BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, CH. FRIEDEL, E. KOPP
FÉLIX LE BLANC & AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

DE CLERMONT, DEHÉRAIN, A. GIRARD, CH. LAUTH, A. RICHE,
THOYOT, A. VÉE & E. WILLM

ANNÉE 1866

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME VI

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET Cie
à Paris, 77, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1866
HUITIÈME ANNÉE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 15 JUIN 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. Stas, de l'Académie R. de Belgique, et membre de la Société, adresse un mémoire imprimé, intitulé : *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels*; Bruxelles, 1865.

M. Berthelot décrit quelques expériences relatives à l'action du potassium et du sodium sur les carbures d'hydrogène. A l'exception de l'acétylène et de l'allylène, il n'a rencontré jusqu'ici aucun carbure attaquable par les métaux alcalins à une température inférieure au rouge. La réaction opérée à cette dernière température fournit en général des acétylures, formation que l'on peut comparer à celle de l'acétylène aux dépens des carbures eux-mêmes. La benzine, entre autres, ne fournit point d'hydrogène et n'est attaquée ni par le potassium, ni par le sodium, soit à froid, soit à 100°, soit même à 200°, après plusieurs heures de contact. Ces métaux semblent d'abord y éprouver une légère altération et donner lieu à une trace de gaz non mesu-

rable; mais si l'on opère à l'abri du contact de l'air, en vase scellé, ils peuvent être fondus sous la benzine, sans dégager aucun gaz, et ils conservent ensuite indéfiniment leur aspect métallique. M. Berthelot signale une cause d'erreur inhérente à toutes les expériences faites avec le potassium, pour peu que ce métal ait eu le contact de l'air; c'est la formation d'une petite quantité d'acétylure à la surface du métal. Cet acétylure résulte de la décomposition du carbonate de potasse formé au contact de l'atmosphère.

SÉANCE DU 6 JUILLET 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. Henri Leroy, pharmacien à Falaise, est élu membre non résidant.

M. Melsens adresse une note relative à l'action mutuelle du chlorate et de l'iodure de potassium dans l'économie, et aux circonstances dans lesquelles ces sels peuvent réagir en dehors de l'économie.

M. Lauth échange quelques explications avec M. Berthelot, au sujet de l'action des métaux alcalins sur la benzine, à l'occasion du procès-verbal de la séance précédente.

M. Ladenburg expose les idées théoriques qui l'ont guidé dans l'étude de l'anéthol qu'il a entreprise en commun avec M. Leverkus. Il s'agit de savoir si ce corps qui, d'après M. Cahours, fournit de l'acide anisique par oxydation, doit être considéré comme un éther ainsi que l'acide anisique lui-même.

M. Berthelot expose les motifs qui lui font considérer le système des nouvelles expériences de M. Stas sur les poids atomiques comme répondant d'une manière probante à la principale objection soulevée par M. Marignac au sujet du premier mémoire de M. Stas. Cette objection consistait à admettre la possibilité de la présence nécessaire d'un petit excès de l'un des composants par rapport à l'autre, excès capable d'altérer la composition théorique du composé dont l'analyse ou la synthèse serait employée pour la détermination des poids atomiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

De l'isomérie dans la série allylique, par M. A. OPPENHEIM (1).

Le but que je me suis proposé dans les recherches suivantes est de décider s'il y a identité ou seulement isomérie à l'égard de certaines combinaisons de l'allyle et certains produits de substitution du propylène; en faisant réagir l'hydrogène naissant sur l'iodure d'allyle, on obtient du propylène, mais on n'a pas encore obtenu de combinaisons allyliques ou glycériques en partant du propylène. Lorsque les chimistes auxquels on doit la découverte des combinaisons allyliques désignèrent le chlorure, le bromure, l'iodure d'allyle, par les noms de propylène chloré, bromé, iodé, la question de l'isomérie était moins approfondie qu'aujourd'hui. Ces combinaisons méritent d'être soumises à une nouvelle étude. Le propylène iodé n'est pas connu. D'après des observations inédites que M Wurtz a bien voulu me communiquer, l'iodure de propylène, traité par la potasse, se détruit en donnant de l'iodure de propyle.

Le propylène chloré, au contraire, est d'une préparation facile et se prête très-bien à la comparaison de ses propriétés avec celles du chlorure d'allyle.

Il ne s'agissait que de trouver un moyen facile pour préparer ce dernier corps. Transformer l'iodure d'allyle en son alcool, faire réagir sur l'alcool allylique le perchlorure de phosphore, est un moyen long et coûteux, et MM. Cahours et Hofmann, qui l'ont employé, n'ont évidemment obtenu de cette manière que de petites quantités de chlorure d'allyle, car ils n'en décrivent pas les propriétés. Mais pour transformer un sel en un autre, il n'est pas nécessaire de passer par l'oxyde ou par l'hydrate correspondant. Pourquoi serait-il plus nécessaire de passer par l'alcool pour transformer un éther en un autre éther? On se sert bien, d'après le procédé de M. Wurtz, des sels d'argent solubles pour transformer un iodure ou un chlorure organique, d'après les mêmes principes (les lois de Berthollet) qui président à la double décomposition des sels. Cette méthode peut être généralisée. On peut dire d'une manière générale qu'il y a toujours double décomposition entre un éther composé et un sel, lorsque l'acide de l'éther

(1) Voir, au sujet de cette note, les observations présentées par M. Berthelot dans ce *Bulletin*, nouvelle série, t. v, p. 401 (1866).

forme un sel insoluble ou peu soluble avec le métal du sel qu'on fait réagir sur l'éther. Seulement l'acide du sel ne se combine pas toujours avec le radical alcoolique. Ainsi, lorsque j'ai fait réagir le cyanure de mercure sur l'iodure d'éthyle en présence de l'alcool, il ne s'est formé que de l'acide cyanhydrique et de l'éther, d'après l'équation :

$$HgCy + C^2H^5I + C^2H^6O = HgI + (C^2H^5)^2O + HCy \text{ (1)}.$$

Au contraire, lorsque l'oxalate d'allyle est mis en contact avec une solution alcoolique de chlorure de calcium, il suffit de chauffer pendant quelque temps au bain-marie pour provoquer la double décomposition en oxalate de calcium et en chlorure d'allyle.

Le moyen le plus avantageux pour produire ce corps est fondé sur la grande affinité du mercure pour l'iode. Lorsqu'on mêle l'iodure d'allyle avec son volume d'alcool ordinaire et un petit excès de bichlorure de mercure, le mélange s'échauffe; on le fait bouillir dans un ballon adapté à un réfrigérant de Liebig, pour faire retomber les vapeurs condensées.

Le sel de mercure se transforme en biiodure rouge. On distille alors et, en ajoutant de l'eau au liquide distillé, on en sépare une couche qui surnage et qui passe à la distillation entre 40 et 75°. La plus grande partie, qui distille entre 43 et 50 degrés, est du chlorure d'allyle presque pur. Les premières et les dernières portions de ce liquide donnent cependant trop de charbon à l'analyse; cela tient à ce que les premières portions contiennent de l'éther ordinaire, dont on peut les débarrasser par des lavages à l'eau, tandis que les dernières portions contiennent de l'éther éthyl-allylique.

C'est ce que prouvent les analyses suivantes :

		Trouvé				
	Calculé.	40°—46°.	43°—44°.	44°—46°.	45°—47°	46°—47°.
C	47,06	48,13	46,91	47,41	48,30	49,80
H	6,54	6,36	7,16	6,64	7,82	7,80
Cl	46,40	»	46,42	»	»	»

	Trouvé	
	62°,5.	59°—65°.
C^5	69,77	62,23
H^{10}	11,63	9,86
O	»	»

Les portions bouillant au-dessus de 70° contiennent de l'iodure d'allyle non attaqué.

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

On voit que l'opération que je viens de décrire donne lieu aux réactions suivantes :

$$2\,C^3H^5I + HgCl^2 = HgI^2 + 2\,C^3H^5Cl,$$
$$C^3H^5Cl + C^2H^6O = (C^3H^5)(C^2H^5)O + HCl,$$
$$HCl + C^2H^6O = H^2O + C^2H^5Cl,$$
$$C^2H^5Cl + C^2H^6O = (C^2H^5)^2O = HCl,$$
$$HCl + (C^3H^5)(C^2H^5)O = C^3H^5Cl + C^2H^6O.$$

Il est impossible de transformer l'iodure en chlorure d'allyle sans ajouter un dissolvant au mélange.

Le chlorure d'allyle bout entre 44 et 45°. Sa densité à 0° est égale à 0,934.

Le propylène chloré (1), dont la densité à 0° est égale à 0,9307, bout à 25°,5.

Il y a entre les points d'ébullition de ces deux composés une différence de 19°. Leur non-identité se manifeste encore par leurs réactions.

On sait que le propylène chloré, traité par l'éthylate de sodium, se transforme à 120° en allylène.

Le chlorure d'allyle réagit sur la potasse alcoolique déjà au-dessous de 100°, et ne donne (comme cela a lieu aussi pour l'iodure d'allyle) que de l'éther éthyl-allylique.

L'hydrogène des éthers allyliques est plus fortement lié au carbone que celui des composés propyléniques. On ne parvient à l'en séparer que par la destruction complète de la molécule allyle. On a fait passer la vapeur de l'iodure d'allyle à travers un tube rempli de chaux et chauffé au-dessous du rouge sombre. Les gaz formés, après avoir traversé un flacon rempli d'une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal sans former de dépôt (ce qui indique qu'ils ne contenaient pas trace d'allylène), ont ensuite été dirigés dans un flacon contenant du brome. Les bromures formés distillaient entre 130 et 145°. La plus grande partie, bouillant entre 140 et 145°, était du bromure de propylène :

	Calculé.	Trouvé.
C^3	17,82	18,23
H^6	2,97	3,13
Br^2	»	»

Le tube contenait un peu de charbon. La portion inférieure des bromures contenait probablement du bromure d'éthylène.

(1) On a préparé le propylène chloré d'après la méthode indiquée par M. Friedel, c'est-à-dire par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone.

Je reviendrai sur d'autres réactions qui distinguent le propylène chloré du chlorure d'allyle.

La même réaction qui m'a fourni cet éther permet aussi de transformer en chlorures les iodures d'éthyle et d'amyle. Dans le dernier cas, il se forme en outre des paillettes nacrées qui ressemblent beaucoup à l'iodure de mercure-amyle.

Sur l'éther allyl-éthylique, par M. A. OPPENHEIM.

L'éther allyl-éthylique qui, d'après M. Morkownikoff (1), se combine à 2 atomes de brome, se comporte d'une manière inattendue en présence de l'hydrogène naissant et de l'acide iodhydrique. On a exposé à l'action de l'amalgame de sodium d'abord une couche de l'éther mixte surnageant de l'eau, ensuite une solution alcoolique de cet éther. Dans les deux cas, au bout de 15 jours, l'éther mixte restait non attaqué. Une solution concentrée d'acide iodhydrique s'échauffe au contact de l'éther éthyl-allylique et le transforme en iodure d'allyle, iodure d'éthyle et eau.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2HI = C^3H^5I + C^2H^5I + H^2O.$$

Sur l'action mutuelle des éléments des sels solubles mis en présence en dehors de l'économie animale ou dans l'économie, par M. MELSENS (2).

Les expériences qui seront exposées plus bas me conduisent à formuler la proposition suivante :

Deux sels solubles, qui sont sans action mutuelle apparente et qui peuvent être donnés isolément à des animaux sans apporter une perturbation sensible dans leur économie, peuvent, lorsqu'on les administre simultanément à ces mêmes animaux, agir comme agent toxique.

Des faits de cet ordre sont démontrés par des exemples et me paraissent d'une grande importance au point de vue de la physiologie et de la thérapeutique.

Les deux sels sur lesquels j'ai particulièrement fait porter mes expériences sont le chlorate de potasse et l'iodure de potassium.

Ces sels, mis en dissolution dans l'eau, cristallisent toujours séparément, quelles que soient les conditions dans lesquelles on les place.

(1) *Zeitschift für Chemie*, 1865.

(2) Extrait des *Bulletins de l'Acad. royale de Belgique* (1866).

La dissolution de leur mélange, en proportions équivalentes, ne donne ieu à aucun phénomène particulier indiquant une décomposition mutuelle lorsqu'on opère à la température ordinaire ou à l'ébullitio sous la pression atmosphérique ordinaire, ou même à 185° dans le digesteur de Papin à la pression de 10 atmosphères. On peut prouver, à l'aide de l'acide sulfhydrique, qu'il ne s'est pas formé d'iodate.

Mais si l'on chauffe ensemble, à l'état sec, un mélange d'iodure de potassium et de chlorate de potasse, à la température de fusion de ce dernier sel et même au-dessus, la décomposition a lieu avec assez de violence et l'oxygène se fixe sur l'iodure en formant de l'iodate.

Lorsque la dissolution du mélange de chlorate et d'iodure de potassium est additionnée d'une certaine quantité d'acide minéral, de l'iode est mis à nu et la dissolution se comporte à l'égard de l'acide sulfhydrique comme s'il s'était formé de l'acide iodique.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse un mélange de chlorate et d'iodure de potassium, il se dégage de l'hydrogène au pôle positif, et la liqueur paraît contenir ensuite de l'iodure et de l'iodate (1).

Je passe maintenant à l'exposé des effets constatés lorsqu'on administre les sels précités à des chiens.

On a administré à une chienne (pesant 11 kilogr.) 7 grammes de chlorate de potasse par jour, pendant un mois; l'animal n'a nullement souffert.

En substituant à ce traitement celui de l'iodure de potassium, à la dose de 5 grammes par jour, et en continuant ce traitement pendant un mois, l'animal n'a souffert un peu que pendant les premiers jours; à la fin du mois, il était en très-bon état de santé.

Si l'on administre, au contraire, à un chien 7 grammes par jour d'un mélange d'iodure de potassium et de chlorate de potasse, en proportions équivalentes, l'animal languit et meurt au bout de 25 à 28 jours. Au commencement de l'expérience, l'animal pesait $16^{kil},5$. Au moment de sa mort, il ne pesait plus que $11^{kil},5$. Ces expériences, répé-

(1) Pour éviter l'action altérante du chlore, de l'iode, de l'oxygène et des acides sur l'électrode positive, j'ai employé une électrode en charbon de cornue à gaz, préalablement traitée par l'eau régale et chauffée ensuite pendant très-longtemps au rouge dans un courant de chlore.

Ce charbon, employé comme électrode dans l'expérience précédente, se désagrège, est en partie brûlé à l'état d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et en même temps il y a formation d'une matière noire carbonée et soluble semblable au produit ulmique que j'ai obtenu par l'action du chlore sur le charbon contenu dans les poumons dans les *mélanoses* (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 1292 (1844), substance qui se produit également par l'action du chlore et de l'eau sur la braise calcinée. Je reviendrai sur ces faits.

tées successivement sur plusieurs chiens, ont donné des résultats semblables. Souvent la mort est survenue au bout de 5 jours.

A l'autopsie, j'ai reconnu des altérations ressemblant à celles qne les chiens tués par l'iodate m'ont offert, notamment au foie et aux intestins; mais il y a lieu de faire une série de comparaisons et d'expériences avec l'iodate de potasse, l'iode libre et le mélange des deux sels.

Je rappellerai que j'ai déjà démontré, dans un précédent mémoire, l'action toxique de l'iodate de potasse par des expériences faites sur des chiens (1).

Ce sel, à la dose de 1 ou 2 grammes par jour, fait périr en quelques jours un chien pesant 5 à 6 kilogrammes.

Le mélange des deux sels ne peut guère être aussi actif que l'iodate, puisque l'on retrouve dans l'urine du chlorate inaltéré et de l'iodure.

Je suis donc amené à conclure que dans l'économie la réaction mutuelle des deux sels précités s'opère, et avec plus de facilité encore qu'elle n'a lieu dans les vaisseaux chimiques.

On peut supposer que l'action des acides de l'estomac ou les actions électrolytiques qui s'accomplissent au sein de l'organisme jouent un rôle pour déterminer cette décomposition.

En dehors de toute hypothèse, on est conduit à admettre que l'on rencontre dans l'économie des conditions propres à déterminer des réactions qui ne sont réalisées dans le laboratoire qu'à une température élevée, ou en présence d'acides énergiques, soit enfin sous l'influence du courant de la pile.

Je continue mes recherches et je me propose seulement de prendre date.

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, collection in-f°, t. XVII.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Analyse de l'eau de Vergèze, par M. A. BÉCHAMP (1).

Les sources de cette eau minérale sont situées entre Nîmes et Montpellier.

1° *Source Dulimbert :*

1 litre contient :	
Acide carbonique	2,290
Acide sulfurique	0,043
Acide silicique	0,022
Chlore	0,017
Potasse	0,002
Soude	0,016
Chaux	0,522
Magnésie	0,014
Oxyde de manganèse	traces
Peroxyde de fer	0,003
Alumine	0,001
Oxyde de cuivre	8,000
Arsenic	Traces décelables dans 25 litres
Matière organique	0,003
Azote	3c c,7
Oxygène	0c·c,9

La saveur de cette eau est légèrement bitumineuse et acide, sa température varie de 16° à 17°, sa densité est 1,0014.

2° *Source des Bouillants.* Les gaz s'échappent en bouillonnant, sous forme de grosses bulles, à travers l'eau minérale sur une surface de près de 1 hectare.

L'analyse des gaz a donné :

(a) Partie non absorbable par la potasse,

Azote	69,9
Oxygène	30,1
	100,0

1 litre d'eau minérale contient 7c·c,81 de ce gaz, qui a la composition de l'air dissous dans l'eau.

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 1034 (1866).

(*b*) La composition des gaz spontanément dégagés est la suivante : 14 litres, ramenés à 0° et à la pression normale, se réduisent à 13,235 ; ils renferment sur 100 parties :

Acide carbonique	982,75
Azote	13,74
Oxygène	3,51
	1000,00

Le gaz précédent avait été recueilli par un temps voilé et le matin.

Voici une deuxième analyse faite sur du gaz recueilli par un soleil ardent.

7 litres de gaz, représentant, à 0° et sous la pression normale, 6,618, contenaient sur 1000 parties :

Acide carbonique	977,44
Azote	18,54
Oxygène	4,02
	1000,00

Sur le silicium dans la fonte, par M. PEMPSON (1).

Dans cette note, l'auteur annonce que le silicium ne se trouve pas dans la fonte à deux états allotropiques, comme il l'avait admis précédemment (2), mais qu'il y existe en partie à l'état de siliciure de fer et en partie à l'état de silicate de fer; la quantité de SiO^3 peut s'élever à 4 p. % dans la fonte sans exercer d'influence sur la production de l'acier. Au contraire, le silicium, à l'état de siliciure, nuit considérablement dans la fabrication de l'acier par le procédé Bessemer, parce qu'il faut continuer fort longtemps l'action de l'air pour l'enlever, et qu'alors la perte par oxydation est très-considérable.

Sur les nitroprussiates, leur composition et leur préparation, par M. H. A. HADOW (3).

Les belles recherches du docteur Playfair ont démontré que les nitroprussiates (qu'on devrait plutôt appeler nitroprussiures) dérivent des ferricyanures, mais il existait encore quelques doutes sur la

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 803 (1865).
(2) *Comptes rendus*, t. LX, p. 1030 (1865).
(4) *Chemical News*, t. XIII, n° 338. Mai 1866, p. 247.

nature exacte du composé oxygéné de l'azote qui entre dans la constitution de ces sels.

M. Hadow, en expérimentant sur les divers oxydes de l'azote, a constaté que c'est l'acide azoteux (AzO^3) et non le bioxyde d'azote (AzO^2) qui est l'agent principal de la production des nitroprussiates.

Le nitroprussiate de soude a pour formule :

$$Fe^2Cy^5AzO^3Na^2 + 4HO.$$

Le meilleur mode de préparation de ce sel est le suivant :

On ajoute une quantité convenable de solution d'azotite sodique à un mélange d'acide acétique et de ferricyanure de potassium. On fait intervenir en même temps dans la réaction une quantité de bichlorure de mercure représentant environ la moitié du poids du ferricyanure potassique.

La présence du sel de mercure favorise l'élimination d'une molécule de cyanure à cause du peu de solubilité du cyanure mercurique.

