthode.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 236.

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS LES COMPTES RENDUS DES TRAVAUX DE CHIMIE 1848.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire, 207.	Relations entre la forme cristalline et la composition des corps, 254, 257.
Chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques, 366.	Dimorphisme, 169.
Phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire, 181, 254.	Heteromerie, 267.
Procédé pour obtenir les épreuves de photographie sur papier, 22.	Divers modes de groupement dans le sulfate de potasse, 332.

CHIMIE MINÉRALE.

SOUFRE. Cristallisation et solubilité du soufre, 173.	CARBONE. Influence d'une chaleur élevée sur le diamant et sur le charbon, 16.
Acides du soufre, 105.	Carbonisation et dessiccation du bois par la vapeur d'eau, 360.
Composition des sulfites, 141.	SILICIUM. Propriétés de la silice, 12.
Combinaisons de l'acide sulfureux avec l'eau, 335.	Table synoptique des silicates naturels, 22.
Action de l'acide sulfureux et du sulfite de potasse sur les chlorures des métaux platinoides, 338.	V. plus bas MINÉRAUX.
SELENIUM. Action du zinc sur l'acide selenieux, 88.	Aventurine artificielle, 95.
CHLORE. Préparation de l'acide chlorique et des chlorates, 211.	CHROME. Composés chromés, 50.
Combinaisons de chlorures et de chromates, 129.	Composition des chromates, 129.
Action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques, 268.	Poids atomique, 220.
Chlore insolé et chlore non insolé, 367.	FER. Décomposition du fer spathique, 57.
AZOTE. Action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de l'azote, 16.	Expériences sur la fabrication du fer, analyse des gaz des hauts fourneaux, 361.
Nitrite d'argent, 192.	MANGANÈSE. Phosphates de manganèse, 349.
PHOSPHORE. Composition des pyrophosphates, 119.	TUNGSTÈNE. Composition des tungstates, 5.
Préparation du phosphate ammoniacomagnésien, 104.	MOLYBDÈNE. Analyse du molybdate de plomb, 361.
Phosphates de plomb, 249; de manganèse, 349.	URANE. Minéraux uranifères, 155.
Nitrophosphate de plomb, 250.	Phosphates et arsénates d'urane, 201.
Combinaisons phosphorées du méthylène, 357.	ÉTAIN ET ANTIMOINE. Stannates et antimoniates, 45.
ARSENIC. Chloride arsénieux et arsénites, 155.	Préparation de l'antimoine pur, 362.
Isomorphisme et dimorphisme des anhydrides arsénieux et antimonieux, 159.	BISMUTH. Oxalate de bismuth, 70.
Préparation de l'iodide arsénieux, 362.	ARGENT. Extraction de l'argent, 144.
	MERCURE. Nitrates de mercure, 177.
	PLATINE. Composés dérivés du protochlorure ammoniacal, 315.
	Action du sulfite de potasse sur le bichlorure, 346.

- Combinaisons du protochlorure de platine avec l'aniline, 359.
 Platine contenu dans l'argent du commerce, 370.
 Iridium. Réaction du chlorure iridique avec le nitrate d'argent, 337.
 Combinaisons du sesquichlorure d'iridium et du chlorure de potassium, 338.
 Osmium. Combinaisons du bichlorure d'osmium et du chlorure de potassium, 344.
 Ruthenium. Action du sulfite de potasse sur le sesquichlorure, 346.

ANALYSE MINÉRALE.

- Dosage des nitrates, 105.
 — du phosphore, 252.
 — de l'arsenic, 205.
 — de la magnésie, 252.
 — du chrome, 94.
 — de l'or par voie humide, 43.
 Réaction de la baryte et de la strontiane au chalumeau, 42.
 Manière de découvrir la soude dans la potasse, 95.
 Séparation du nickel et du cobalt, 19, 372.
 — de l'antimoine et de l'arsenic, 375.

MINÉRAUX.

- Bodenite, 348.
 Bucklandite, 264.
 Chalkolithe, 201.
 Chrysotil, 131.
 Diaspore, 99.
 Eaux minérales, 1, 17.
 Ehlite, 63.
 Epidote, 262.
 Felsite, 347.
 Fer chromé, 222.
 Fusion des roches, 68.
 Hydrosilicate d'alumine, 49.
 Libéthénite, 63.
 Liebhénite, 98.
 Liebigite, 155.
 Modjidite, 155.
 Mendipite, 63.
 Mica, 99.
 Minéraux uranifères, 155.
 Muromontite, 349.
 Oligoclase, 348.
 Orthite, 265.
 Phosphate de fer naturel, 64.
 Phosphoro-chalcite, 63.
 Pierres dures (production artificielle), 51.
 Pistazite, 263.
 Pleonaste, 100.
 Plomb tungstaté, 94.
 Pyrope, 222.
 Samarskite, 97.
 Tantalite, 98.
 Tourmaline, 99.
 Uranite, 201.
 Volcans et geysirs de l'Islande, 56.
 Wolfram, 93.
 Yttrotantalite, 91, 366.
 Zoisite, 262.