Les produits de cette réaction assez complexe sont du nitroprussiate de soude, du cyanure de mercure, de l'acétate de potasse et du chlorure de potassium.

Ces sels peuvent être séparés par cristallisation. M. Hadow a présenté à la Société chimique de Londres un magnifique spécimen de nitroprussiate de soude cristallisé, pesant près de 1500 grammes.

La réaction violette si caractéristique est produite de la manière la plus nette en mettant les monosulfures alcalins incolores en contact avec le nitroprussiate sodique en dissolution.

Étude théorique sur la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, par M. J. KOLB (1).

— Extrait par l'auteur. —

L'auteur s'est proposé d'examiner méthodiquement l'ensemble des opérations qui constituent la préparation du carbonate de soude par le procédé Leblanc. Son mémoire est divisé en trois parties : la première traite de la fabrication de la soude brute; la seconde s'occupe de l'action de l'air, de l'eau, du temps et de la chaleur sur cette soude brute. Dans la troisième partie (qui n'est pas encore publiée), l'auteur étudiera l'extraction des sels que contiennent les lessives. Pour expliquer les résultats obtenus par Leblanc, M. Dumas avait émis une

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. VII, 4e sér., p. 118 (1866).

opinion, accueillie sans contestation jusque dans ces dernières années. Elle est résumée par l'équation suivante :

$$2\,NaO,SO^3 + 3\,CaO,CO^2 + 12\,C = 2\,NaO,CO^2 + CaO,2CaS + 10\,CO + 3\,C.$$

On était tellement persuadé qu'en présence de l'eau le carbonate de soude et le sulfure de calcium devaient immédiatement donner lieu à une double décomposition, que l'éminent chimiste avait cru devoir recourir à l'hypothèse de la formation d'un oxysulfure CaO,2CaS, insoluble et inattaquable dans la lessive de carbonate de soude. M. Unger admettait également l'existence d'un oxysulfure, mais d'une composition différente :

$$CaO,3CaS.$$

M. Kynaston, de son côté, supposait une combinaison :

$$CaO,CO^2,2CaS.$$

M. Dubrunfaut et M. Scheurer-Kestner vinrent les premiers mettre en doute l'existence des oxysulfures de calcium dans la soude brute, en démontrant que l'hypothèse de leur présence devenait inutile, vu la parfaite compatibilité du carbonate de soude et du sulfure de calcium abandonnant à l'eau la totalité de la soude carbonatée.

M. Dubrunfaut (1) a calciné au rouge 1 équivalent de sulfure de sodium et 1 équivalent de craie; il a obtenu exactement 1 équivalent de carbonate de soude et 1 équivalent de sulfure de calcium, insoluble dans les eaux sodiques.

M. Scheurer-Kestner (2) est arrivé aux mêmes conclusions en soumettant à l'action de l'eau et identiquement dans les mêmes conditions, d'une part, de la soude brute, et d'autre part, un mélange de carbonate de soude, de chaux et de sulfure de calcium, mélange fait dans des proportions semblables à celles de ces corps dans la soude brute; il a obtenu dans les deux cas les mêmes résultats.

M. Kolb, tout en partageant la plupart des idées émises dans les mémoires de M. Scheurer-Kestner, pense néanmoins que cette dernière expérience n'est pas concluante, car s'il y a un oxysulfure, rien ne prouve qu'il se forme par voie sèche; la combinaison peut ne se produire qu'au contact de l'eau, et l'identité des résultats trouvés serait ainsi naturellement expliquée.

M. Kolb a commencé par traiter au four à soude deux séries de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 346 (1864).
(2) *Ibid.*, *ibid.*, p. 169.

mélanges de craie, de charbon et de sulfate de soude, soigneusement analysés. La première série correspondait à l'équation de M. Dumas; la seconde correspondait à l'équation :

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 + 4C = NaO,CO^2 + CaS + 4CO.$$

Les deux mélanges calcinés, puis lessivés dans des conditions parfaitement identiques, ont donné les mêmes résultats. L'auteur en conclut que :

L'action du charbon sur des équivalents égaux de sulfate de soude et de carbonate de chaux donne du carbonate de soude et du sulfure de calcium facilement séparables par lixiviation à la température ordinaire.

Dans cette opération, la réduction par le charbon peut s'expliquer de deux manières :

1° D'après la théorie généralement admise, l'échange a lieu d'abord suivant l'équation;

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 = NaO,CO^2 + CaO,SO^3;$$

puis le charbon réagit sur le sulfate de chaux pour le transformer en sulfure.

2° D'après M. Brown, le charbon réduit directement le sulfate de soude, et la double décomposition se fait ensuite entre le sulfure obtenu et la craie.

L'auteur, en calcinant au rouge vif du sulfate de soude et de la craie, n'a obtenu qu'un mélange de sulfate de soude et de chaux vive, d'où il conclut, comme M. Brown, que :

Le charbon commence par transformer le sulfate de soude en sulfure de sodium.

Cette réduction peut se faire de deux manières :

1° $SO^3,NaO + 4C = NaS + 4CO;$

2° $SO^3,NaO + 2C = NaS + 2CO^2.$

L'auteur a constaté, en recueillant les gaz, que :

La réduction se fait conformément à la seconde équation :

$$SO^3,NaO + 2C = NaS + 2CO^2.$$

Il semble donc que la production du carbonate de soude exige les proportions déduites de l'équation :

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 + 2C = NaO,CO^2 + CaS + 2CO^2.$$

Mais en expérimentant au four à soude avec ces données, M. Kolb s'est aperçu que la moitié environ du sulfate échappait à la réduction :

une série de recherches l'a conduit à en trouver la cause. En effet, il s'opère entre le charbon et la craie une réaction bien connue :

$$CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO,$$

et les essais de M. Kolb lui ont démontré que cette réaction a lieu sensiblement à la même température que la réduction du sulfate de soude. Il en résulte que :

L'action du charbon se partage entre la craie et le sulfate de soude :

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 + 3C = NaS + CaO + 2CO^2 + 2CO.$$

Si la craie est décarbonatée en même temps que le sulfate de soude est réduit, l'acide carbonique de la craie n'entrera pour rien dans la formation du carbonate de soude. M. Kolb le prouve par l'identité des résultats d'analyses de soudes où la craie a été remplacée par son équivalent de chaux vive ou éteinte.

La carbonatation du sulfure de sodium ne peut alors provenir que de deux causes : 1° de l'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate de soude; 2° des gaz du foyer du four à soude.

Une série d'expériences analytiques a conduit l'auteur à conclure que :

C'est sous l'influence de l'acide carbonique provenant en partie de la réduction du sulfate de soude, et surtout des gaz du foyer, que les corps en présence donnent du carbonate de soude et du sulfure de calcium.

Ceci explique pourquoi on obtient toujours, en opérant dans des creusets, de la soude excessivement sulfurée, tandis qu'en opérant dans des tubes réfractaires traversés par un courant d'acide carbonique on arrive toujours à d'excellents résultats.

L'auteur, après avoir constaté l'influence favorable d'un brassage énergique, s'est occupé de la température la plus convenable pour la réussite de l'opération. Il faut, dit-il, se maintenir entre la fusion du bronze et celle de l'argent. En dehors de ces limites, ou la réaction est incomplète, ou les soudes obtenues sont *brûlées*. Dans ce dernier cas, une température trop élevée a déterminé les réactions :

$$NaO,CO^2 + C = NaO + 2CO \quad \text{et} \quad NaO + CaS = NaS + CaO.$$

M. Kolb a ensuite analysé une série de soudes brutes pour la fabrication desquelles la houille avait été remplacée par son équivalent de coke, de charbon de bois, de brai gras, de tourbe, ou de sciure de bois. Toutes ces soudes ont donné des résultats semblables. Il en conclut que la proportion de charbon à introduire dans les mélanges

dépend uniquement de son pouvoir réducteur, qu'on peut déterminer préalablement par un essai à la litharge.

Tous ces faits justifient l'emploi des proportions théoriques suivantes :

Sulfate de soude	100,0
Craie	70,4
Carbone	25,5

On force toujours la dose de craie ; cette dernière n'étant pas chimiquement divisible, on force aussi la proportion de charbon dont une partie est brûlée par l'excès d'air qui traverse le four, ou perdue pour désoxyder l'acide carbonique qui circule également dans le four.

M. Kolb démontre, par une série d'essais, que les limites entre lesquelles on peut faire varier ces éléments, sans altérer sensiblement le résultat de l'opération, sont fort élastiques et dépendent d'une foule de circonstances pratiques. Cette question doit donc être laissée à l'appréciation de l'industriel et ne peut être traitée d'une manière générale.

Dans la seconde partie de cette étude, l'auteur explique le dégagement ammoniacal qui accompagne le refroidissement des pains de soude par l'action de l'air humide sur le cyanure de sodium qui se trouve à la surface de ces pains.

Suivant lui, les cyanures qui existent dans les soudes proviennent des matières azotées du charbon et de leur calcination avec le carbonate de soude.

Les houilles grasses donnent un dégagement ammoniacal très-prononcé ; le coke n'en donne nullement.

M. Kolb examine ensuite l'action de l'air sur les soudes brutes, en étudiant séparément l'influence de chacun de ses éléments (oxygène, acide carbonique, vapeur d'eau).

L'air sec et privé d'acide carbonique ne modifie en rien la soude brute, soit à froid, soit à 100° ; mais à des températures plus élevées et surtout au rouge, il transforme le sulfure de calcium en sulfate, et la soude perd alors au lessivage une partie de sa richesse.

L'acide carbonique sec n'a aucune action sur la soude brute : ce résultat étonnant a amené l'auteur à constater que l'acide carbonique sec n'agit ni sur la chaux, ni sur le sulfure de calcium également secs.

L'acide carbonique humide dénature, au contraire, la soude brute ; il en carbonate d'abord la chaux, puis il agit sur le sulfure de calcium. On a :

$$CaS + HO + CO^2 = CaO,CO^2 + HS \quad \text{et} \quad HS + CaS = CaS,HS.$$

Si l'on expose la soude brute à l'air humide, la vapeur d'eau commence par hydrater la chaux; celle-ci se carbonate ensuite; en même temps, le sulfure de sodium, qui peut exister accidentellement dans la soude brute, se transforme en hyposulfite, mais son oxydation s'arrête là. Telle est la cause de la présence des hyposulfites dans la soude brute; ils ne pourraient, du reste, se former dans le four à soude; à cette température ils se décomposeraient immédiatement. Pour le sulfure de calcium, l'oxydation par l'air humide est plus lente, mais plus complète; il se forme du sulfate de chaux qui, au lessivage, réagit sur le carbonate de soude. De là, l'affaiblissement de titre que donnent les soudes longtemps exposées à l'air.

M. Kolb a trouvé une autre cause très-curieuse de l'affaiblissement du titre des soudes, dans la présence du fer, qui se trouve à l'état de sesquioxyde (et non de sulfure) dans la soude brute anhydre. Tant que l'air est sec, l'oxyde de fer n'est pas altéré; mais dès que l'eau intervient, l'oxyde de fer, en présence du sulfure de calcium, donne de la chaux et du sulfure de fer. Ce dernier s'oxyde, se transforme en sulfate qui, à son tour, réagit sur le sulfure de calcium

$$Fe^2O^3,2SO^3 + 2CaS = 2FeS + 2CaO,SO^3,$$

et la série des réactions recommence indéfiniment; si bien qu'il suffit de très-peu d'oxyde de fer pour transformer à l'air humide une grande quantité de sulfure de calcium en sulfate de chaux.

En général, le contact de l'air devra être limité au temps nécessaire à l'hydratation partielle de la chaux par l'humidité atmosphérique, afin de faciliter le broyage de la soude. Trois à six jours suffisent : un délitage plus long est une exagération et amène une perte pour le fabricant.

L'auteur a ensuite étudié l'action de l'eau sur la soude brute, en soumettant un même poids de cette dernière à des quantités variables d'eau pendant des temps différents et à des températures différentes.

L'analyse des résultats obtenus l'a amené à constater que :

1° *Une quantité donnée de soude brute donne les proportions les plus variables de soude caustique et de sulfure de sodium, selon qu'on fait varier la proportion d'eau et sa température, ainsi que la durée de la digestion.*

2° *La quantité d'eau n'influe pas sensiblement sur la causticité, mais cette dernière augmente avec la durée de la digestion, ainsi qu'avec l'élévation de la température.*

3° *La proportion de sulfure de sodium va en croissant avec la quantité d'eau et surtout avec la durée de la digestion et l'élévation de la température.*

4° *La diminution du carbonate de soude coïncide non-seulement avec la formation de la soude caustique, mais elle est aussi en rapport avec la variation du sulfure de sodium. Cela tend à prouver que ce dernier se forme aux dépens du carbonate de soude.*

5° *Les proportions de sulfure de sodium et de soude caustique ne paraissent être liées par aucune relation.*

Ces résultats de sulfuration variable ont amené M. Kolb à étudier l'action de l'eau sur le sulfure de calcium pur, employé d'abord seul, puis en présence du carbonate de soude, de la soude caustique et de la chaux, soit isolés, soit réunis.

Il en résulte que :

1° *La quantité de sulfure de calcium dissous ou plutôt décomposé dans l'eau est très-faible, mais augmente avec le temps et la température.*

2° *La chaux n'a pas d'influence sensible sur cette solubilité ; mais un peu de soude caustique y met une entrave très-nette, surtout à la température ordinaire.*

3° *Quant au carbonate de soude, la décomposition,*

$$NaO,CO^2 + CaS = NaS + CaO,CO^2,$$

excessivement marquée dans des liquides très-étendus, diminue par la concentration jusqu'à devenir nulle dans une dissolution saturée de carbonate de soude. Elle augmente, au contraire, avec la durée de la digestion et l'élévation de température.

4° *La présence de la soude caustique en petite quantité (ou, ce qui revient au même, de la chaux) porte obstacle à l'action du sulfure de calcium sur le carbonate de soude.*

Il y a entre ces derniers résultats et l'action de l'eau sur la soude brute un accord complet qui est un argument sérieux contre la théorie de l'oxysulfure de calcium.

Quant à la soude qui avait servi à expérimenter l'action de l'eau, l'auteur avait d'avance calculé les proportions des matières premières, de manière à favoriser la présence de l'oxysulfure. L'analyse complète des produits de cette soude lessivée lui a prouvé par ses résultats qu'il n'avait pu se former aucun oxysulfure.

Il y a quelques mois, M. E. Kopp, dans son intéressant travail sur l'utilisation et la dénaturation des résidus du chlorure de chaux et de la soude artificielle, fut amené à conclure, d'une série d'analyses de charrée de soude, que le rapport du sulfure de calcium à la chaux vive correspondait bien, comme l'avait admis M. Dumas, à la formule $CaO,2CaS$; mais M. Scheurer-Kestner, dans une communication faite à

l'Académie des sciences (1), a objecté avec juste raison que ce rapport peut être calculé d'avance, d'après les proportions de calcaire et de sulfate de soude employées. Ce rapport ne peut donc ni infirmer ni confirmer aucune théorie.

D'un autre côté, M. E. Kopp soumit la même dissolution de carbonate de soude, d'une part, à l'action de la chaux, et d'autre part, à l'action d'une quantité de charrée de soude contenant le même poids de chaux vive. Dans le premier échantillon, il obtint une caustification complète; dans le second, elle fut insignifiante.

Le travail récent de M. Pelouze (*sur la composition de la soude extraite du sel marin par le procédé Leblanc*) (2) est complétement en désaccord avec ce fait, en ce sens qu'il arrive par une série d'expériences aux conclusions suivantes :

« Toute soude brute, formée dans des conditions industrielles, donne, par un contact suffisamment prolongé avec l'eau, un marc dans lequel la saturation de la chaux est complète. » La charrée de soude est donc impropre à caustifier du carbonate de soude.

« La soude brute est un mélange de carbonate de soude, de sulfure de calcium, de carbonate de chaux et de chaux libre; » et tout porte à croire aujourd'hui que, lors même qu'on viendrait à démontrer l'existence d'un oxysulfure de calcium, il n'en résulterait pas pour cela que son intervention fût nécessaire pour expliquer la séparation du carbonate de soude du résidu qui l'accompagne.

Sur l'erbine et l'yttria, par MM. [illegible] et [illegible] (3).

Pour extraire ces oxydes de la gadolinite, le minéral a été traité par l'acide chlorhydrique et, après élimination de la silice, la solution précipitée par l'acide oxalique. On obtient ainsi un précipité rosé qui se dépose facilement dans une liqueur bouillante et qu'on peut très-bien laver par décantation. Le précipité renferme, outre les oxydes du groupe du cérium, de la chaux et des traces de manganèse et de silice. On redissout le précipité dans l'acide azotique, et on ajoute à la solution du sulfate de potasse pour précipiter le cérium et le lanthane à l'état de sulfates doubles; on précipite de nouveau la liqueur

(1) *Comptes rendus*, t. XIX, p. 659 (1865).

(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 344 (1866).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 1. Janvier 1866. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 73. Voir sur le même sujet le mémoire de M. Delafontaine, *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. V, p. 166 (1866).

filtrée par l'acide oxalique, et on calcine le précipité dans un creuset de platine. On redissout le résidu de la calcination, préalablement lavé à l'eau, dans l'acide azotique, et on précipite une troisième fois la liqueur acide par l'acide oxalique. Si la solution, aussi concentrée que possible, de ce précipité calciné et redissous dans un acide présente encore au spectroscope les bandes d'absorption du didyme, il faut répéter le traitement par le sulfate de potasse, parce que ce serait un indice certain que l'on n'a point éliminé la totalité des métaux du groupe du cérium. Enfin, pour éliminer la chaux et la magnésie, on précipite la solution azotique par l'ammoniaque, on lave le précipité, on le redissout dans de l'acide azotique, et on précipite une deuxième fois par l'acide oxalique, ce qui donne les oxalates d'yttria, etc., à l'état de pureté.

I. Erbium. — On opère une séparation partielle de l'yttria et de l'erbine en faisant évaporer dans le vide sec une solution acétique de ces oxydes; les portions qui cristallisent en premier renferment la majeure partie de l'erbine.

On arrive à une séparation plus complète en transformant ces terres en azotates. On évapore la solution de ces sels jusqu'à l'apparition de vapeurs nitreuses, puis on reprend la masse solidifiée par le refroidissement par une quantité d'eau juste suffisante pour qu'à l'ébullition la liqueur soit parfaitement claire.

Par le refroidissement lent de cette solution, il se sépare des aiguilles d'azotate basique d'erbine; on décante la liqueur et on lave rapidement les cristaux avec de l'eau renfermant environ 3 p. % d'acide azotique.

En évaporant en partie la solution, on obtient une nouvelle cristallisation, puis une troisième et une quatrième. Enfin ces cristaux sont repris par l'eau bouillante et traités de même.

L'équivalent de l'erbine a été trouvé = 56,3.

L'*erbine*, ErO, obtenue par la calcination de l'azotate ou de l'oxalate, au contact de l'air, forme une poudre rose qui, chauffée dans un courant d'hydrogène, ne perd pas de poids.

Elle ne fond pas au rouge blanc; lorsqu'elle est incandescente, elle présente une lumière verte. Ses combinaisons sont colorées en rose, et celles qui sont hydratées sont plus colorées que celles qui sont anhydres. L'erbine ne forme pas directement un hydrate. Ses sels ont une réaction acide et une saveur douceâtre et astringente.

Le *sulfate d'erbine*, $3ErO,SO^3 + 8HO$, cristallise en cristaux transparents, durs, d'un état vitreux; ils sont bien formés, inaltérables à l'air,

de couleur rose; à une température élevée ils perdent leur eau, et les cristaux anhydres, au contact de l'eau, s'hydratent de nouveau avec élévation de température. La calcination décompose ce sel en partie.

L'*azotate basique*, $2(ErO),AzO^5 + 3HO$, forme des aiguilles d'un rose pâle, inaltérables à l'air. La chaleur leur fait perdre leur eau sans altérer leur forme; elles donnent de l'erbine par la calcination. Ce sel est peu soluble dans de l'eau aiguisée d'acide azotique; l'eau pure le décompose en formant un sel encore plus basique, gélatineux.

L'*oxalate*, $ErO,C^2O^3 + HO$, forme un précipité qui, à l'ébullition, se dépose à l'état d'une poudre dense, grenue, d'un rose pâle. Ce sel ne perd son eau que vers la température à laquelle il se décompose.

Les solutions d'erbine sont caractérisées par un spectre dont les raies d'absorption sont nettement limitées, et ces limites sont indépendantes de l'intensité de la source lumineuse. Ce qui distingue le spectre de l'erbine, c'est l'absence complète des raies d'absorption qui caractérisent le spectre des solutions de didyme.

D'après MM. Bahr et Bunsen, le spectre qui, suivant M. Delafontaine (1), caractérise les combinaisons de terbine, n'est que le spectre combiné de l'erbium et du didyme, et ils concluent de là que la terbine n'existe pas, ou au moins que le caractère spectral en question n'appartient pas à un corps particulier.

L'erbine se distingue de tous les autres corps en ce que, portée à l'incandescence, elle fait apparaître des raies brillantes dans la flamme non éclairante de la lampe de Bunsen. Son incandescence produit une lumière verte qui apparaît aussi lorsqu'on l'introduit dans l'intérieur d'une flamme; cette coloration n'est pas due à une volatilisation, mais uniquement au grand pouvoir émissif de l'erbium. Pour bien observer le spectre de l'erbine, il faut augmenter ce pouvoir émissif, et on y arrive en employant cette substance à l'état d'éponge, telle qu'on l'obtient par la calcination de l'azotate d'erbine. On augmente encore le pouvoir absorbant, et, par conséquent, le pouvoir émissif de l'erbine en l'humectant avec une liqueur incolore; celle qui réussit le mieux est une solution d'acide phosphorique. On obtient alors un spectre dont l'intensité et la netteté ne le cèdent en rien à celles du spectre de la baryte. Si l'on compare l'intensité maximum d ces raies claires avec l'intensité minimum des raies obscures que présente le spectre d'absorption des solutions d'erbine, on trouve une coïnci-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 415, juin 1865, et t. V, p. 166, février 1866.

dence parfaite. Les mêmes relations s'observent entre les deux spectres du didyme. Ce fait conduit à cette conclusion importante que la nature et la position des raies que produit un composé dans le spectre sont indépendants de la température, que celle-ci soit à 0° ou à 1000°.

Yttrium. — Les eaux-mères qui fournissent l'azotate d'erbine par cristallisations fractionnées contiennent l'yttria, mélangée encore d'azotate d'erbine et des dernières traces des oxydes de la cérite qui se sont accumulées dans les eaux-mères; on se débarrasse de ces derniers par un traitement au sulfate de potasse. Pour se débarrasser des dernières traces d'erbine, on calcine l'azotate au bain de sable jusqu'à sa transformation en sel basique, on reprend ce résidu par l'eau et on le soumet à une nouvelle calcination, et ainsi de suite jusqu'à ce que sa solution ne produise plus de spectre d'absorption; on précipite alors par l'acide oxalique, on calcine l'oxalate précipité et on obtient ainsi de l'yttria pure. L'équivalent de l'yttrium déduit de la composition du sulfate obtenu avec la terre ainsi purifiée est = 30,85.

L'*yttria*, YtO, obtenue par la calcination de l'oxalate, constitue une poudre blanche, douce au toucher, qui par son incandescence produit une lumière parfaitement blanche dont le spectre ne présente aucune raie. Ses solutions ne présentent pas non plus de spectre d'absorption. Elle est infusible et tout à fait fixe. Les acides minéraux la dissolvent difficilement à froid, lentement à chaud, mais complétement. Ses sels ont une réaction acide et une saveur douceâtre et astringente.

Le *sulfate d'yttria*, $3YtO,SO^3 + 8HO$, s'obtient, par l'évaporation de sa solution au bain-marie, en cristaux bien formés, incolores et transparents, inaltérables à l'air. Il se comporte sous l'influence de la chaleur comme le sulfate d'erbine.

L'*azotate basique*, $2(YtO)AzO^5 + 3HO$, s'obtient comme l'azotate d'erbine; il forme des aiguilles blanches, déliquescentes, ne perdant leur eau qu'à une température élevée et se décomposant sans fondre, en laissant un résidu d'yttria. L'eau pure décompose ce sel; par l'ébullition avec l'eau, il se forme un sel gélatineux, très-basique.

L'*oxalate*, $YtO,C^2O^3 + HO$, séché à 100°, forme une poudre blanche très-ténue.

D'après MM. Bahr et Bunsen, toutes les réactions attribuées par Mosander et par M. Delafontaine à la terbine, appartiennent à un mélange d'erbine et d'yttria (1).

(1) Voyez à ce sujet le nouveau mémoire, de date plus récente, de M. Delafontaine inséré dans ce Bulletin, t. v, p. 166 (1866).

Détermination de l'yttria et de l'erbine. — Les deux oxydes, précipités à l'état d'oxalates, sont calcinés au rouge blanc, au contact de l'air; on détermine leur poids. On ajoute ensuite de l'eau dans le creuset de platine qui a servi à cette calcination; puis on remplit aux deux tiers environ avec une quantité d'acide sulfurique concentré égale à peu près au poids des oxydes. On chauffe ensuite au bain-marie en remplaçant l'eau qui s'évapore, jusqu'à dissolution complète des oxydes, ce qui est généralement long. On évapore ensuite aussi loin que possible au bain-marie, puis à feu nu, en élevant peu à peu la température, de manière à chasser tout l'acide sulfurique en excès, et on calcine légèrement jusqu'à ce que le poids reste constant; on pèse alors les sulfates, et de leur poids total, connaissant le poids des oxydes, on déduit, par deux équations, le poids de chacun des oxydes.

La gadolinite renferme, d'après les analyses de M. A. Kœnig :

Silice	22,61
Glucine	6,96
Oxyde ferrique	4,73
— ferreux	9,76
Yttria	34,64
Erbine	2,93
Protoxyde de cérium	2,86
Oxyde de didyme	8,38
— de lanthane	3,21
Magnésie	0,15
Chaux	0,83
Soude	0,38
Eau	1,93
	99,37

Recherches sur le tantale, le niobium et l'ilménium, par M. R. HERMANN (1).

L'auteur, en reprenant ses recherches sur les métaux tantaliques, maintient l'existence de l'ilménium (2); la densité de ce corps serait à elle seule une preuve de son existence; cette densité est égale à 3,62; celle du tantale = 10,78 et celle du niobium = 6,27 à 6,67; et la densité de l'acide ilménique = 3,81, tandis que celle de l'acide tantalique = 7,0 et celle de l'acide niobique = 5,0. Les caractères au chalumeau le distinguent aussi de ses congénères, car tandis que le tantale donne avec le sel de phosphore une perle incolore, et le nio-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 65. Août 1865. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 659.

(2) Voir la note, p. 27, et le mémoire suivant, p. 27.

bium une perle incolore dans la flamme extérieure et une perle brune dans la flamme intérieure, qui devient violette ou bleue par l'addition d'acide niobique, l'ilménium donne à la flamme extérieure une perle jaune à chaud, incolore à froid, et dans la flamme intérieure une perle brune beaucoup plus facilement que le niobium, et qui ne devient bleue ou violette dans aucune circonstance.

Séparation des trois acides. — La densité des acides fournis par les différentes variétés de niobites varie entre 3,95 et 5,71 ; chaque fois que cette densité dépasse notablement 5,0, on peut dire que ces acides renferment de l'acide tantalique, et que lorsqu'elle est inférieure à 5,0 ils renferment de l'acide ilménique.

On peut aussi démontrer la présence des acides tantalique et ilménique par une ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré et des planures d'étain; dans ces circonstances, comme l'a fait voir M. de Kobell, les acides des niobites se colorent en bleu et donnent des solutions bleu saphir qui ne deviennent incolores à l'air qu'au bout d'un certain temps, par suite d'une réoxydation. Cette coloration est principalement due à l'acide niobique; l'acide ilménique la produit aussi, mais elle disparaît beaucoup plus vite; l'acide tantalique devient gris et donne une solution incolore; un mélange d'acides tantalique et niobique donne une liqueur incolore, mais un dépôt coloré en bleu qui s'oxyde très-vite sur le filtre et devient incolore; c'est ainsi que se comportent les acides fournis par la colombite et la tantalite de Bodenmais. La présence de l'ilménium se reconnaît à la solution jaune que donne son acide après fusion avec du sel de phosphore ou du sulfate acide de potasse, ou encore par la dissolution de son hydrate dans l'acide chlorhydrique concentré.

Pour séparer l'acide tantalique, on fond le mélange des acides avec 6 parties de sulfate acide de potasse; on lave à l'eau bouillante et l'on fait digérer les sulfates insolubles avec du sulfure ammonique; on lave de nouveau à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique faible, et on dessèche. On fait alors bouillir la masse avec 10 fois environ son poids d'une solution de soude à 10 p. $^0/_0$; les acides niobique et ilménique donnent des sels de soude solubles, tandis que l'acide tantalique reste en grande partie insoluble. Pour retrouver le reste de cet acide, on précipite la solution par l'ammoniaque, après l'avoir acidifiée, et on transforme de nouveau le précipité des hydrates en sulfates qu'on traite comme précédemment.

Pour séparer ensuite l'acide ilménique de l'acide niobique, on précipite leur solution sodique par l'ammoniaque, après l'avoir saturée

d'acide chlorhydrique, et on fait bouillir les hydrates précipités avec de l'acide chlorhydrique; à la solution claire on ajoute alors du sulfate de potasse et on sature par la soude; les acides niobique et ilménique se précipitent à l'état de sulfates qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on reprend par de l'acide chlorhydrique à 1,09 de densité; le sulfate ilménique se dissout, le sulfate niobique reste insoluble; comme la séparation n'est pas immédiatement complète, il faut répéter l'opération.

Composition des acides extraits des différentes variétés de tantalites, etc. — (D est la densité du mélange des acides extraits des différentes variétés).

1) *Tantalite de Kimito.* — D = 7,36; ces acides renferment :

$$TaO^2 = 86,7, Nb^2O^3 = 13,3.$$

2) *Colombite de Bodenmais.* — Densité du minéral = 6,29. D = 5,71. Composition centésimale de ces acides :

$$Ta^2O^3 = 31,17; Nb^2O^3 = 53,19; Il^2O^3 = 5,64.$$

Il y a plusieurs variétés de cette colombite, dont quelques-unes ne renferment pas d'acide tantalique.

3) *Colombite de Middletown.* — Densité du minéral = 5,80. D = 5,10; composition :

$$Nb^2O^3 = 76,76; Il^2O^3 = 23,24.$$

4) *Samarskite de Miask.* — Densité du minéral = 5,64. D = 4,91; composition :

$$Nb^2O^3 = 59,0; Il^2O^3 = 41,00.$$

5) *Yttroilménite de Miask.* — Densité = 5,39 à 5,45; D = 4,88; composition des acides :

$$Nb^2O^3 = 43,2; Il^2O^3 = 56,8.$$

6) *Pyrochlore de Miask* — Densité du minéral = 4,20; D = 4,20. Composition :

$$Nb^2O^3 = 22,1; Il^2O^3 = 77,9.$$

7) *Aeschynite.* — Densité du minéral = 4,95 à 5,08. D = 3,95. Composition :

$$Nb^2O^3 = 7,50; Il^2O^3 = 92,5.$$

Le poids atomique du niobium, déduit de la composition du *chlorure niobique* Nb^2Cl^3 et du *niobite de soude*

$$Nb^2O^3, NaO + 5HO$$

obtenu par l'auteur en petits prismes brillants, est égal à 52,8 (H. Rose était arrivé à 48,8, et M. Marignac à 46,5).

Le poids atomique de l'ilménium déduit de la composition de son chlorure et de l'ilménate de soude est, d'après l'auteur, égal à 52,4.

Voici maintenant les caractères que l'auteur assigne à l'ilménium et à ses combinaisons :

Ilménium. — Il a été obtenu par l'action du sodium sur le fluorure double d'ilménium et de sodium; c'est une poudre d'un gris de fer, d'une densité égale à 3,63; il ne prend pas l'éclat métallique sous le brunissoir; il se transforme, par le grillage, en acide ilménique. Il se dissout dans FlH avec dégagement d'hydrogène; cette opération ne doit pas se faire dans un creuset de platine, car dans ces circonstances le platine est attaqué.

L'*azoture d'ilménium* se forme à chaud par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'ilménium. Poudre noire, combustible comme de l'amadou.

Le *sulfure d'ilménium* est une poudre graphitoïde se formant par l'action de la vapeur de sulfure de carbone sur l'acide ilménique chauffé au rouge. Insoluble dans les sulfures alcalins; combustible avec une flamme bleuâtre. Sa composition est exprimée par

$$Il^5S^6 = 3IlS + Il^2S^3$$

et correspond à celles du sulfure de tantale de Berzélius et du sulfure hyponiobique de H. Rose.

Chlorure d'ilménium Il^2Cl^3. — Lorsqu'on chauffe dans un courant de chlore sec un mélange intime d'acide ilménique, de charbon et de sucre, il se forme un mélange de chlorure et d'oxychlorure; le premier peut être séparé du second par sublimation; il forme alors des aiguilles cristallines d'un jaune brillant. Il se dissout dans ClH en donnant une solution jaune. L'auteur n'a pas pu obtenir de chlorure

$$IlCl^2.$$

Fluorure d'ilménium.—L'ilménium et l'acide ilménique se dissolvent dans l'acide fluorhydrique, et la solution, évaporée à consistance sirupeuse, donne des cristaux transparents de fluorhydrate de fluorure d'ilménium qui, par la chaleur, perdent de l'acide et deviennent opaques. En dissolvant 3 parties de fluorure de sodium et 4 d'acide ilménique dans FlH, on obtient une poudre cristalline qui est un fluorure double. Celui-ci, chauffé fortement, abandonne du fluorure d'ilménium.

Ilménium et oxygène.—Il existe 4 oxydes d'ilménium : 1° un *oxyde gris*

$$Il^5O^7 = IlO + 2Il^2O^3$$

qu'on obtient en chauffant de l'acide ilménique dans un courant d'hydrogène ; l'acide niobique donne un oxyde correspondant ; 2° un *oxyde bleu* qu'on ne peut isoler et qui se forme lorsqu'on traite l'acide ilménique par l'étain et l'acide chlorhydrique ; 3° un *oxyde brun* qui se forme par l'action du zinc en présence de HCl, à l'abri de l'air ; si l'on sature tout l'acide par du zinc, l'oxyde se dépose en flocons bruns qui deviennent rapidement blancs à l'air. 4° *L'acide ilménique* Il^2O^3, après calcination, est insoluble dans les acides, sauf dans FlH ; l'hydrate précipité se dissout, par contre, déjà à froid dans ClH en donnant une solution jaune. L'acide calciné est attaqué par la fusion avec du sulfate acide de potasse. L'ammoniaque et le sulfure ammonique donnent dans ses solutions acides un précipité d'hydrate gélatineux qui est jaune quand il est sec, et qui a pour composition :

$$Il^2O^3 + 5HO.$$

Sulfate d'acide ilménique. — Le sulfate qu'on obtient en fondant Il^2O^3 avec du sulfate acide de potasse est insoluble dans l'eau, il a un aspect crayeux ; sa composition est représentée par

$$3(Il^2O^3)SO^3 + 12HO.$$

Le sulfate niobique, obtenu de même, est

$$9(Nb^2O^3),SO^3 + 22HO.$$

Lorsque l'on ajoute du sulfate de potasse à une solution chlorhydrique d'acide ilménique, il se forme un précipité blanc, qui est

$$2(Il^2O^3)SO^3 + 5HO ;$$

des lavages à l'eau lui enlèvent de l'acide et le transforment dans le sulfate précédent. On obtient enfin un troisième sulfate

$$3Il^2O^3,5SO^3 + 15HO$$

par la fusion de l'ilménate de soude avec du sulfate acide d'ammoniaque. On connaît un sulfate niobique correspondant avec 10HO.

Ilménate de potasse $KO,Il^2O^3 + 5HO$. — L'acide ilménique, fondu avec de la potasse, donne une masse soluble dans l'eau, et cette solution donne un précipité cristallin par l'addition de l'alcool. Le tantalate et le niobate de potasse, obtenus dans les mêmes circonstances, ont pour composition

$$3KO,4Ta^2O^3 + 17HO \quad \text{et} \quad 2KO,3Nb^2O^3 + 12HO.$$

Ilménate de soude. — L'auteur en décrit trois : 1° sel basique

$$4NaO,3Il^2O^3 + 26HO$$

formant une poudre cristalline et se déposant d'une liqueur renfermant un grand excès de soude; 2° le sel neutre NaO,Il^2O^3 renfermant 7,8 ou 9 atomes d'eau, se forme par le refroidissement de la solution obtenue en traitant par une petite quantité d'eau bouillante la masse provenant de la fusion de Il^2O^3 avec de la soude; celle-ci ne doit pas être en trop grand excès; 3° un sulfate acide

$$3(NaO)4Il^2O^3 + 30HO$$

se forme par l'action de l'eau sur le sel neutre et se précipite à l'état cristallin, tandis qu'il reste un sel basique en dissolution.

La solution des ilménates donne un précipité brun par le cyanure jaune et HCl; l'acide niobique se comporte de même, mais le précipité est plus clair; celui que donne l'acide tantalique est jaune. L'ilménate de soude donne avec la noix de galle un précipité brun orange; le niobate de soude, un précipité plus orange, et le tantalate de soude, un précipité jaune de soufre (1).

Constitution des acides tantalique, niobique et ilménique. — L'auteur pense que l'acide tantalique a pour formule Ta^2O^3, comme l'admettait Berzélius, et non TaO^2, selon l'opinion de H. Rose, et, par conséquent, que cet acide, ainsi que ses congénères les acides niobique et ilménique, sont des sesquioxydes. La formule des tantalites est alors

$$2(RO),3(Ta^2O^3) \quad \text{et non} \quad RO,TaO^2.$$

L'auteur termine en rapportant des analyses de tantalites, niobites, etc., faites par lui et par d'autres chimistes.

Sur le groupe de tantale, par M. BLOXAM (2).

L'auteur résume les résultats de ses recherches, à l'occasion des travaux de M. Marignac. Il n'existe d'après lui que deux métaux appartenant au groupe du tantale, c'est le *tantale* et le *niobium*, et ceux-ci ne forment que deux acides, *l'acide tantalique* et *l'acide niobique*,

$$TaO \text{ et } NbO.$$

On conçoit difficilement l'existence de *l'acide hyponiobique*; aussi

(1) Dans son deuxième mémoire sur les combinaisons du niobium, M. Marignac discute les expériences de M. Hermann et arrive à infirmer l'existence de l'ilménium. Suivant M. Marignac, l'acide niobique extrait des columbites est bien un acide unique d'une densité de 4,5 environ. Les produits obtenus par M. Hermann résultent principalement du mélange de l'acide niobique avec les acides tantalique et titanique. M. Blomstrand est arrivé à la même conclusion. L'extrait du mémoire de M. Marignac paraîtra dans le prochain numéro.

F. L.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 198.

bien que celle de *l'acide dianique* de M. de Kobell, de l'acide [illegible] *nique*, même de *l'acide ilménique* (1) de M. Hermann. Le chlorure poniobique Nb^2Cl^3 est un oxychlorure de niobium, probablement

$$Nb^4Cl^5O^3.$$

L'acide hyponiobique de M. Rose est le véritable acide niobique, dans un grand état de pureté; c'est aussi l'acide dianique de M. de Kobell. L'acide niobique de M. Rose était de l'acide niobique mélangé d'une grande quantité d'acide tantalique. Les grandes divergences qu'on rencontre dans les opinions à ce sujet viennent en partie de ce mélange d'acide tantalique, en partie de ce qu'on n'a pas assez tenu compte des différentes modifications qu'affecte l'acide niobique.

Le poids atomique du niobium est égal à 40 environ.

On ne peut guère assigner de limite tranchée entre les tantalites et es colombites, leur formule générale peut s'exprimer par

$$2MO,5RO^2;$$

et entre la tantalite preprement dite, celle de Kimito, par exemple,

$$2FeO,5TaO^2,$$

et la niobite du Groenland, $2FeO,5NbO^2$, on peut admettre des termes intermédiaires dans lesquels les acides tantalique et niobique existent ensemble, en proportion variables; ainsi les variétés de Bodenmais et de Haddam ont une composition qui correspond assez bien à la formule

$$2FeO,(4NbO^2,TaO^2).$$

Sur les oxydes de manganèse, par M. **DITTMAR** (2).