CHIMIE ORGANIQUE.

- GÉNÉRALITÉS.
 Formation et constitution des corps pyrogénés, 179.
 Action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques, 269.
 ACIDES ORGANIQUES ET LEURS SELS.
 Acide acétique, 38, 40.
 — aloérétique, 107, 109.
 — aloétique, 109.
 — anacardique, 170.
 — anchusique, 188.
 — angélique, 198.
 — anisique, 271.
 — anthranilique, 238.
 — benzilique, 271.
 — benzoïque, 34, 38, 39, 40, 269.
 — bobéique, 365.
 — bromitonique, 103.
 — bromotriconique, 101.
 — butyrique, 37, 39, 40, 41, 360.
 — butyro-nitrique, 175.
 — camphoranilique, 236.
 — caprique, 247.
 — caproïque, 39.
 Acide carbanilique, 238.
 — carminique, 146.
 — chlorazosuccinique, 283.
 — chlorobenzoinique, 63.
 — chlorosuccinique, 283.
 — cholesterique, 69.
 — cholique, 72.
 — choloïdique, 78.
 — ebolalique, 78.
 — chrysaumique, 48, 107.
 — chrysolépine, 107, 318.
 — cinnamique, 270.
 — citraconique, 101.
 — citrique, 100.
 — cuminique, 81, 270.
 — cyanurique, 55.
 — éthionique, 275.
 — éthylo-hyposulfurique, 111.
 — ferricyanhydrique, 117, 322.
 — ferrocyanhydrique, 117, 321.
 — formique, 39, 40.
 — fulminique, 256.
 — hydrocyanique, 40, 319.
 — hycholeique, 66.

Acide iséthionique, 274.
 — lactique, 189.
 — margaritique, 151.
 — mellique, 212.
 — mellovinique, 217.
 — mesoxalique, 300.
 — metacétique, 39, 295, 298.
 — méthionique, 274.
 — nitro-benzoïque, 34.
 — nitro-coccusique, 148.
 — nitro-lencique, 313.
 — nitro-metacétique, 275.
 — nitro-phénisique, 318.
 — nitro-toluique, 28.
 — oxalique, 69, 70.
 — oxanilique, 229.
 — paracholique, 74.
 — pélargonique, 241.
 — phtalanilique, 235.
 — picrique, 318.
 — Ficinoléique, 152.
 — rutique, 246, 248.
 — subéranilique, 233.
 — succinanilique, 232.
 — sulfocyanhydrique, 114.
 — sulforinique, 274.
 — tannique, 365.
 — tartrique, 331.
 — toluïque, 27.
 — urique, 370.
 — valerique, 39, 40, 41, 198, 276.
 — viridique, 363.

ALDÉHYDES.
 Aldéhyde acétique, 36, 79, 80.
 — benzoïque, V. Essence d'amandes amères.
 — butyrique ou butyral, 36.
 — caprique, 245.
 — cinnamique, V. Essence de cannelle.
 — cuminique, V. Essence de cumiu.
 — métaoétique, 36, 40.
 — sulfurés, 358.

ALCALOÏDES.
 Combinaisons avec les acides sulfocyanhydrique, ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique, 114.
 Composition des phosphates, 193.
 Alcaloïdes chlorés et bromés, 374.
 Aniline et anilides, 228, 328, 359.
 Apocépédine ou leucine, 41, 311, 318.
 Brucine, 88, 116, 117, 118, 194, 321, 374.
 Caféine, 364.
 Carbothialdine, 80.
 Cinchonine, 116, 118, 374.
 Codéine, 116, 117, 118.
 Cumidine, 84, 355.
 Cyaniline, 305.
 Glycocolle, 78.
 Harmaline, 133, 217.
 Harmine, 135.
 Hydrocyanharmaline, 217.
 Morphine, 115, 117, 118, 302.
 Narcotine, 302.
 Odoorine, 331.
 Pétinine, 328.
 Picoline, 331.
 Quinine, 117, 118, 195, 320.
 Strychnine, 116, 193, 320, 321, 374.
 See, 133, 255, 353.