M. Schneider a observé que le peroxyde de manganèse, calciné dans l'oxygène pur, se transforme en sesquioxyde. L'auteur a cherché à déterminer les conditions de transformation des oxydes de manganèse par la chaleur, et il est arrivé aux résultats suivants : Du peroxyde de manganèse chauffé avec une lampe de Bunsen dans un courant d'oxygène, d'air ou d'azote, se transforme toujours en sesquioxyde. A une température supérieure, au rouge blanc, dans l'air, dans l'azote ou dans le vide, il se transforme en oxyde intermédiaire. Dans l'oxygène pur, ou dans un mélange d'oxygène et d'air, c'est, suivant la proportion de l'oxygène, du sesquioxyde ou bien du protoxyde, ou un

(1) Ce sont aussi les conclusions du dernier travail de M. Marignac. F. L.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. II, p. 294.

mélange des deux qui prend naissance. Jamais il ne se forme de combinaison de ces deux oxydes autre que Mn^3O^4.

L'auteur a déterminé quelles sont les proportions d'oxygène nécessaires pour la stabilité de chacun de ces oxydes ; ses résultats peuvent se résumer dans la proposition suivante formulée par l'auteur lui-même : Le sesquioxyde de manganèse est stable à une certaine température dans une atmosphère d'oxygène et d'air d'une composition déterminée ; mais si la composition de l'oxygène diminue, il y a réduction du sesquioxyde et formation d'oxyde intermédiaire Mn^3O^4.

Sur les combinaisons du cuivre et du phosphore (1).

Dans une des dernières séances de la *British Association*, M. F. A. Abel a rendu compte de quelques essais pour s'assurer si le cuivre additionné de phosphore présente une plus grande tenacité que le cuivre pur ou les différents alliages employés dans l'industrie. Il a constaté qu'un fil de cuivre dont la section avait 1 pouce carré se rompt sous une charge d'environ 12,500 kilogrammes; un fil de la même grosseur en métal des canons a porté 16,000 kilogrammes, tandis qu'un fil fabriqué avec du cuivre additionné de 0,5 p. % de phosphore ne se rompt que sous un poids de 19,150 kilogrammes, et un fil de cuivre renfermant 1,4 p. % de phosphore a supporté une charge de plus de 23,500 kilogrammes.

Le cuivre additionné de phosphore ne saurait convenir pour les fils télégraphiques, parce que la présence du phosphore diminue très-notablement la conductibilité du métal.

Cet alliage peut être forgé, laminé et étiré aussi bien à chaud qu'à froid ; il est très-dur et présente une texture fine et très-égale. Il paraît convenir parfaitement pour la fabrication de fils, de tubes, de plaques pour blindages, de cylindres pour l'impression des tissus, etc. Il est à remarquer que, pour arriver à un résultat favorable, il est nécessaire d'employer des matières premières bien pures et d'observer, en outre, certains tours de mains et certains petits détails dans les manipulations dont dépend presque toujours le succès de l'opération.

(1) *Chemical News*, t. XII, p. 172.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur une nouvelle espèce minérale du Cornouailles, par M. F. PISANI (1).

Chenevix avait trouvé une certaine quantité de fer dans les arséniates de cuivre du Cornouailles, et il considérait cette matière comme de l'aphanèse ; mais comme, d'après M. Rammelsberg et d'après M. Damour, ce minéral ne contient pas de fer, l'analyse de Chenevix doit s'appliquer à un autre minéral.

L'auteur, ayant eu à sa disposition un arséniate de cuivre du Cornouailles, que lui avait remis M. Adam, a constaté que ce minéral différait des arséniates de cuivre connus, et il propose de lui donner le nom de *Chenevixite*.

Cette matière se trouve en petites masses compactes dans une roche quartzeuse dont il est impossible de la débarrasser totalement; aussi sa densité, 3,93, n'est-elle qu'approximative. Dureté : 4,5 ; opaque, couleur vert sombre, cassure conchoïdale, brunit à la calcination, facilement soluble dans les acides.

Voici son analyse, déduction faite de 10,3 p. % de sable qu'elle contient :

		Oxygène.		Rapports.
Acide arsénique	32,20	11,2	12,5	10
— phosphorique	2,30	1,3		5
Oxyde de cuivre	31,70	6,4		5
— ferrique	25,10	7,5		6
Chaux	0,34	»		»
Eau	8,66	7,7		6
	100,30			

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux de Chenevix.

Composition et densité des minerais de manganèse, par M. RAMMELSBERG (2).

Braunite. — L'auteur a analysé plusieurs échantillons de ce minéral, provenant d'Ilmenau; il y a trouvé, contrairement aux résultats de M. Turner, environ 8 p. % de silice et de très-petites quantités de chaux et de baryte. Les analyses de l'auteur conduisent à la formule :

$$MnO(MnO^2,SiO^2),$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 690 (1866).

(2) *Monatsberichte der Berliner Akademie*, 1865, p. 112.

mais il pense qu'il vaut mieux envisager la braunite comme un mélange isomorphe de sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 et de bisilicate manganeux MnO,SiO^2 (Mn remplaçant Si dans Mn^2O^3 ou MnO,MnO^2) le protoxyde de manganèse étant remplacé par une quantité plus ou moins grande de chaux et de baryte. En somme, les rapports exprimant la composition de la braunite d'Ilmenau sont représentés par

$$(^7/_8\,Mn,\ ^1/_8\,Si)^2O^3,$$

tandis que la braunite cristallisée de Saint-Marcel renferme

$$(Mn,Fe,Si)^2O^3.$$

La *hausmannite* d'Ilmenau ne renferme, d'après les analyses de l'auteur, que quelques millièmes de silice et de baryte. Celle de Filipstad ne renferme que 0,13 p. % de baryte, 0,14 de chaux et 0,41 de magnésie. Dans ces deux minéraux le rapport de l'oxygène au métal est exprimé par la formule :

$$MnO,Mn^2O^3.$$

L'auteur a trouvé pour les minerais de manganèse les densités suivantes : *hausmannite* = 4,856; *manganite* (*acerdèse*) = 4,338; *pyrolusite* = 5,026. La densité des oxydes de manganèse préparés artificiellement est : pour MnO,Mn^2O^3 = 4,718; pour Mn^2O^3 = 4,325, et pour MnO = 5,091.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide chlorique, par **M. H. TOUSSAINT** (1).

Les acides oxygénés du chlore, l'acide perchlorique excepté, sont réduits sous l'influence de l'acide azoteux. Les acides chloreux et hypochloreux donnent immédiatement de l'acide chlorhydrique, et l'acide chlorique se transforme d'abord en acide chloreux, puis aussi en acide chlorhydrique; le chlore lui-même donne de l'acide chlorhydrique dans les mêmes circonstances.

Cette propriété peut servir au dosage des acides chloreux et chlorique. A cet effet on prépare une solution aqueuse d'azotite de plomb qu'on obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans du sous-azotite de plomb en suspension dans l'eau. On ajoute un excès

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 114. Janvier 1866.

de cette solution à la dissolution de la substance à analyser, puis de l'acide azotique; on chauffe et on précipite l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

On peut aussi baser sur cette propriété une méthode de dosage volumétrique. A cet effet, outre la solution d'azotite de plomb, on prépare une solution normale de chlorate de potasse, renfermant 0gr,1227 de ce sel (1 équivalent) par centimètre cube, et une solution d'azotate d'argent. Pour procéder au titrage, on introduit la solution très-étendue de chlorate de potasse dans un flacon bouché à l'émeri, on y ajoute de l'azotate d'argent, de l'acide azotique et, goutte à goutte, de la solution d'azotite de plomb, tant que celle-ci produit un précipité de chlorure d'argent; le flacon est chauffé au bain-marie et agité à chaque addition d'azotite, afin que le chlorure d'argent se réunisse plus facilement. Ayant ainsi titré la solution d'azotite de plomb, on peut se servir de celle-ci pour titrer une solution chlorique; la présence de l'acide perchlorique et de l'acide chlorhydrique ne gêne pas, puisqu'elle ne change pas la quantité d'azotite à ajouter.

Cette méthode peut servir aussi au dosage de l'acide azoteux et des azotites. A cet effet, on ajoute à la solution de l'acide azotique et la solution normale de chlorate de potasse en excès, et on détermine ensuite cet excès.

Sur la solubilité du phosphate tricalcique, par **M. WARINGTON** (1).

Le phosphate tricalcique a été préparé par l'addition d'une solution de chlorure de calcium à une solution de phosphate de soude ordinaire additionnée d'ammoniaque.

L'acide phosphorique a été dosé par précipitation dans des solutions étendues au moyen de l'acétate d'urane.

Le phosphate tricalcique exige près de 90000 parties d'eau bouillie pour se dissoudre; mais sa solubilité est beaucoup augmentée par la présence du chlorure ammonique; c'est ainsi, par exemple, qu'il ne faut que 4325 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de phosphate tricalcique.

Ce sel se dissout dans 1789 parties d'eau saturée d'acide carbonique à 10° centigrades, et il en faut même moins s'il y a en présence une petite quantité de sel ammoniac. De pareilles solutions, exposées à l'air, laissent déposer le phosphate de chaux sous différentes formes, et la liqueur présente finalement une réaction acide.

(1) *Chemical News*, t. XIII, n° 336. Avril 1866, p. 221.

M. Warington a trouvé comme M. Bischoff que le carbonate de chaux pur se dissout dans 1000 parties d'eau chargée d'acide carbonique, et que la présence d'un sel ammoniacal n'altère pas sensiblement cette proportion. De cette solution, le carbonate de chaux est de nouveau précipité par l'addition du carbonate et même du bicarbonate sodique. Lorsqu'on fait réagir de l'eau chargée d'acide carbonique sur un mélange de phosphate et de carbonate de chaux, ce n'est que ce dernier qui se dissout.

M. Warington a obtenu le phosphate tricalcique cristallisé d'une solution dans l'acide acétique. Toutes ses tentatives pour préparer un phosphate calcique correspondant au phosphate ammoniaco-magnésien n'ont donné que des résultats négatifs.

Notices analytiques, par M. R. WARINGTON (1).

1) *Action du cyanure rouge sur les sels ferriques.* — Cette réaction donne lieu à une liqueur brune selon les uns, verte selon les autres. Suivant l'auteur, il se forme une liqueur brune lorsque l'oxyde ferrique est en excès; si les solutions sont acides, la liqueur reste claire, mais si le sel ferrique est basique, il s'y forme un précipité brun-clair.

2) *Solubilité de la magnésie dans les sels alcalins.* — Comme les sels ammoniacaux, les sels de potasse et de soude peuvent empêcher la précipitation de la magnésie par la potasse, mais d'une manière beaucoup moins marquée, et en ajoutant un grand excès de potasse, on détermine alors la précipitation de la magnésie.

Lorsqu'à une solution de magnésie on n'ajoute que juste assez de sel ammoniac et d'ammoniaque pour que la liqueur reste claire par le repos, elle se trouble par l'addition de l'eau ; la solubilité de la magnésie dans les sels ammoniacaux est donc une question de concentration.

Nouveau procédé de dosage volumétrique du fer, par M. CL. WINCKLER (2).

Le procédé de l'auteur repose sur l'action qu'exerce le chlorure cuivreux sur le chlorure ferrique

$$Fe^2Cl^3 + Cu^2Cl = 2FeCl + 2CuCl.$$

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 27.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 417.

La solution cuivreuse se prépare en dissolvant du cuivre dans de l'acide azotique, évaporant à sec, dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique et faisant bouillir cette solution avec du cuivre métallique, jusqu'à ce qu'elle soit devenue presque incolore ; pour empêcher la précipitation du chlorure cuivreux, on ajoute à la solution un poids de chlorure de sodium à peu près égal au poids du chlorure cuivreux contenu dans la solution, poids donné par le cuivre dissous ; on bouche, on laisse refroidir et l'on étend d'eau de manière que 1 centimètre cube de liquide corresponde à $0^{gr},006$ environ de fer. Pour conserver cette solution, on suspend au bouchon une spirale de cuivre qui occupe toute la hauteur du flacon. L'auteur a ainsi conservé une solution cuivreuse pendant quatre mois sans que son titre fût altéré. On détermine ce titre à l'aide d'une quantité connue de chlorure ferrique.

Voici comment on procède au titrage; on ajoute quelques gouttes de sulfocyanurede potassium à la solution ferrique, de manière à la rougir, puis on y laisse tomber goutte à goutte la liqueur cuivreuse; la fin de l'opération est signalée par la décoloration de la liqueur et en même temps par l'apparition d'un trouble blanc occasionné par la formation de sulfocyanure de cuivre.

Il est bon d'aciduler la solution ferrique et de l'étendre d'eau, de manière que 500 centimètres cubes de liquide renferment $0^{gr},1$ à $0^{gr},2$ de fer; il faut éviter en outre d'employer plus de sulfocyanure qu'il n'en faut pour colorer la solution ferrique en rouge.

Recherches chimiques sur les cires, par M. LEWS-MORDANT (1).

L'Amérique nous envoie aujourd'hui de grande quantités de cires paraffinées.

L'auteur s'est proposé de fournir une méthode exacte de dosage de l'hydrocarbure $C^{54}H^{54}$ contenu dans la cire. Voici cette méthode. On dissout 5 grammes de cire paraffinée dans 50 $^{c.c}$ d'alcool amylique; on porte à 100° au bain-marie. D'un autre côté, on chauffe également à 100°, 100$^{c.c}$ d'acide sulfurique fumant, étendu de son volume d'eau; on le verse dans l'alcool; on maintient sur le feu jusqu'à ce que tout dégagement de bulles ait cessé, et on laisse refroidir.

Le gâteau qui résulte de ce traitement est un mélange de paraffine, d'alcool mélissique, de cérotate et de palmitate d'amyle, ces trois

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 710 (1866).

derniers corps étant déjà un peu altérés par l'acide sulfurique en excès.

On traite ce gâteau au bain-marie par 50$^{c.c}$ d'acide sulfurique monohydraté et 25$^{c.c}$ d'acide de Nordhausen, et on chauffe tant qu'il se dégage des bulles gazeuses (2 heures environ).

Il en résulte un gâteau charbonné que l'on exprime, et que l'on dissout à 100° dans 50$^{c.c}$ d'alcool amylique; on dispose alors un filtre sur un entonnoir en verre, placé lui-même dans un entonnoir de fer-blanc rempli d'eau bouillante, et on lave la masse à deux reprises avec 50$^{c.c}$ d'alcool. On chauffe la dissolution à 100° et on y verse 70$^{c.c}$ d'acide sulfurique monohydraté, c'est-à-dire à peu près la quantité nécessaire pour transformer l'alcool amylique en acide sulfoamylique qui ne dissout pas la paraffine (comme l'a montré M. Roard), et on maintient encore 10 minutes sur le feu.

On laisse refroidir et on obtient un gâteau de paraffine qu'on purifie une deuxième fois par l'acide sulfurique; et si la carbonisation a été bien faite, ces deux purifications suffisent. La paraffine serait attaquée si l'on faisait usage d'acide de Nordhausen pur.

L'auteur donne ensuite des détails sur les produits de la saponification des cires, mais comme ses résultats sont encore incomplets, et qu'il annonce une publication prochaine, nous en rendrons compte lorsque le travail sera terminé.

Sur un caractère des sulfates de quinine, par **M. SCHWARZER** (1).

La réaction de l'eau de chlore, du ferricyanure de potassium et de l'ammoniaque, sur une solution de sulfate de quinine et de sulfate de quinidine, qu'on regardait comme commune à ces deux alcaloïdes, peut au contraire servir à les distinguer; avec les solutions de quinine pure, il se produit seulement une coloration rouge qui est fugitive, tandis que dans les mêmes circonstances les solutions de quinidine donnent un précipité qui persiste.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 320.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'éther phosphorique, par M. L. CARIUS (1).

Dans un travail étendu sur les acides polybasiques l'auteur avait fixé à 128-143° le point d'ébullition du phosphate d'éthyle, qu'il obtenait par l'action de l'alcool absolu sur l'anhydride phosphorique, tandis que M. Limpricht indique 215° pour le point d'ébullition de cet éther. Les nouvelles expériences de l'auteur confirment l'indication de M. Limpricht. L'éther sur lequel il avait précédemment opéré contenait encore de l'alcool. Voici comment il obtient maintenant le phosphate d'éthyle pur : On arrose l'anhydride phosphorique de 3 à 4 fois son volume d'éther anhydre, puis on n'ajoute que la moitié environ de l'alcool absolu qu'exige la quantité d'anhydride phosphorique pour former du phosphate triéthylique. L'éther neutre se forme alors très-rapidement, en même temps que du phosphate diéthylique. Ces deux phosphates d'éthyle sont très-solubles dans l'éther qui ne dissout pas l'acide phosphorique en excès; ce dernier constitue avec l'eau formée une masse visqueuse qui se sépare facilement par décantation de la solution éthérée. En rectifiant ensuite le produit, après avoir éliminé l'éther, on obtient facilement du phosphate triéthylique pur. Ce composé, traité par l'eau, se décompose rapidement en donnant du phosphate diéthylique.

Recherches sur les éthers boriques, par M. Hugo SCHIFF et E. BECHI (suite) (2).

Si l'on chauffe l'alcool cétylique avec l'anhydride borique, il se forme du borate monocétylique :

$$Bo^2O^3 + 2C^{16}H^{34}O = 2Bo(C^{16}H^{33})O^2 + H^2O.$$

On sépare ce corps de l'anhydride en excès au moyen de l'éther anhydre.

Le borate cétylique fond à 58° et forme une masse cristalline blanche, ne se décomposant que difficilement en présence de l'eau froide.

La glycérine paraît ne former aussi qu'un seul éther avec l'acide borique. Cet éther $Bo(C^3H^5)O^3$ est une masse jaune vitreuse, hygrométrique, se décomposant facilement dans l'eau chaude.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 121.

(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 397 (1866).

Avec l'alcool phénique il se forme d'abord un borate mono-phénique; mais à une plus haute température, il se forme un triborate selon l'équation :

$$2Bo(\cancel{C}^6H^5)\cancel{O}^2 + 2BoH\cancel{O}^2 + Bo^2\cancel{O}^3 = 2Bo^3(\cancel{C}^6H^5)\cancel{O}^5 + H^2\cancel{O}.$$

Cet éther est en masses vitreuses, inodore, d'un jaune d'ambre; sa solution alcoolique se décompose par une ébullition prolongée de de la façon suivante :

$$Bo^3(\cancel{C}^6H^5)\cancel{O}^5 + 3\cancel{C}^2H^6\cancel{O} = Bo(\cancel{C}^6H^5)\cancel{O}^2 + Bo(\cancel{C}^2H^5)^3\cancel{O}^3 + BoH^3\cancel{O}^3.$$

On peut ensuite séparer par distillation le borate triéthylique du borate monophénylique, qui ne distille pas et qui peut être chauffé à 250° sans se décomposer sensiblement. Il forme une masse visqueuse à 30°, solide à 0°. Au-dessus de 300°, il se décompose en triborate phénique, en diborate tétraphénique $Bo^2(\cancel{C}^6H^5)^4\cancel{O}^5$. Il se forme aussi un peu d'oxyde phénique $(\cancel{C}^6H^5)^2\cancel{O}$.

Le diborate tétraphénique est un liquide dense, d'un jaune doré, d'une densité de 1,13 à 0°, distillant presque sans décomposition à une température qui dépasse la limite du thermomètre à mercure.

Sur les éthers sulfocyanacétique, thioglycolique et thiodiglycolique, par M. W. HEINTZ (1).

On fait bouillir pendant 12 heures, avec de l'alcool absolu, des quantités équivalentes de sulfocyanure de potassium et d'éther monochloracétique; l'alcool ayant été distillé, le résidu a été repris par l'éther. Le résidu de la solution éthérée ne peut pas être distillé sans décomposition; il bout à 180° dans le vide en laissant un résidu qui ne distille même pas à 200°. L'analyse du produit distillant dans le vide, entre 180 et 200°, conduit à la formule

$$\cancel{C}^5H^7Az\cancel{S}\cancel{O}^2.$$

Le *sulfocyanacétate d'éthyle* est un liquide jaunâtre, doué d'une légère odeur d'acide cyanhydrique; sa densité est égale à 1,174; il bout à 220° environ, mais en se décomposant, et brûle avec une flamme peu éclairante; il a sur la peau une action vésicante. L'acide sulfurique concentré le décompose avec effervescence; il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme du sulfate d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique à 1,125 de densité le dissout à l'ébullition, en développant une odeur désagréable rappelant celle de l'assa fœtida; cette solution, évaporée au

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 223.

bain-marie, abandonne un liquide sirupeux qui se concrète par le refroidissement et qui, dissous dans une petite quantité d'eau bouillante, fournit des cristaux faciles à purifier par de nouvelles cristallisations. L'analyse de ces cristaux a fait voir qu'il sont formés *d'acide sulfocyanacétique* $C^3H^3AzS\,O^2$.

Cet acide cristallise dans l'eau en lamelles carrées assez larges, ou en longs prismes; il fond à 128° et commence déjà à se sublimer, à cette température, en cristaux confus. L'eau bouillante le dissout en toute proportion; il est au contraire assez peu soluble dans l'eau froide; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Sa solution éthérée l'abandonne, par l'évaporation, en tables rhomboïdales microscopiques striées dans la direction de la diagonale.

Le *sulfocyanacétate de baryte* est très-soluble dans l'eau; l'alcool le précipite en flocons de sa solution aqueuse. Cette solution donne avec l'azotate d'argent un précipité caillebotté blanc; avec l'azotate mercurique, un précipité noir ou gris foncé; avec le sublimé corrosif et avec le protochlorure d'étain, un précipité vert; avec le chlorure cuivrique, un précipité rose, et avec le chlorure de nickel, un précipité vert sale; elle ne précipite pas les chlorures de cobalt et de fer. Tous ces précipités sont décomposés par l'ébullition.

La solution qui fournit les cristaux d'acide sulfocyanacétique renferme encore une autre substance qui, par l'évaporation, reste à l'état sirupeux; ce composé n'a pas pu être purifié ni amené à l'état de combinaison définie.

En employant de l'acide sulfurique ou phosphorique étendu, au lieu d'acide chlorhydrique, pour décomposer l'éther sulfocyanacétique, il distille un liquide incolore, plus dense que l'eau, et le résidu ne contient pas d'acide sulfocyanacétique, mais fournit, après saturation par la baryte et précipitation de l'excès de baryte ajoutée, une masse sirupeuse incristallisable, qui renferme l'acide monosulfoglycolique de M. Carius.

Le produit distillé obtenu dans cette opération donne de l'éther sulfocyanacétique, et un liquide incolore, plus dense que l'eau, bouillant entre 156 et 158°, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, et un peu soluble dans l'eau; son analyse conduit à la formule de *l'éther thioglycolique*

$$C^2H^3(C^2H^5)S\,O^2.$$

Cet éther se dissout, avec une coloration rouge, dans la potasse, la soude, la baryte ou l'ammoniaque aqueuse. La solution barytique, saturée par l'acide carbonique et évaporée, donne un sel de baryte

incristallisable, soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool : c'est le thioglycolate de baryte $Ba(C^2H^3SO^2)^2$.

Les propriétés de l'éther thioglycolique sont assez différentes de celles de *l'éther monosulfoglycolique* de M. Carius. Sur les indications de l'auteur, M. Lossen a cherché à obtenir cet éther directement, en traitant à l'ébullition l'éther monochloracétique par une solution alcoolique de monosulfure de sodium ; mais il a obtenu un autre éther, bouillant à 260°, ayant pour composition $C^6H^{10}SO^4$, qui, traité par le baryte, fournit de fines aiguilles d'un sel de baryte, le thiodiglycolate de baryte,

$$BaC^4H^4SO^4.$$

L'acide contenu dans cet éther est identique avec l'acide monosulfacétique de M. Schulze.

L'action des alcalis sur l'éther sulfocyanacétique est toute différente de celle des acides; les composés qui en dérivent sont difficiles à étudier parce qu'ils sont incristallisables et que le principal produit de décomposition est une substance très-colorée, amorphe, soluble dans les alcalis et précipitable par les acides.

Lorsqu'on distille l'éther sulfocyanacétique dans le vide, il reste dans la cornue un résidu assez abondant. Traité par la soude, ce résidu donne une solution brune et un composé liquide à chaud, mais qui se concrète par le refroidissement. Ce composé, purifié par des cristallisations dans l'alcool, donne à l'analyse des chiffres conduisant à la formule :

$$C^5H^7AzSO^2;$$

c'est donc un isomère de l'éther sulfocyanacétique ; l'auteur le nomme *éther pseudosulfocyanacétique*. Cet éther est presque insoluble dans l'eau, même bouillante ; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement, surtout à chaud, et l'abandonnent, par l'évaporation, en longues aiguilles incolores. Il fond à 80°5 et peut être sublimé à 170°, presque sans décomposition. L'ammoniaque, la potasse aqueuse, l'acide chlorhydrique, même bouillants, sont sans action sur lui ; la potasse en solution alcoolique ajoutée à une solution bouillante de cet éther y produit un précipité blanc constitué par un sel de potasse très-soluble dans l'eau, et cristallisant d'une manière confuse. Pour extraire l'acide de ce sel de potasse, on a précipité par l'acétate de plomb, et on a décomposé le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, *l'acide pseudosulfocyanacétique* cristallise en fines aiguilles microspiques groupées sphériquement. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool e

dans l'éther, fusible à une température élevée, en se décomposant. Par l'évaporation des eaux-mères de ces cristaux, on obtient, en même temps qu'une nouvelle quantité de cet acide, des cristaux plus denses qu'on sépare facilement par lévigation. Ces cristaux sont plus solubles dans l'éther que l'acide pseudo-sulfocyanacétique. Ils n'ont été produits qu'en trop petite quantité pour être étudiés.

Recherches sur les combinaisons aromatiques, par M. A. KÉKULÉ.

Dans un Mémoire publié en 1865 (1), M. Kékulé a émis une théorie générale des matières aromatiques. Il vient de publier sur ce sujet un travail considérable où il développe les idées énoncées dans sa première publication.

Pour ces développements théoriques, nous renvoyons le lecteur au Mémoire original (2) ou à l'extrait qui en a été donné dans les *Annales de chimie et de physique* (3); nous nous bornerons à donner ici plus particulièrement un résumé de la partie expérimentale.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE LA BENZINE.

Benzine monoiodée. — On a obtenu ce corps en chauffant la benzine avec un mélange d'iode et d'acide iodique.

L'expérience se fait dans des tubes fermés que l'on chauffe de 200 à 240°. On y introduit, pour 20 grammes de benzine, 15 grammes d'iode et 10 grammes d'acide iodique.

Comme il se forme en même temps de l'acide carbonique comme produit secondaire, il est utile d'ouvrir les tubes de temps en temps afin d'éviter des explosions trop fréquentes. On soumet le produit à la distillation, après l'avoir lavé à l'eau et à la potasse.

Ce qui passe de 180 à 190° est de la benzine iodée sensiblement pure. Le résidu renferme beaucoup de benzine diiodée, quelquefois même de la benzine triiodée. Purifiée par des distillations fractionnées, la benzine monoiodée est un liquide presque incolore. Point d'ébullition, 188°,2 (corrigé); densité à 15° = 1,833. La benzine monoiodée ne se solidifie pas à — 18°. Ce produit est évidemment identique avec celui qui a été décrit par M. Schützenberger.

En présence de l'amalgame de sodium et de l'eau ou de l'alcool, la

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 98 (1865).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 129. [Nouv. sér., t. LXI.] Février 1866.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 158. [4e sér.] 1866.

benzine monoiodée régénère de la benzine. Elle réduit l'acide iodhydrique à 250° avec formation d'iode et de benzine. Elle est remarquablement stable. Ni la potasse alcoolique, ni la potasse solide à 250°, ni la potasse en fusion n'ont pu la convertir en phénol. On l'a chauffée avec une solution alcoolique d'ammoniaque entre 200 et 250° sans avoir pu observer la formation de trace d'aniline.

On a obtenu la benzine diiodée et la benzine triiodée en chauffant la monoiodobenzine brute avec de nouvelles quantités d'iode et d'acide iodique.

La *benzine diiodée* $\mathrm{C^6H^4I^2}$ se présente en paillettes blanches nacrées fusibles à 127°. Elle bout à 285° (corrigé) et se sublime à de plus basses températures. M. Schützenberger a déjà décrit ce corps.

La *benzine triiodée* $\mathrm{C^6H^3I^3}$ forme de petites aiguilles fusibles à 96° et se sublimant sans altération.

Dérivés bromonitrés de la benzine. — L'étude de ces dérivés est particulièrement intéressante au point de vue de l'isomérie.

Ils prennent naissance dans un grand nombre de réactions, savoir :

1° Action de l'acide azotique sur les anilines bromées ;

2° Action du brome sur les anilines nitrées ;

3° Action du bromure de phosphore sur les dérivés nitrés du phénol ;

4° Décomposition des perbromures et des bromoplatinates des diazobenzines ;

5° Décomposition des produits de substitution de l'acide benzoïque.

La *monobromobenzine mononitrée* $\mathrm{C^6H^4(AzO^2)Br}$, combinaison déjà décrite par M. Couper, se forme facilement par l'action de l'acide azotique sur la monobromobenzine. Elle est très-peu soluble dans l'eau bouillante, et se dissout aisément dans l'alcool bouillant et même dans l'alcool froid. Elle forme de petites aiguilles fusibles à 125°. M. Griess a obtenu la même modification de la monobromobenzine mononitrée en chauffant le bromoplatinate de diazonitrobenzine α. En chauffant le bromoplatinate de diazonitrobenzine β, il a obtenu une seconde modification du même corps, fusible à 56° et cristallisable en prismes rhomboïdaux.

Monobromobenzine dinitrée $\mathrm{C^6H^3(AzO^2)^2Br}$. — On obtient facilement cette combinaison en chauffant la benzine monobromée avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique. L'eau précipite de ce mélange un liquide jaune qui se solidifie lentement. On lave le produit à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool.

La monobromobenzine dinitrée forme de grands prismes transparents, jaunes, fusibles à 72° et solubles dans l'alcool bouillant.

Dibromobenzine mononitrée $C^6H^3(AzO^2)Br^2$. — Ce corps se forme facilement, d'après MM. Riche et Bérard, par l'action de l'acide azotique sur la dibromobenzine. Il se présente en lamelles blanches ou en aiguilles aplaties.

Monoiodobenzine mononitrée $C^6H^4(AzO^2)I$. — Elle prend naissance par l'action de l'acide azotique concentré sur la monoiodobenzine. Belles aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 171°,5 et se sublimant sans décomposition. Ce corps paraît différer d'un produit de même composition que M. Schützenberger a obtenu en faisant réagir le chlorure d'iode sur le nitrobenzoate de sodium. Ce produit est décrit comme une huile bouillant à 290°.

Action du brome sur la nitrobenzine et sur la dinitrobenzine. — En faisant réagir le brome sur les dérivés nitrés de la benzine, on espérait obtenir des dérivés bromonitrés isomériques avec les dérivés nitrobromés fournis par l'action de l'acide azotique sur les benzines bromées. Mais l'expérience a montré que l'action du brome sur la nitrobenzine ne donne pas lieu à la formation des dérivés bromonitrés. Lorsqu'on chauffe les deux substances, il se forme simplement des dérivés bromés de la benzine; de l'azote est mis en liberté sans qu'on puisse constater la formation de l'acide bromhydrique. Voici comment les choses se passent selon toute apparence : le brome se substitue au groupe AzO^2; puis, sous l'influence combinée de l'oxygène de ce groupe et d'un excès de brome, de nouveaux atomes d'hydrogène sont remplacés dans la benzine par du brome, en même temps qu'il se forme de l'eau et qu'il se dégage de l'azote. Le produit qui prend naissance dans ces conditions lorsqu'on chauffe à 250° est presque exclusivement de la tétrabromobenzine. Ce corps est peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en longues aiguilles brillantes parfaitement incolores.

La pentabromobenzine est presque insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans la benzine. Elle se dépose en belles aiguilles soyeuses d'un mélange chaud de benzine et d'alcool. On obtient alors de belles aiguilles nacrées qu'on peut sublimer sans décomposition.

Un fait digne de remarque, c'est que, parmi les produits de substitution de la benzine, ceux dans lesquels 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés sont plus fusibles que ceux où 2 atomes d'hydrogène seulement sont remplacés. Ainsi :

La trichlorobenzine est décrite comme liquide; la dichlorobenzine fond à 53°.

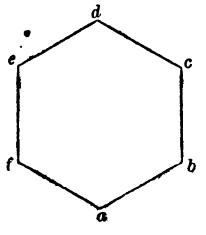
La tribromobenzine fond à une basse température; la dibromobenzine fond à 89°.

La triiodobenzine fond à 76°; la diiodobenzine fond à 89°.

La même particularité s'observe dans les dérivés nitrés de la benzine.

L'étude de tous les produits de substitution de la benzine ne permet, jusqu'à présent, aucune conclusion concernant la question de savoir si tous les atomes d'hydrogène de la benzine peuvent être remplacés avec une égale facilité, ou, en d'autres termes, s'ils sont parfaitement équivalents. L'auteur est pourtant disposé à croire qu'il en est ainsi.

Si l'on admet que les 6 atomes de carbone, unis entre eux d'une manière symétrique, forment un cercle autour duquel les atomes d'hydrogène occupent eux-mêmes une position symétrique, on pourrait représenter, dans ce cas, la benzine par un hexagone dont les six sommets seraient occupés par les atomes d'hydrogène. Ceux-ci seraient entièrement équivalents, c'est-à-dire retenus avec une égale force, et l'on voit que les modifications isomériques des dérivés chlorés, bromés, etc., peuvent s'expliquer par la différence des positions relatives des atomes de chlore, de brome, etc., par rapport aux atomes d'hydrogène.



Considérons la benzine monobromée. Le brome y occupe une place quelconque. Supposons qu'il soit en *a*. Un second atome de brome se présente pour remplacer un second atome d'hydrogène. Où ira-t-il se placer? On peut résoudre cette question avec une certaine probabilité en invoquant la considération suivante. Dans une molécule les atomes exercent leur attraction à une certaine distance. Ainsi, les atomes d'hydrogène exerçant, dans une sphère donnée, une attraction prépondérante sur le brome, cet élément entre dans la molécule, et lorsqu'il y occupe une place déterminée, les atomes d'hydrogène voisins sont, sinon paralysés, du moins affaiblis dans leur action sur le brome; et si celui-ci occupe la place *a*, il est naturel de penser que le second

atome de brome va se placer aussi loin que possible de la sphère d'action du premier, c'est-à-dire en *d*. La dibromobenzine formée par substitution directe avec la monobromobenzine renfermera donc le brome en *a* et en *d*. Les 4 atomes d'hydrogène qui y demeurent ont la même valeur, et lorsqu'il se forme de la tribromobenzine, le troisième atome de brome occupera une quelconque des places *b*, *c*, *e*, *f*, et les produits qui en résulteront ne pourront être que d'une espèce : de toute manière ils renferment 2 atomes de brome voisins, et un troisième isolé, en *a*, *b* ou *d*. Les mêmes considérations font voir que le quatrième atome de brome doit se placer en *e*, etc.

On peut obtenir des produits bromés de la benzine à l'aide du phénol et de ses dérivés bromés, et les places qu'occupent les atomes de brome dans les bromobenzines peuvent être déterminées à l'aide des considérations suivantes :

Si l'on admet que le groupe

$$H\Theta$$

occupe dans le phénol la place *a*, la benzine monobromée, qui se forme par l'action du perbromure de phosphore sur ce phénol, renferme de même du brome en *a*. Lorsque le phénol se convertit en phénol bromé, le brome, par les raisons qui viennent d'être développées, doit chercher une place aussi éloignée que possible de l'hydroxyle

$$H\Theta\,;$$

il se placera en *d*, et lorsque le phénol bromé se convertira en benzine dibromée, celle-ci renfermera le brome en *a* et en *d*.

Si maintenant le brome réagit sur le phénol monobromé, lequel renferme du brome en *d* et de l'hydroxyle

$$H\Theta$$

en *a*, le nouvel atome évitera le voisinage du brome très-acide pour se rapprocher du groupe

$$H\Theta$$

moins acide ; le phénol dibromé renfermera donc du brome en *b* ou en *f*..., et dans la benzine tribromée ce brome se trouvera placé en *a*, *b* et *d*.

Si maintenant on prépare le tribromophénol en faisant réagir le brome sur le dibromophénol, le nouvel atome de brome évitera les deux atomes de brome de ce dernier composé et ira se placer en *f*. Et si sur le phénol tribromé ainsi formé on fait réagir le perbromure de phosphore, la tétrabromobenzine qui en résultera renfermera le brome en *a*, *b*, *d*, *f*...

Ces considérations montrent que les dérivés bromés de la benzine, formés, d'un côté, par l'action du brome sur la benzine, de l'autre, par l'action du perbromure de phosphore sur le phénol ou sur les phénols bromés, sont ou identiques ou isomériques. On a :

	De la benzine.	Du phénol.
Benzine monobromée	*a*,	*a*,
— dibromée	*a*, *d*,	*a*, *d*,
— tribromée	*a*, *b*, *d*,	*a*, *b*, *d*,
— tétrabromée	*a*, *b*, *d*, *e*.	*a*, *b*, *d*, *f*.

Les recherches de M. Mayer prouvent, en effet, que la benzine tétrabromée formée par l'action du perbromure de phosphore sur le phénol tribromé diffère de la benzine tétrabromée formée par l'action du brome sur la benzine ou la nitrobenzine.

Des considérations du même genre expliquent l'isomérie des deux modifications connues de la monobromobenzine mononitrée.

SYNTHÈSE D'ACIDES AROMATIQUES. — ACIDES BENZOÏQUE, TOLUIQUE, XYLYLIQUE.

On connaît les belles synthèses d'acides effectuées par MM. Frankland et Kolbe, Wanklyn, Kolbe et Lautemann, Harnitz-Harnitzky. La méthode de ce dernier chimiste consiste à traiter les carbures d'hydrogène inférieurs par le chlorure de carbonyle.

Cette méthode peut être retournée en quelque sorte, et l'on parvient à effectuer des synthèses d'acides aromatiques en faisant réagir l'acide carbonique sur les dérivés monochlorés ou monobromés de la benzine et de ses homologues.

Prenons un exemple : lorsqu'on fait réagir l'acide carbonique et le sodium sur la benzine monobromée, il se forme du bromure de sodium et du benzoate de sodium.

$$\cancel{C}^6H^5Br + Na^2\,\cancel{C}O^2 = \cancel{C}^6H^5,\cancel{C}O^2Na + NaBr.$$

On voit que dans cette réaction la chaîne latérale

$$\cancel{C}O^2Na,$$

qui représente la chaîne latérale

$$\cancel{C}O^2H$$

de l'acide benzoïque, se fixe à la place du brome de la benzine bromée, le brome étant enlevé par du sodium.

Synthèse de l'acide benzoïque.—Pour réaliser la synthèse exprimée par l'équation précédente, on introduit dans un ballon à long col, muni

d'un réfrigérant ascendant, de la benzine monobromée délayée dans de la benzine, puis du sodium coupé en petits morceaux et en quantité un peu supérieure à celle qui est indiquée par la théorie. On chauffe au bain-marie et l'on dirige dans le liquide, pendant 24 à 48 heures, un courant de gaz carbonique sec qui s'écoule d'un gazomètre. Le sodium se couvre bientôt d'une croûte bleue et se convertit en une bouillie de même couleur. Lorsque la réaction est terminée, on traite le tout par l'eau, on sépare par la filtration les produits secondaires de consistance oléagineuse, et on précipite la solution par l'acide chlorhydrique. L'huile, insoluble dans l'eau, renferme, indépendamment de la benzine et d'un excès de bromobenzine, du diphényle, et, comme il paraît, du benzoate de phényle et de la benzophénone. Chose digne de remarque, la présence d'une petite quantité d'eau, à l'état de vapeur entraînée par l'acide carbonique, paraît favoriser la réaction.

L'acide ainsi formé par synthèse possède les propriétés de l'acide benzoïque ordinaire.