Vératrine, 117.
ALCALAMIDES.
 Amides en général, 295.
 Nitriles, 82, 295.
 Action de l'acide sulfhydrique sur les hydramides, 358.
Amide acétique, 297.
 — anisique, 271.
 — benzoïque, 83, 297, 300.
 — butyrique, 297, 299.
 — chloracétique, 277, 297.
 — cuminique, 81, 309.
 — valérique, 40, 84, 300.
 — nitro-benzoïque, 82
 Cinnhydramide, 358.
 Furfuramide, 358.
 Hydrobenzamide, 358.
 Salihydramide, 358.
 Chrysamme, 46, 107.
 Hydrochrysamme.
 Anilides, 226.
 Anilide anisique, 271.
 — camphorique, 236.
 — carbonique, 238.
 — cinnamique, 271.
 — euminique, 271.
 — oxalique, 84, 229.
 — phtalique, 235.
 — subérique, 233.
 — succinique, 231.
 — sulfocarbonique, 239.
 Cumides, 356.
ALCOOLS ET ETHERS.
 Alcooïates, 225.
 Action du chlore sur l'esprit de bois, 57.
 Action du perchlorure de phosphore sur l'alcool, 272.
 Combinaisons phosphorées du méthylène, 357.
Ether benzamylque, 302.
 — benzoïque, 270.
 — chlorocarbonique, 293.
 — chlorocyanique, 59.
 — chlorosuccinique, 291.
 — cyanhydrique, 168.
 — hydramylique, 301.
 — hydriodique, 60.
 — hydrique, 272.
 — hydrobromique, 61.
 — hydrochlorique, 61.
 — hydrocyanique, 294.
 — nitreux, 88.
 — nitriamylque, 301.
 — nitroamylque, 151, 302.
 — nitro-toluique, 31.
 — perchlorés, 277, 289.
 — persulfhydrique (bisulfure d'éthyle, 112).
 — ficinoléique, 154.
 — sulfocyanhydrique (action de l'acide nitrique, 110).
 — sulfurique, 273.
 — toluïque, 29.
HYDROCARBURES ET DÉRIVÉS.
 Chloroforme, 334.
 Bromoforme, 101.
 Acétone, 100.
 Action de l'acide nitrique sur le cymène, 26.

- Action de l'acide nitrique sur le cumène**, 33, 84.
Action de l'acide sulfhydrique sur le cumène nitré et le cumène binitré, 355.
Toluène ou benzoène, 32.
Hydrocarbure de l'essence de camomille, 199.
CORPS GRAS.
Oléine et margarine, 65.
Cholestérine, 65, 269.
HUILES ESSENTIELLES.
Essence d'amandes amères, 38, 268.
 — d'anis et de fenouil, 225, 358.
 — de camomille romaine, 196.
 — de cannelle, 269, 358.
 — de cumin, 269, 358.
 — de rue, 243, 247.
SUBSTANCES AZOTÉES ET NON AZOTÉES FIXES, MATIÈRES COLORANTES, etc.
Gentianin, 3.
Santonine, 17.
Cardol, 172.
Extraction et composition des matières colorantes, 169.
- Bois de santal**, 33.
Café, 363.
Cochénille, 146.
Fausse augusture, 168.
Garance, 96.
Orcine, 304.
Tannin, 56.
Thé, 365.
Dyllysine, 78.
Taurine, 79.
Moyen de reconnaître la falsification du sucre.
Action de la potasse sur les féculés, 43.
Produits de la distillation sèche des matières animales, 324.
Produits d'oxydation de la caseine, de l'albumine, de la fibrine et de la gélatine, 34.
Produits de la putréfaction de la caséine, 41.
Transformation des corps albuminoïdes en corps gras, 52.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

- Composition des eaux potables**, 51.
Relation entre la composition des aliments et celle des substances de l'organisme, 56.
Cendres des feuilles de navets, 3.
 — de la vigne, 82.
 — du blé sain et du blé charbonneux, 42.
 — de l'oranger, 154.
Falsification des farines et du pain, 44.
Statique chimique du corps humain, 368.
Recherches sur le sang, 53.
Substances minérales du sang de poule, 2.
Action de l'antimoine sur l'économie animale, 16.
- Bile de bœuf**, 71.
 — de porc, 65.
Proportions du soufre contenu dans la bile de quelques animaux, 128.
Influence du fourrage sur la production du lait et du beurre, 55.
Calcul uréthral d'un bœuf, 100.
Influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail, 104.
Présence de l'urée dans l'œil, 319, 352.
Proportions de créatine contenues dans les viandes, 92.
Nouveau procédé de tannage des cuirs, 92.