Synthèse de l'acide toluique. — Le toluène qui a servi de point de départ à cette synthèse, et qui avait été recueilli entre 108 et 115°, a été purifié par la méthode indiquée par M. Beilstein; on l'a converti en acide toluylsulfurique et on a décomposé cet acide par la distillation sèche. Pour convertir le toluène brut en acide toluylsulfurique, il convient de le traiter par un mélange d'acide sulfurique ordinaire avec 1/3 d'acide sulfurique fumant. Lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique ordinaire, la réaction est lente; mais comme l'acide toluylsulfurique cristallise très-facilement, le tout se prend souvent en une masse cristalline. Lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique fumant, les cristaux ne se forment que par suite de l'absorption de l'humidité. On traite par l'eau, on décante l'huile qui se sépare, on évapore, puis on distille. Le toluène passe avec de l'eau : on le lave à l'alcali, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le purifie par plusieurs rectifications. Il passe de 112°,7 à 113°,2 (corrigé). Le toluène bromé se forme facilement par l'action du brome sur le toluène. Il bout de 185° à 185°,8 (corrigé). On le convertit en acide toluique, à l'aide du sodium et de l'acide carbonique, en opérant comme on l'a indiqué plus haut.

L'acide toluique préparé par synthèse est beaucoup moins soluble dans l'eau froide ou bouillante que l'acide benzoïque. Il cristallise en petites aiguilles blanches par le refroidissement de sa solution bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, et s'en dépose en cristaux plus volumineux par l'évaporation. Il fond de 175° à 175°,5.

Il est probable que cet acide est identique avec celui que M. Noad a obtenu dès 1847 en oxydant le cumène (propylméthylbenzine) à l'aide de l'acide azotique, et avec l'acide que MM. Beilstein et Yssel de Schepper ont obtenu récemment avec le xylène (diméthylbenzine).

Synthèse de l'acide xylylique. — Le xylène

$$C^8H^{10},$$

employé, provenait du goudron de houille. Il a été purifié selon la méthode indiquée pour le toluène; son point d'ébullition est situé à 140°,5.

Le xylène bromé bout à 211°,2 (corrigé). Il a été converti en acide xylylique à l'aide de l'acide carbonique et du sodium, selon le procédé décrit plus haut.

Dans cette préparation on a délayé le xylène bromé dans un carbure d'hydrogène bouillant à 120° environ.

Presque insoluble dans l'eau froide, l'acide xylylique est peu soluble dans l'eau bouillante. La solution bouillante le dépose par le refroidissement en aiguilles blanches. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se sublime facilement en aiguilles. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^9H^{10}O^2.$$

Au reste, la théorie prévoit l'existence de quatre acides isomériques possédant cette composition, savoir :

L'acide diméthylphénylformique (xylylique)

$$C^6H^3(CH^3)^2,CO^2H;$$

L'acide éthylphénylformique (inconnu)

$$C^6H^4(C^2H^5),CO^2H;$$

L'acide méthylphénylacétique (inconnu)

$$C^6H^4(CH^3)CH^2,CO^2H;$$

L'acide phénylpropionique (homotoluique ou hydrocinnamique)

$$C^6H^5,C^2H^4,CO^2H.$$

TOLUÈNE BROMÉ ET BROMURE DE BENZYLE.

Bromure de benzyle. — On l'obtient facilement en faisant réagir l'acide bromhydrique sur l'alcool benzylique. Parfaitement pur, ce corps bout de 201°,5 à 202°,5 (corrigé). Sa densité (rapportée à celle de l'eau à zéro) est égale à 1,4380 à 22°.

Il est incolore et possède au premier moment une odeur aromatique agréable, rappelant celle du cresson et ensuite celle de la moutarde. Ses vapeurs sont très-irritantes. Il échange très-facilement son brome par double décomposition, par l'action des sels d'argent, de l'éthylate de potassium, de la potasse alcoolique, d'une solution alcoolique de potasse, d'acétate de potasse ou de cyanure de potassium. L'action de l'ammoniaque est la plus intéressante. Lorsqu'on mêle le bromure de benzyle avec un volume double ou triple d'une solution alcoolique d'ammoniaque, le tout s'échauffe et se prend au bout de quelques minutes en une bouillie cristalline de tribenzylamine (Cannizzaro).

Toluène bromé. — C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique faible qui rappelle celle du toluène. Ses vapeurs sont beaucoup moins irritantes que celles du chlorure de benzyle. Il bout de 185° à 185°,5 (corrigé). Sa densité (rapportée à celle de l'eau à 0°) est égale à 1,4109 à 22°.

Il est très-stable, et, tandis que le bromure de benzyle échange si facilement son brome, le toluène bromé reste inaltéré en présence des sels d'argent, de l'éthylate de sodium, etc., à la température de 100 ou 120°. Ce n'est que vers 250° qu'il réagit, mais très-incomplétement, sur les sels d'argent. S'il était susceptible d'échanger son brome par double décomposition, il donnerait naissance sans doute à des dérivés cressyliques.

La comparaison des propriétés démontre donc l'isomérie du bromure de benzyle et du toluène bromé. Cette isomérie est d'ailleurs indiquée par la théorie et exprimée par les formules suivantes :

$\cancel{C}^6H^4Br,\cancel{C}H^3$	$\cancel{C}^6H^5,\cancel{C}H^2Br$
Toluène bromé.	Bromure de benzyle.

La théorie prévoit une isomérie de même genre entre le toluène chloré et le chlorure de benzyle, et il est possible que les produits de substitution de ces corps présentent de même des cas d'isomérie. Ainsi il est probable que le toluène bichloré renferme les 2 atomes de chlore dans la chaîne principale, que le chlorure de benzyle chloré en renferme 1 dans la chaîne principale, 1 dans la chaîne latérale, et qu'enfin, dans le chlorobenzol, les 2 atomes de chlore se trouvent dans la chaîne latérale :

$\cancel{C}^6H^3Cl^2,\cancel{C}H^3$	$\cancel{C}^6H^4Cl,\cancel{C}H^2Cl$	$\cancel{C}^6H^5,\cancel{C}Cl^2H$
Toluène bichloré.	Chlorure de benzyle chloré.	Chlorobenzol.

On sait, en effet, d'après les recherches de M. Cahours et celles de M. Naquet, que le chlorobenzol est isomérique et non identique avec le toluène bichloré.

Si maintenant on considère les combinaisons de la formule :

$$\text{C}^7\text{H}^5\text{Cl}^3,$$

on reconnaît que le nombre des isoméries possibles est encore plus considérable. On peut avoir, en effet :

$\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3,\text{CH}^3$ Toluène trichloré.	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2,\text{CH}^2\text{Cl}$ Chlorure de benzyle bichloré.
$\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl},\text{CHCl}^2$ Chlorobenzol monochloré.	$\text{C}^6\text{H}^5,\text{CCl}^2\text{Cl}$ Trichlorure benzoïque (chlorobenzol chloré).

Le trichlorure benzoïque, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle, est identique, d'après M. Limpricht, avec le chlorobenzol monochloré, obtenu par l'action du chlore sur le chlorobenzol.

Sur quelques produits de substitution de l'alcool phénylique, par M. KOERNER (1).

Dérivés bromés du phénol. — Par l'action du brome sur le phénol, on n'a obtenu jusqu'ici que l'acide tribromophénylique. M. Cahours a obtenu les acides monobromophénylique et dibromophénylique en distillant les acides bromosalicyliques correspondants avec de la baryte. L'auteur a réussi à préparer par l'action directe du brome, non-seulement les trois acides phényliques bromés, mais encore un acide tétrabromophénylique et un acide pentabromophénylique.

Acide monobromophénylique. — Pour le préparer, on fait réagir lentement 160 grammes de brome sur 94 parties de phénol. On place le brome dans un ballon où l'on dirige un courant d'air, et l'on fait passer l'air saturé de vapeurs de brome dans un second ballon qui renferme le phénol et qu'on a soin de refroidir.

Pour purifier le produit obtenu, on commence par le dissoudre dans la soude caustique étendue d'eau; on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique et on lave le produit à l'eau, puis on le soumet à la distillation dans le vide à l'aide d'un appareil d'une disposition spéciale due à l'auteur.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 197. [Nouv. sér., t. LXI. Février 1866.

Sous une pression de 22 millimètres de mercure, l'acide monobromophénylique bout d'une manière constante à 132°. Sous la pression de 9 millimètres, il bout à 118°. A l'état pur, il constitue un liquide incolore qui ne solidifie pas à — 18°. Sa densité à 30° (rapportée à celle de l'eau à 0°) est égale à 1,6606. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Mis en contact avec la peau, il produit immédiatement une ampoule.

Lorsqu'on le chauffe pendant quelques heures avec une quantité équivalente de soude pure et d'iodure de méthyle, il se convertit en monobromophénylate méthylique, liquide incolore, limpide, bouillant à 223° (corrigé).

Lorsqu'on fait digérer l'acide monobromophénylique pendant quelques minutes avec un mélange froid de salpêtre et d'acide sulfurique, et qu'on introduit ensuite le tout dans l'eau, on obtient, indépendamment de la bromopicrine, une masse résineuse qui constitue un dérivé nitré. Pour le purifier, on le convertit en un sel de potassium qu'on lave à l'eau froide, puis à l'alcool bouillant, et qu'on fait ensuite cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante. Ce sel est le dinitrobromophénylate de potassium

$$\cancel{C}^6H^2Br(Az\cancel{O}^2)^2K\cancel{O}.$$

Il constitue de magnifiques aiguilles à reflets métalliques verts. Sa solution aqueuse chaude dépose des aiguilles jaunes, longues, d'*acide bromodinitrophénylique*, fusible à 78°.

Acide dibromophénylique. — On le prépare comme le précédent, en employant une quantité convenable de brome. C'est une masse cristalline, soyeuse, d'un blanc éclatant. Il fond à 40° et se sublime déjà à la température ordinaire. Son odeur est faible, mais désagréable et persistante. Sous une pression réduite il distille sans altération. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Le dibromophénylate de méthyle fond à 59° et bout à 272°. Il est identique avec le dibromanisol de M. Cahours.

Le dibromophénylate de potassium cristallise en magnifiques aiguilles pourpres, qui présentent des reflets d'un jaune d'or

L'acide chlorhydrique précipite de sa solution l'acide dibromophénylique, sous la forme d'une poudre d'un jaune pâle, peu soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool et se dépose en prismes fusibles à 119°.

L'acide tribromophénylique s'obtient facilement en faisant tomber goutte à goutte du brome dans du phénol, qu'on refroidit d'abord, et

qu'on chauffe ensuite légèrement. Il cristallise en aiguilles capillaires douées d'un éclat soyeux, fusibles à 95° et qui se subliment facilement.

L'*acide tétrabromophénylique* se forme lorsqu'on chauffe l'acide tribromophénylique avec 1 molécule de brome, dans un tube scellé de 170 à 180°.

Par le refroidissement, on obtient une masse cristalline qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, avec addition de charbon animal. On a soin de séparer les premiers et les derniers cristaux, et l'on soumet le produit moyen à la sublimation. L'acide tétrabromophénylique cristallise dans l'alcool en aiguilles concentriques groupées, fusibles à 120°, et se sublimant déjà à cette température.

L'*acide pentabromophénylique* se forme lorsqu'on chauffe la combinaison précédente pendant plusieurs jours avec un excès de brome, à la température de 210 à 220°. On obtient par le refroidissement une belle masse cristalline qu'on purifie en la faisant cristalliser à plusieurs reprises dans le sulfure de carbone. L'acide se dissout lentement dans ce liquide, ainsi que dans l'alcool qui l'abandonne en longues aiguilles concentriques et groupées. Il fond à 225, et se sublime en flocons blancs légers.

L'acide azotique concentré le convertit en bromopicrine et en bromanile.

PRODUITS DE SUBSTITUTION IODÉS.

On sait que l'acide triiodophénylique a été obtenu par M. Lautemann comme produit secondaire dans la préparation des acides iodosalicyliques.

D'après M. Schützenberger, les acides monoïodophénylique et diiodophénylique se forment par l'action du chlorure d'iode sur le phénol. D'un autre côté, en traitant l'acide mononitrosalicylique par l'iode et la potasse, M. Piria a obtenu l'acide diiodonitrophénylique.

Acide monoiodophénylique. — On l'a obtenu en faisant réagir l'iode et l'acide iodique sur l'acide phénylique (phénol) en présence d'un excès d'alcali en solution étendue. C'est le procédé de M. Kekulé. On emploie ces corps dans les proportions indiquées par l'équation suivante :

$$5C^6H^6O + 2I^2 + HIO^3 = 5C^6H^5IO + 3H^2O.$$

On commence par dissoudre l'iode et l'acide iodique dans une solution étendue de potasse caustique; on ajoute ensuite le phénol à la

solution, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique par petites portions à la liqueur alcaline, en agitant continuellement. Il se précipite une huile iodée très-colorée. On la lave à l'eau et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau additionnée d'alcool, qui en extrait une petite quantité d'acide triiodophénylique. On dissout ensuite le résidu dans la potasse très-étendue, et on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique qui en précipite une huile peu colorée. C'est de l'acide monoïodophénylique. Il est presque incolore. A une basse température, il se prend en une masse cristalline. Il possède une odeur fort désagréable. Avec les alcalis, il forme des sels qui sont presque insolubles dans les lessives alcalines concentrées, et que l'acide carbonique décompose.

L'*acide triiodophénylique* se forme facilement d'après le procédé qui vient d'être indiqué, en modifiant convenablement les proportions d'iode et d'acide iodique. L'acide chlorhydrique le précipite de la solution sous forme de flocons gris. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool à 50 centièmes. Il se présente en petites aiguilles incolores enchevêtrées, quelquefois en lames plus volumineuses et très-brillantes. Il fond à 156° et se décompose par la sublimation.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DU PHÉNOL RENFERMANT LE RADICAL HYDROXYLE.

On sait qu'en traitant l'acide monoïodophénylique par la potasse en fusion, M. Lautemann a obtenu un corps qu'il a reconnu être de la pyrocatéchine (acide oxyphénique). Cette substance se forme facilement dans cette réaction, indépendamment d'une certaine quantité d'hydroquinone, si l'on opère comme il suit :

On introduit l'acide monoïodophénylique dans de la potasse en fusion à laquelle on a ajouté assez d'eau pour que le mélange présente un point de fusion de 165°. L'iode est immédiatement éliminé; la réaction terminée, ce qu'on reconnaît à ce fait qu'une portion de la matière dissoute dans l'eau ne donne plus de précipité par l'acide chlorhydrique, on dissout le tout dans l'eau, on sursature par l'acide chlorhydrique, on filtre et on agite la liqueur filtrée avec de l'éther. Après l'évaporation de l'éther il reste une masse cristalline colorée en brun, qu'on exprime entre des doubles de papier et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Les cristaux sont formés par un mélange d'hydroquinone et de pyrocatéchine. On peut les séparer en ajoutant une solution aqueuse étendue d'acétate de plomb. La pyrocatéchine se précipite sous la forme de combinaison plombique; l'hydroquinone reste en dissolution.

BROMURES DES ACIDES BROMOPHÉNYLIQUES.

Lorsqu'on traite l'acide monobromophénylique par le pentabromure de phosphore, il se forme, suivant les circonstances, divers produits.

Sous l'influence prolongée d'une douce chaleur, le pentabromure se dédouble en tribromure qui se sépare, et en brome qui forme avec l'acide monobromophénylique de l'acide dibromophénylique. Mais lorsqu'on chauffe vivement dès le commencement de la réaction, il se forme, indépendamment de l'acide bromhydrique et de l'oxybromure de phosphore, un mélange de divers produits de substitution de la benzine.

L'acide tribromophénylique donne par l'action du pentabromure de phosphore, indépendamment de l'acide bromhydrique et de l'oxybromure de phosphore, une benzine tétrabromée qui diffère de celle qui est préparée directement. Elle se dépose de l'alcool en longues aiguilles brillantes, fusibles à 96°.

Sur quelques produits de substitution de la benzine, par M. A. MAYER (1).

Benzine monobromée ou bromure de phényle. — L'identité de ces corps, étudiés par MM. Couper, Fittig, Riche, est aujourd'hui hors de doute.

Le produit obtenu par M. Riche par l'action du perbromure de phosphore sur le phénol passait à la distillation entre 155 et 166°. L'auteur indique pour le point d'ébullition probable 156°,5.

Traité par l'acide azotique fumant, le bromure de phényle se convertit successivement en bromobenzine mononitrée

$$\overline{C}^6H^4Br(Az\overline{O}^2),$$

fusible à 71°, et en bromobenzine dinitrée

$$\overline{C}^6H^3Br(Az\overline{O}^2)^2,$$

fusible à 124°,5. Ces produits sont identiques avec les corps nitrés dérivant de la benzine monobromée préparée directement par l'action du brome sur la benzine.

Benzine dibromée ou bromure monobromophénylique. — On a préparé ce corps en faisant réagir le perbromure de phosphore sur l'acide monobromophénylique. Pour cela on a d'abord préparé dans la cornue du pentabromure de phosphore, et on a ensuite ajouté la quantité conve-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 219. [Nouv. sér., t. LXI.] Février 1866.

nable d'acide bromo-phénique. Le tout est soumis à la distillation et le produit est traité par l'eau, qui enlève l'oxybromure de phosphore.

Le bromure monobromophénylique

$$\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2$$

se dépose en lamelles prismatiques très-fragiles du sein de la solution alcoolique étendue, et en écailles de sa solution dans l'alcool concentré. Il fond à 88°,5 et bout de 218 à 219°.

Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{BrO} + \text{PhBr}^5 = \text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2 + \text{HBr} + \text{PhOBr}^3.$$

Pourtant la réaction n'est pas aussi nette que l'indique cette équation. Lorsqu'on chauffe doucement, le pentabromure de phosphore se comporte comme un mélange de brome et de tribromure, et, le brome agissant par substitution sur l'acide monobromophénylique, il se forme de l'acide di- ou même tribromophénylique. Ce dernier acide réagissant sur un excès de pentabromure de phosphore, il se forme alors de la benzine tétrabromée selon l'équation :

$$\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^3\text{O} + \text{PhBr}^5 = \text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^4 + \text{HBr} + \text{PhOBr}^3.$$

Cette benzine tétrabromée, qui prend naissance lorsqu'on distille rapidement le mélange, peut être séparée par distillation fractionnée de la benzine dibromée. Son point de fusion est situé à 98°,5.

Benzine tribromée ou bromure dibromophénylique. — On a préparé ce corps en faisant réagir le perbromure de phosphore sur l'acide dibromophénylique. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool éthéré, il forme des aiguilles d'un blanc brillant réunies en aigrettes. Lorsqu'on le chauffe doucement, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 50°, il se sublime en magnifiques aiguilles possédant l'éclat du diamant. Il distille de 266 à 282°, la plus grande partie passant à 275°. Le liquide distillé se prend au bout de plusieurs jours en une masse cristalline fusible à 33°,5, mais dont le point de fusion s'est élevé après plusieurs cristallisations jusqu'à 44°.

Lorsqu'on traite la benzine tribromée par l'acide azotique concentré, on la convertit en *tribromobenzine mononitrée*

$$\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^3(\text{AzO}^2),$$

présentant de belles aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 97 degrés. Chauffé avec un mélange d'acides azotique et sulfurique, ce corps se convertit en *tribromobenzine dinitrée* $\text{C}^6\text{HBr}^3(\text{AzO}^2)^2$, cristallisable en écailles jaunes brillantes, fusibles à 125°.

Benzine tétrabromée ou bromure tribromophénylique $C^6H^2Br^4$. — On l'a obtenue en faisant réagir le pentabromure de phosphore sur l'acide tribromophénylique. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, il constitue de belles aiguilles brillantes. Le bromure tribromophénylique se sublime en aiguilles longues brillantes. Il fond à 98°,5.

La benzine tétrabromée obtenue par l'action du brome sur la benzine dibromée fond, d'après MM. Riche et Bérard, à 100°, et se sublime en flocons. Ce corps paraît donc différer par ses propriétés du chlorure tribromophénylique sublimable en aiguilles. L'acide azotique convertit ce dernier corps en *tétrabromobenzine mononitrée*

$$C^6HBr^4(AzO^2),$$

corps blanc cristallin fusible à 88°.

Sur quelques dérivés sulfurés du toluène, par **M. C. MAERCKER** (1)

Le toluène peut donner naissance à deux combinaisons isomériques

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}S$$

correspondant à l'alcool benzylique; l'auteur désigne ces combinaisons par les noms de *sulfhydrate*, et de *métasulfhydrate de benzyle* (2).

Le *sulfhydrate de benzyle* C^7H^8S s'obtient par l'action du sulfhydrate ou du sulfocarbonate de potassium sur le toluène chloré ou bromé. C'est un liquide incolore, très-réfringent, bouillant sans décomposition à 194-195°; sa densité à 20° est égale à 1,058; son odeur est très-désagréable, et il irrite vivement les yeux. Il s'échauffe au contact de l'oxyde mercurique et forme avec lui une combinaison soluble dans une très-grande quantité d'alcool, d'où elle cristallise en aiguilles soyeuses ayant pour composition C^7H^7HgS (3). La solution alcoolique de sulfhydrate de benzyle donne, avec une solution alcoolique de chlorure mercurique, un précipité volumineux renfermant $C^7H^7HgS,HgCl$.

Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques bouillantes de sulfhydrate de benzyle et d'acétate de plomb, il se produit une coloration

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 75. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 225, 274, 691.

(2) M. Vogt a décrit sous le nom impropre de *bisulfure de benzyle* un composé auquel il assigne la formule C^6H^5S et qui, comme on voit, renferme le radical *phényle* et non le radical que l'on désigne généralement sous le nom de *benzyle*, et qui est celui de l'alcool benzoïque. Voir à ce sujet la note du *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 114 (1862). Ed. W.

(3) Hg = 100.

jaune, et, par le refroidissement, il se dépose de grandes lamelles jaunes $\cancel{C}^7H^7Pb\cancel{S}$ (1).

Les sels de cadmium et d'argent donnent de même, avec le sulfhydrate de benzyle, un précipité blanc; les sels de cuivre et de nickel, un précipité vert; et les sels de fer, de cobalt, de platine et d'or, un précipité brun.

Le sulfhydrate de benzyle attire l'oxygène de l'air et se transforme alors en un corps bien cristallisé qui est le bisulfure de benzyle

$$\cancel{C}^{14}H^{14}\cancel{S}^2.$$

Le *métasulfhydrate de benzyle* $\cancel{C}^7H^8\cancel{S}$, isomère du sulfhydrate, s'obtient par le chlorure benzyle-sulfureux

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^7H^7\cancel{S}\cancel{O}^2\\ Cl\end{matrix}\right\};$$

on traite ce corps, à chaud, par un excès de zinc en présence d'acide sulfurique et d'eau; la réaction est très-vive; le métasulfhydrate de benzyle distille avec l'eau, et le résidu contient un composé

$$\cancel{C}^{14}H^{14}\cancel{S}^2,$$

qui est le métabisulfure de benzyle, isomère du bisulfure, dérivé du sulfhydrate de benzyle.

Pour obtenir le chlorure benzyle-sulfureux, l'auteur mélange de l'acide sulfurique fumant avec du toluène, sature après 24 heures par un lait de chaux, transforme le benzyle-sulfate de chaux ainsi obtenu en sel de soude, et traite ce dernier par le perchlorure de phosphore. C'est un corps qui cristallise dans l'éther en gros prismes; il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; il fond à 63-64° et distille en grande partie sans altération.

Le métasulfhydrate de benzyle cristallise dans l'éther en grandes lamelles blanches, onctueuses, d'une odeur très-forte, différente de celle du sulfhydrate. Il a une grande tendance à la cristallisation, est peu soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'eau. Il fond à 42°,5 et peut être distillé sans décomposition.

Il forme une combinaison mercurique $\cancel{C}^7H^7Hg\cancel{S}$ cristallisable en lamelles blanches, dans une grande quantité d'alcool; il donne ainsi la combinaison $\cancel{C}^7H^7Hg\cancel{S}$,HgCl lorsqu'on le traite par le chlorure mercurique. Sa combinaison plombique s'obtient en flocons jaune orangé. En général, ses combinaisons métalliques sont d'une coloration plus

(1) Pb = 103,5.

ntense que les combinaisons correspondantes du sulfhydrate de benzyle.

Le métasulfhydrate de benzyle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue très-intense, en dégageant de l'acide sulfureux; l'eau précipite de cette solution une substance résineuse rougeâtre soluble dans l'acide sulfurique avec la même coloration bleue. Le sulfhydrate de benzyle ne produit pas cette réaction.

Action de l'acide azotique sur le sulfhydrate de benzyle. — L'acide azotique agit très-énergiquement sur le sulfhydrate de benzyle; il se forme de l'acide sulfurique, de l'acide benzoïque et de l'essence d'amandes amères. Il se produit, en outre, une petite quantité d'un acide nitré jaune, soluble dans l'eau.

Action de l'acide azotique sur le métasulfhydrate de benzyle. — Cette action est toute différente de la précédente : avec un acide à 1,3 de densité, et à froid, l'action est très-vive, il se dégage des vapeurs nitreuses, le métasulfhydrate fond et se transforme en partie en un composé qui cristallise par le refroidissement, tandis que la liqueur tient en dissolution de l'acide nitrosulfotoluyque et une petite quantité d'acide sulfurique (1).

La combinaison cristallisée, lavée à l'eau, se dissout dans l'alcool bouillant et s'en dépose par le refroidissement en gros prismes transparents, solubles dans l'éther et la benzine, insolubles dans la potasse chaude, fusibles à 74°. La composition de ce corps est exprimée par la formule $\cancel{C}^{14}H^{14}\cancel{O}^{2}\cancel{S}^{2}$; c'est de l'*oxybisulfure de benzyle.*

La liqueur azotique, séparée de ce corps, renferme l'*acide nitrosulfotoluénique* (*nitrosulfotoluolsaïne*) qu'on peut faire cristalliser en évaporant la liqueur dans le vide, en présence de la potasse.

Le *nitrosulfotoluénate de baryte* $\cancel{C}^{7}H^{6}Ba(Az\cancel{O}^{2})\cancel{S}\cancel{O}^{3} + H^{2}\cancel{O}$ (2) est soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en tables carrées incolores et transparentes, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de plomb* $\cancel{C}^{7}H^{6}Pb(Az\cancel{O}^{2})\cancel{S}\cancel{O}^{3} + 2H^{2}\cancel{O}$.

Bisulfure de benzyle. — Le sulfhydrate de benzyle, exposé à l'air, surtout à la lumière, se transforme, au bout de quelques heures, en bisulfure de benzyle $\cancel{C}^{14}H^{14}\cancel{S}^{2}$; cette transformation a lieu plus rapidement lorsqu'on laisse évaporer à l'air une solution de sulfhydrate de

(1) Cette différence d'action ainsi que l'isomérie des deux sulfhydrates s'expliquent aisément dans la théorie de M. Kékulé, le sulfhydrate renfermant le sulfhydryle $\cancel{S}H$ substitué dans le méthyle du toluène, et le métasulfhydrate, ce même sulfhydryle remplaçant H dans la chaîne principale. Il existe entre ces deux corps la même différence qu'entre l'alcool benzoïque et le crésol. C. F.

(2) Ba = 68,5.

benzyle additionnée d'ammoniaque. Le bisulfure de benzyle cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 66°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Il ne distille pas sans décomposition. L'hydrogène naissant le transforme de nouveau en sulfhydrate. Il ne forme pas de précipité avec les solutions métalliques.

On peut aussi obtenir ce composé par l'action du bisulfure de potassium K^2S^2 sur le toluène chloré, employés en solutions alcooliques.

Métabisulfure de benzyle $C^{14}H^{14}S^2$. — Ce corps se forme dans la préparation du métasulfhydrate par le chlorure benzyle-sulfureux et demeure dans le résidu de la distillation. Il s'obtient aussi par l'évaporation à l'air, en présence de l'ammoniaque, d'une solution alcoolique de métasulfhydrate de benzyle. Il cristallise en grandes aiguilles fusibles à 41° et se concrétant alors très-lentement. Il est très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, surtout à l'ébullition, insoluble dans l'eau. L'hydrogène naissant le transforme de nouveau en métasulfhydrate de benzyle.

Sulfure de benzyle $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\C^7H^7\end{matrix}\right\}S$. — Ce corps s'obtient par l'action du sulfure de potassium sur le toluène chloré; le mélange des solutions alcooliques de ces corps s'échauffe jusqu'à l'ébullition, l'eau en sépare le sulfure à l'état de gouttes oléagineuses qui se concrètent par le refroidissement. Il cristallise de sa solution alcoolique en longues aiguilles blanches ou en écailles, si le refroidissement de la solution est rapide; il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, et fond à 49°. Par la distillation, il donne les mêmes produits de décomposition que le bisulfure; ces produits sont décrits plus bas. Il ne donne pas de combinaisons métalliques.

L'acide azotique concentré agit sur le bisulfure de benzyle d'une manière très-énergique; l'action est plus calme lorsqu'on emploie de l'acide à 1,3 de densité et qu'on refroidit le mélange; le produit de cette réaction est de l'*oxysulfure de benzyle* $C^{14}H^{14}SO$; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 130°. Chauffé avec de l'acide azotique, il donne de l'acide benzoïque mélangé d'acide nitrobenzoïque, et une petite quantité d'un acide jaune qui n'a pas été étudié (son sel de baryte renferme Ba = 25,9 p. % et H^2O = 11,8).

Décomposition des sulfures de benzyle par la chaleur. — Le sulfure et le bisulfure de benzyle, chauffés à 200°, donnent de l'hydrogène sulfuré et un liquide d'une odeur très-forte, puis la température s'élève à 250°, et il passe un corps qui se concrète très-rapidement; en conti-

nuant à chauffer, il distille un nouveau produit qui se concrète aussitôt; enfin, en élevant encore plus la température et en facilitant la distillation par un courant d'air, on obtient un dernier corps qui se sublime en aiguilles dans le col de la cornue; le résidu est formé d'un charbon poreux.

Le produit liquide, distillé en premier lieu, se sépare par la distillation en un liquide bouillant à 112° et en un autre produit bouillant à 190-195°. Le premier est du toluène; le second, du sulfhydrate de benzyle.

Les cristaux qui passent vers 250° sont constitués par un hydrocarbure qui diffère du toluène par 2 atomes d'hydrogène en moins, et qui renferme, par conséquent, C^7H^6; l'auteur le nomme *toluylène*.

Le toluylène cristallise dans l'alcool en grandes tables rhomboïdales transparentes; il est soluble dans l'éther, dans la benzine, dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'eau. Il fond à 120°. Il donne des dérivés bromés et nitrés cristallisables.

Le second produit solide qui passe dans la distillation des sulfures de benzyle a pour composition $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{S}$, que l'auteur écrit

$$\left.\begin{matrix}(\text{C}^7\text{H}^5)'\\(\text{C}^7\text{H}^5)'\end{matrix}\right\}\text{S}$$

et dans lequel il admet l'existence d'un radical monoatomique C^7H^5 correspondant à l'allyle, et qu'il nomme, en conséquence, *tolallyle*.

Enfin, le dernier corps qui se sublime en aiguilles dans le col de la cornue renferme $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{S}$ plus soluble dans l'alcool que le sulfure de tolallyle et qui peut en être séparé par des cristallisations réitérées dans ce liquide.

Le *sulfure de tolallyle* se dépose de l'alcool en poudre cristalline; il est plus soluble dans l'éther et dans la benzine; il fond à 143-145°. Il donne des produits de substitution bromés et nitrés.

Le composé $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{S}$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles blanches fusibles à 180°. Il est vivement attaqué par le brome et par l'acide azotique.

Nouvelle synthèse de l'acide formique, par M. H. MALY (1).

L'acide formique peut être produit synthétiquement lorsque les conditions suivantes sont remplies : production d'hydrogène naissant; acide carbonique au moment de son passage d'une combinaison dans une autre; présence d'une base puissante. C'est ainsi qu'en mettant de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 118.

l'amalgame de sodium en présence d'une solution de carbonate d'ammoniaque, on donne naissance à une quantité considérable d'acide formique. Cet acide se produit aussi, mais en moindre quantité, lorsqu'on fait bouillir de la tournure de zinc avec du carbonate de zinc et de la potasse caustique :

$$\cancel{C}\cancel{O}^2 + H^2 + KH\cancel{O} = \cancel{C}HK\cancel{O}^2 + H^2\cancel{O}.$$

La première de ces réactions est peut-être un mode de formation général des homologues de l'acide formique, en remplaçant le carbonate d'ammoniaque par le carbonate de méthylamine, d'éthylamine, etc.

Sur l'acide oxamique, par M. L. C. DE COPPET (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac en excès dans une solution alcoolique d'éther oxalique maintenue froide, il se forme de l'*oxamate d'ammoniaque* qui se produit sans doute par suite de l'action de l'ammoniaque et de l'eau sur l'oxamate d'éthyle, qui prend d'abord naissance.

L'oxamate d'ammoniaque ne cristallise qu'après un repos prolongé de la liqueur; il se dépose alors en aiguilles brillantes souvent groupées en faisceaux. Sa production est abondante. Ce sel est assez peu soluble, aussi ne se prête-t-il pas facilement à la préparation des autres oxamates par double décomposition.

Action du chlorobenzol sur l'éther succinique, par M. KRAUT (2).

L'éther succinique et le chlorobenzol, soumis ensemble à la distillation, n'agissent presque pas l'un sur l'autre; mais lorsqu'on chauffe ces deux liquides dans un tube scellé, à 250° pendant quelques heures, il y a formation de chlorure d'éthyle, de benzoate d'éthyle et d'anhydride succinique :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^4H^4\cancel{O}^2\\(\cancel{C}^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 + \left.\begin{matrix}\cancel{C}^7H^5\cancel{O}\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\cancel{C}^7H^5\cancel{O}\\(\cancel{C}^2H^5)\end{matrix}\right\}\cancel{O} + (\cancel{C}^4H^4\cancel{O}^2)''\cancel{O}.$$

L'anhydride succinique fond à 119°,6; il est très-peu soluble dans l'éther froid ou bouillant; on peut le faire cristalliser dans l'alcool absolu bouillant sans qu'il paraisse se produire de succinate d'éthyle; il s'en dépose rapidement en longues aiguilles.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 106.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 254.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide cinnamique,
par **M. Th. SWARTS** (1).

Le styrol est à l'acide cinnamique ce que la benzine est à l'acide benzoïque. On pouvait donc espérer que le styrol bromé se convertirait en acide cinnamique sous l'influence de l'acide carbonique et du sodium, dans les mêmes circonstances où la benzine bromée se convertit en acide benzoïque, conformément à la belle synthèse de M. Kekulé.

L'expérience a réalisé cette prévision. Seulement il se forme, indépendamment de l'acide cinnamique, de l'acide hydrocinnamique (homotoluique), ce qui ne doit point surprendre si l'on considère la facilité avec laquelle l'acide cinnamique se convertit en acide hydrocinnamique sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Pour réaliser cette synthèse, on mélange le styrol monobromé (préparé par l'action du brome sur le styrol) avec de l'éther, on ajoute du sodium au liquide et on y dirige un courant de gaz carbonique. Par l'évaporation de l'éther on obtient une masse brune friable, dont on sépare le sodium non attaqué, et qu'on dissout ensuite dans l'eau. La solution, décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique, dépose par le refroidissement des cristaux d'acide cinnamique, en même temps qu'il se sépare des gouttes huileuses qui se prennent au bout de quelque temps en une masse cristalline d'acide hydrocinnamique.

Recherches sur le sucre et sur les corps analogues au sucre,
par **M. L. CARIUS** (2).

CORPS SACCHAROÏDE DÉRIVÉ DE LA BENZINE.

Dans une communication antérieure (3), l'auteur a mentionné un corps formé par l'addition de trois molécules d'acide hypochloreux à une molécule de benzine. Ce corps est la trichlorhydrine d'une substance analogue à la glucose et que M. Carius nomme *phénose*.

Trichlorhydrine de la phénose

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^6)^{v2}\\ H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\ Cl^3\end{matrix}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 229. [Nouv. sér., t. LXI.] Février 1866.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 323 [Nouv. sér., t. LX.] Décembre 1865.

(3) Voir dans ce *Bulletin*, t. V, p. 218 (1866).

Pour préparer cette combinaison on emploie, pour 26 grammes de benzine, 216 grammes d'oxyde mercurique.

On délaye l'oxyde dans un litre d'eau et on l'introduit dans des flacons remplis de chlore. La solution d'acide hypochloreux est refroidie à zéro. On l'agite avec de la benzine jusqu'à ce que son odeur disparaisse, ce qui arrive ordinairement au bout de deux jours.

La solution aqueuse, qui renferme la chlorhydrine formée, est ensuite décomposée par l'hydrogène sulfuré, saturée de sel marin et agitée avec de l'éther. La solution éthérée abandonne la trichlorhydrine sous la forme d'un liquide incolore, épais. Abandonné à une basse température, à l'abri du contact de l'air, ce liquide laisse déposer des cristaux qui constituent la trichlorhydrine pure. Ce sont des lames incolores, assez grandes mais très-minces, fusibles à + 10°. Exposées à l'air, elles en attirent l'humidité et se convertissent peu à peu en un produit brun. Chauffée, cette substance se volatilise, mais se décompose déjà en partie au-dessous de 100°. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Sous l'influence des alcalis la trichlorhydrine de la phénose perd facilement tout son chlore. Dans cette réaction il se forme deux corps, indépendamment du chlorure alcalin, savoir : un acide particulier qui sera décrit dans le Mémoire suivant sous le nom d'*acide benzénique*, et de la phénose. Le premier est presque l'unique produit de la réaction lorsque celle-ci est énergique. Le mode de formation de la phénose est exprimé par l'équation suivante :

$$\begin{matrix} C^2H^6 & O^2 \\ H^3 & Cl^3 \end{matrix} + 3KHO = \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6 + 3KCl.$$

Traitée par l'acide azotique, la trichlorhydrine phénosique s'oxyde en donnant de l'acide oxalique.

$$\textit{Phénose} \quad \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6.$$

La préparation de ce corps est très-difficile. Sous l'influence de la potasse la trichlorhydrine donne principalement de l'acide benzénique. Il en est de même lorsqu'on la chauffe avec de l'hydrate de baryte. Le meilleur procédé de saponification de la trichlorhydrine consiste à la traiter par le carbonate de potasse. On opère comme il suit : on dissout la trichlorhydrine (1 molécule) dans l'alcool, on ajoute beaucoup d'eau, de manière à former une solution renfermant 1 p. 100 de trichlorhydrine. On y ajoute environ 3 molécules de carbonate de soude, et on chauffe au bain-marie pendant 6 à 8 heures la liqueur, qui brunit

bientôt. On la neutralise ensuite par l'acide chlorhydrique et, après l'avoir agitée avec de l'éther, on l'évapore presque à siccité au bain-marie. On reprend le résidu par l'alcool et, après avoir chassé l'alcool, on dissout le nouveau résidu dans l'alcool absolu.

La liqueur filtrée renferme la phénose et du sel marin. Par l'évaporation lente, elle dépose, indépendamment du sel marin, des cristaux tabulaires qui paraissent être une combinaison de phénose et de chlorure de sodium. Pour isoler la phénose, on acidule la solution alcoolique avec de l'acide acétique et on la précipite par l'acétate de plomb. On filtre et on ajoute de l'ammoniaque et de l'acétate de plomb à la liqueur filtrée. Le second précipité renferme la phénose en combinaison avec l'oxyde de plomb. On délaye cette combinaison dans l'eau, et on la décompose par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée, débarrassée de chlore par le carbonate d'argent qu'on ajoute avec précaution, et décolorée au besoin par le charbon animal lavé, dépose la phénose par l'évaporation dans le vide. C'est une masse solide, amorphe, faiblement colorée, déliquescente. Elle possède une saveur sucrée, comme la glucose, mais avec un arrière-goût âcre. Chauffée, la phénose brunit et se décompose un peu au-dessus de 100°, en répandant une odeur de caramel. A la distillation sèche, elle donne un liquide renfermant de l'acide acétique.

Chauffée en présence d'acides étendus ou de liqueurs alcalines, elle brunit rapidement en formant des produits ulmiques. Les alcalis donnent naissance à un acide qui paraît correspondre à l'acide glycique.

Cet acide constitue une masse incolore amorphe. Il forme des sels solubles avec les alcalis et les terres alcalines, des précipités blancs floconneux avec les solutions d'acétate de plomb et d'azotate d'argent. Le sel de calcium renferme

$$\mathrm{C^6H^{11}CaO^6}.$$

La solution alcoolique de la phénose donne avec la potasse alcoolique un précipité visqueux qui constitue une combinaison potassique. Lavé rapidement à l'alcool et dissous dans l'eau, il donne avec l'acétate de plomb un précipité qui renferme

$$\mathrm{C^6H^6Pb^3O^6}.$$

Cette composition prouve que la phénose renferme 6 atomes d'hydrogène (1) remplaçables par des métaux.

La phénose se dissout dans l'acide sulfurique, sans coloration, et

(1) Elle renferme six restes d'hydroxyle HO, probablement annexés à chacun

en donnant un acide sulfoconjugué qui forme un sel de baryum soluble.

La phénose s'oxyde facilement sous l'influence de l'acide azotique en formant de l'*acide oxalique*. Elle empêche, comme la glucose, la précipitation de l'oxyde cuivrique. La liqueur bleue se réduit lentement à froid, rapidement à chaud, en formant de l'oxyde cuivreux. Lorsqu'on ajoute à une solution de phénose du sulfate de cuivre et de l'acétate de soude, cette solution est réduite à une douce chaleur avec formation d'oxyde cuivreux.

La phénose n'est pas susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique. On n'a pas réussi non plus à la convertir soit en acide lactique, soit en acide butyrique.

Les faits qui viennent d'être indiqués ne laissent aucun doute sur la nature chimique de la phénose caractérisée comme alcool hexatomique. Ce corps, qui dérive de la benzine, point de départ des combinaisons aromatiques, possède la composition et les caractères des « combinaisons grasses », c'est-à-dire saturées, et offre le premier exemple d'un passage effectué de la première série à la seconde (1). On a constaté, du reste, que la phénose ou sa trichlorhydrine donne de l'iodhydrate de caprolène (hexylène) lorsqu'on réduit ces combinaisons par l'acide iodhydrique.

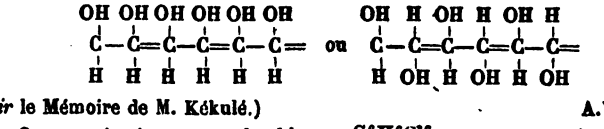
On obtient de l'hexylène lorsqu'on chauffe la trichlorhydrine à 150° avec une solution pas trop concentrée d'acide iodhydrique en présence d'une petite quantité de phosphore (2).

Sur un nouvel homologue de l'acide benzoïque, par M. L. CARIUS (3).

L'acide $\overline{C}^6H^4\overline{O}^2$, l'homologue inférieur de l'acide benzoïque se forme par l'action énergique des alcalis sur la trichlorhydrine phénosique

$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^6H^6\\ H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overline{O}^3\\ Cl^3\end{matrix} + 3\ KH\overline{O} = 3\ KCl + 4\ H^2\overline{O} + \overline{C}^6H^4\overline{O}^2.$$

des atomes de carbone du noyau C^6H^6; la constitution serait exprimée par la formule suivante :



(*Voir* le Mémoire de M. Kékulé.) A.W.

(1) On connaissait pourtant le chlorure $\overline{C}^6H^6Cl^6$. A. W.

(2) Voyez dans ce Bulletin, t. v, p. 218 (1866).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 336. [Nouv. sér., t. LX.]

Pour en préparer de grandes quantités, on dissout 1 molécule de trichlorhydrine dans l'alcool et on ajoute une solution saturée à chaud d'hydrate de baryum (6 molécules de $HBa\Theta$); on chauffe pendant quelques heures au bain-marie, on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique et l'on concentre. L'acide chlorhydrique ajouté à la solution concentrée en précipite la presque totalité du nouvel acide. L'éther en extrait encore une petite quantité de la liqueur filtrée. Les deux portions ont besoin d'être purifiées par cristallisation dans l'eau chaude.

L'acide benzénique se dépose de sa solution aqueuse en lamelles très-minces, incolores, nacrées. L'acide sublimé offre le même aspect. Les lamelles sont rhomboïdales obliques.

L'acide possède une odeur faible rappelant celle de l'huile de Gaultheria. Il fond au-dessus de 110° et distille à environ 235°. Il se sublime vers 110° et passe à la distillation avec l'eau comme l'acide benzoïque. Lorsqu'on chauffe l'acide avec une petite quantité d'eau, la partie qui n'est pas dissoute fond difficilement, et lorsqu'on laisse refroidir la liqueur sans l'agiter, elle dépose l'acide sous forme de gouttelettes laiteuses, comme l'acide benzoïque.

MM. Froehde et Warren de la Rue et M. Müller paraissent avoir obtenu cet acide à l'état impur.

La solution aqueuse possède une réaction très-acide. Ses sels présentent une grande analogie avec ceux de l'acide benzoïque. Lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique, on obtient un éther.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide benzénique en un chlorure, lequel, traité par l'eau, régénère l'acide benzénique.

Cet acide est très-stable sous l'influence des agents d'oxydation. L'acide azotique le convertit à la longue en un acide nitrogéné cristallisable en aiguilles jaunes.

Lorsqu'on chauffe le benzénate de baryum vers 300°, l'acide benzénique se décompose comme l'acide benzoïque, dans les mêmes conditions. Il se dégage un carbure d'hydrogène très-volatil, qui paraît être l'homologue inférieur de la benzine. Il bout à environ 60°; il ne se solidifie pas à — 15°. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^5H^4.$$

Il se dissout dans l'acide sulfurique fumant et donne un acide qui forme un sel de baryte soluble. Lorsqu'on l'introduit dans l'acide azotique concentré et froid et qu'on ajoute de l'eau à la liqueur,

il se précipite un liquide jaune qui possède l'odeur de la nitrobenzine.

D'après ces propriétés, on ne peut douter que cet hydrocarbure ne représente l'homologue inférieur de la benzine. On peut le nommer *pentène* (pentèl) (1). Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^6H^4O^2 = CO^2 + C^5H^4.$$

Sur l'alcool naphténique, nouvel alcool tétratomique,
par M. R. REUMOF (2).

En traitant la naphtaline par l'acide hypochloreux, selon la méthode de M. Carius, l'auteur a obtenu une chlorhydrine dont il représente la composition par la formule

$$C^{10}H^{10}Cl^2O^2 \text{ (3)};$$

on a l'équation :

$$C^{10}H^8 + 2\,HClO = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{8}\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix}.$$

Cette chlorhydrine, qu'on extrait, à l'aide de l'éther, de la liqueur aqueuse qui la renferme, cristallise en prismes jaunâtres; elle fond à une douce chaleur et se décompose à une température plus élevée. Exposée à l'air, elle brunit. On la saponifie en la chauffant avec de la potasse dont on neutralise l'excès par l'acide chlorhydrique après avoir étendu d'eau. On agite ensuite la liqueur avec de l'éther qui enlève l'alcool tétratomique.

A l'état de pureté, celui-ci cristallise en prismes très-nets; il fond à une douce chaleur et se distille point sans altération. Il est presque insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{12}O^4 = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{8}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4.$$

(1) On peut exprimer la constitution du pentène et de l'acide benzénique par des formules du genre des suivantes :

H H H H C—C—C—C—C— Pentène.	H H H CH^3 C—C—C—C—C— Méthyl-pentène (isomère de la benzine).	H H CO^2H H C—C—C—C—C— Acide benzénique.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 342. [Nouv. sér., t. LX.] Décembre 1865.

(3) Dans l'analyse que l'auteur donne de ce composé, on constate, selon l'observation de M. Grimaux, une erreur de 4 p. % dans le dosage du chlore. L'auteur a trouvé 34,52 p. % de chlore. Il a calculé, pour le chiffre théorique, 34,72 p. % de chlore, tandis que ce chiffre est en réalité 30,47 p. %. A. W.

L'auteur a analysé un composé plombique de la composition

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{8}\\Pb^{4}\end{matrix}\right\}O^{4}.$$

L'alcool naphténique forme avec l'acide sulfurique un acide

$$\left.\begin{matrix}(SO^{2})^{2}\\C^{10}H^{8}\\H^{4}\end{matrix}\right\}O^{6}.$$

L'acide azotique le convertit en un acide que l'auteur nomme *naphtoxalique* et qui renferme

$$C^{10}H^{8}O^{6} = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{4}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}.$$

Cet acide cristallise en prismes assez solubles dans l'eau et dans l'alcool; il est très-stable. Au-dessus de 100°, il se sublime en beau prismes rhomboïdaux obliques. Son sel d'argent renferme

$$C^{10}H^{6}Ag^{2}O^{6}.$$

L'alcool naphténique est réduit, au-dessus de 100°, par une solution concentrée d'acide iodhydrique. Il se forme de la naphtaline et un carbure d'hydrogène liquide qui paraît être le corps

$$C^{10}H^{14}.$$

Synthèse d'acides tribasiques, par M. Maxwell SIMPSON (1).

L'auteur a fait connaître, dans un travail antérieur (2), un acide dérivé du tricyanure d'allyle par l'action de la potasse; cet acide, qui a pour composition

$$C^{6}H^{8}O^{6} = 3\left(\left.\begin{matrix}C^{3}H^{5}\\CO\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6}\right.$$

a été nommé par M. Kekulé *acide carballylique;* l'auteur préfère le nommer *acide tricarballylique*.

Dans le présent travail, il complète l'étude de ce corps par l'examen de quelques-unes de ses combinaisons.

Le *tricarballylate d'éthyle* $C^{6}H^{5}(C^{2}H^{5})^{3}O^{6}$ s'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide tricarballylique. C'est un liquide un peu soluble dans l'eau, bouillant de 295° à 305°.

Le *tricarballylate d'amyle* $C^{6}H^{5}(C^{5}H^{11})^{3}O^{6}$ s'obtient de la même ma-

(1) *Proceedings of the royal Society*, t. XIV, p. 77. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 272.

(2) Voy. *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 508 (1862).

nière; c'est un liquide oléagineux, plus dense que l'eau et bouillant à une température qui ne peut plus être indiquée par le thermomètre à mercure.

Glycéro-tricarballylate de baryte. — Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 200°, dans un tube scellé, 1 partie d'acide tricarballylique et 2 parties de glycérine pure, qu'on reprend le résidu par de l'eau de baryte, qu'on évapore à siccité et qu'on traite ce résidu par l'alcool pour éliminer la glycérine, on obtient une poudre d'un jaune rougeâtre à laquelle l'auteur assigne la formule :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5\mathrm{O}^3)''\\(\mathrm{C}^3\mathrm{H}^{72}\mathrm{O}^2)'\\\mathrm{Ba}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^3.$$

Les *tricarballylates de soude* sont très-solubles et cristallisent difficilement; celui qui cristallise le mieux est le tricarballylate disodique

$$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^6\mathrm{Na}^2\mathrm{O}^6 + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

Le *tricarballylate de chaux* $\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5\mathrm{Ca}^3\mathrm{O}^6 + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O}$ est une poudre amorphe, blanche, peu soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* $\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5\mathrm{Cu}^3\mathrm{O}^6$ est une poudre d'un vert bleuâtre, et le *sel de plomb* une poudre blanche.

On les obtient par double décomposition; ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les acides faibles.

L'acide tricarballylique est à l'acide citrique ce que l'acide succinique est à l'acide malique :

$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^8\mathrm{O}^6$ Acide tricarballylique.	$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^8\mathrm{O}^7$ Acide citrique.
$\mathrm{C}^4\mathrm{H}^6\mathrm{O}^4$ Acide succinique.	$\mathrm{C}^4\mathrm{H}^6\mathrm{O}^5$ Acide malique.

mais l'auteur n'a pu réussir encore à transformer l'acide tricarballylique en acide citrique.

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques dans lesquelles de l'hydrogène est remplacé par de l'azote, par M. P. GRIESS (1).

— Quatrième partie (2) —

L'auteur a montré dans ses premiers mémoires qu'en faisant agir l'acide azoteux sur les composés amidés, on produit de nouveaux corps

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 39. Janvier 1866.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 271 et 359 (1861), et t. IV, p. 281 (1862).—Voyez, en outre, même recueil, t. I, p. 337 (1859), et t. II, p. 91 (1860).

dans lesquels 3 atomes d'azote se substituent à 1 atome d'hydrogène. Dans les uns, la substitution se fait par 1 molécule, dans les autres, par 2 molécules de la combinaisons amidée. En général, ces derniers prennent naissance dans les solutions neutres, et les premiers dans des liqueurs acides. Les deux réactions suivantes en sont des exemples :

$$\underset{\text{Acide picramique.}}{C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^3)''O} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} = \underset{\text{Diazo-dinitrophénol.}}{C^6H^2(AzO)^2(Az^2)''O} + 2H^2O,$$

$$\underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^7Az} + AzHO^2 = \underset{\text{Diazo-amidobenzine.}}{C^{12}H^{11}Az^3} + 2H^2O \text{ (1).}$$

Parmi ces corps, il en est que l'auteur n'a encore fait connaître que d'une manière sommaire ; tels sont la *diazobenzine*, la *diazonaphtaline*, etc. Le présent mémoire porte sur l'étude complète de la diazobenzine. Ce composé présente cela de remarquable qu'à l'état libre il est très-altérable, tandis que ses combinaisons sont relativement stables.

Azotate de diazobenzine $C^6H^4Az^2,AzHO^3$. — Ce corps se produit par l'action de l'acide azoteux sur une solution aqueuse d'azotate d'aniline. On fait passer les vapeurs nitreuses sur ce sel en bouillie aqueuse maintenue au-dessous de 30°. Pour isoler la substance formée, on ajoute de l'alcool au produit aqueux, puis de l'éther ; l'addition de ce dernier sépare l'azotate de diazobenzine en longues aiguilles blanches, qu'on lave à l'éther. Sa formation a lieu en vertu de l'équation :

$$\underset{\text{Azotate d'aniline.}}{C^6H^7Az,AzHO^3} + AzHO^2 = \underset{\text{Azotate de diazobenzine.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3} + 2H^2O.$$

Il se forme encore par l'action de l'acide azoteux sur la diazo-amidobenzine en solution éthérée ; le produit se sépare à l'état cristallin, à mesure qu'il se forme. Comme la diazo-amidobenzine se forme elle-même par l'action de l'acide azoteux sur l'aniline, il était à prévoir que par une action prolongée de ces deux corps il se produirait de même de l'azotate de diazobenzine ; seulement, dans ce dernier cas, il faut admettre que l'acide azotique qui accompagne l'acide azoteux, ou qui peut se former, intervient dans la réaction.

La préparation de ce corps exige certaines précautions ; ainsi, si la température s'élève au-dessus de 30° environ, il se produit un dégagement tumultueux d'azote. C'est un composé très-explosif, qui ne doit être manié qu'avec de grandes précautions, car les explosions, qu'il occasionne sont d'une extrême violence et comparables à celles

(1) C = 12 ; O = 16 ; Az = 14 ; H = 1.

du fulminate de mercure et de l'iodure d'azote; elles sont provoquées par le frottement ou la percussion aussi bien que par la chaleur. L'auteur recommande notamment, si l'on veut retrouver l'éther employé dans la préparation, de l'agiter d'abord avec de l'eau pour dissoudre les dernières traces du produit, car celui-ci causerait inévitablement, à la distillation, une explosion très-dangereuse.

L'azotate de diazobenzine est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et très-peu dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Conservé au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, il ne s'altère pas, mais à l'air libre, il se transforme en une substance amorphe, brune, soluble dans les alcalis. Sa solution aqueuse se décompose par l'ébullition, en donnant de l'acide phénique, de l'azote et de l'acide azotique. Cette réaction a servi à établir sa composition :

$$\underset{\text{Azotate de diazobenzine.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide phénique.}}{C^6H^6O} + Az^2 + AzHO^3.$$

Sulfate de diazobenzine $C^6H^4Az^2,SH^2O^4$. — Ce composé s'obtient en faisant passer de l'acide azoteux dans une bouillie aqueuse de sulfate d'aniline; ou, plus facilement, en traitant par l'acide sulfurique étendu la solution aqueuse d'azotate de diazobenzine brute, en empêchant que le liquide ne s'échauffe. On ajoute ensuite de l'alcool et de l'éther; le sulfate se dépose à l'état de sirop aqueux que l'on sépare du liquide surnageant, et qu'on traite de nouveau par l'alcool et l'éther ou qu'on évapore dans le vide sec; on obtient ainsi des prismes blancs très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool même faible, et presque insolubles dans l'éther. Chauffés à 100°, ils se décomposent brusquement; exposés à l'air, ils en attirent l'humidité en se décomposant. Leur solution aqueuse se décompose par l'ébullition.

Bromhydrate de diazobenzine $C^6H^4Az^2,HBr$. — Ce sel s'obtient en ajoutant une solution éthérée de brome à une solution éthérée de diazo-amidobenzine; il se sépare immédiatement en cristaux blancs nacrés, qu'on lave à l'éther le plus rapidement possible, car l'humidité les décompose. Ce composé est presque aussi explosif que l'azotate. Sa solution, comme celle des sels précédents, a une réaction acide. Sa formation a lieu d'après l'équation :

$$\underset{\text{Diazo-amido-benzine.}}{C^{12}H^{11}Az^3} + 6Br = \underset{\text{Bromhydrate.}}{C^6H^4Az^2,HBr} + \underset{\text{Tribromaniline.}}{C^6H^4Br^3Az} + 2HBr.$$

La tribromaniline formée reste en dissolution dans l'éther. On obtiendrait probablement de même le chlorhydrate de diazobenzine.

Bromhydrate de dibromo-diazobenzine $C^6H^4Az^2,HBr,Br^2$. — Lorsqu'on ajoute de l'acide bromhydrique contenant du brome libre à une solution aqueuse d'azotate de diazobenzine, il se sépare des cristaux d'acide tribromophénique, et si l'on ajoute un excès de solution bromée à la liqueur séparée rapidement de ces cristaux, il se dépose un produit oléagineux dense, rouge-brun qui, séparé de l'eau et lavé à l'éther, se prend en cristaux qui ont la composition indiquée. Ce corps est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Un lavage prolongé à l'éther lui enlève 2 atomes de brome; au contact de l'eau il se décompose rapidement. L'acide sulfureux le transforme en sulfate de diazobenzine. La constitution de ce composé, que l'auteur nomme un *perbromure*, pourrait être comparée à celle du periodure de tétréthylammonium.

On obtient un *chloroplatinate* $C^6H^4Az^2,HCl,PtCl^2$ en ajoutant à de l'azotate de diazobenzine une solution chlorhydrique de bichlorure de platine; le chlorure double se sépare en beaux prismes jaunes peu solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils brunissent à la longue et se décomposent.

Il se forme de même un *chloraurate*

$$C^6H^4Az^2,HCl,AuCl^3$$

à l'état de précipité cristallin jaune clair, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui le dépose par le refroidissement en lamelles brillantes d'un jaune d'or. Une ébullition prolongée avec l'alcool le décompose.

La diazobenzine et ses analogues forment non-seulement des sels avec les acides, mais ils s'unissent aussi aux hydrates métalliques et aux métaux eux-mêmes; ainsi le précipité qui se forme lorsqu'on ajoute de la diazo-amidobenzine à de l'azotate d'argent n'est pas une combinaison d'azotate d'argent avec la diazo-amidobenzine, comme l'auteur l'avait pensé d'abord, mais d'après ses dernières expériences, c'est de la diazo-amidobenzine dont l'hydrogène a été remplacé par de l'argent,

$$C^{12}H^{10}AgAz^3.$$

Les combinaisons métalliques de la diazobenzine présentent l'instabilité des dérivés acides, mais à un degré moindre. Celles qui sont solubles cristallisent en général; d'autres forment des précipités amorphes.

Diazobenzine et hydrate de potassium $C^6H^4Az^2KHO$. — Ce corps s'obtient en ajoutant peu à peu et en excès une solution *très-concentrée* de potasse

à une solution aqueuse saturée à froid d'azotate de diazobenzine; il se sépare un liquide jaune à odeur aromatique, qui, convenablement concentré, se concrète en une masse cristalline qui renferme, outre le corps en question, de l'azotate de potasse et une substance amorphe rouge. On exprime cette masse entre deux plaques poreuses, on reprend par l'alcool absolu et on fait cristalliser la combinaison potassique; enfin on lave à l'éther, qui enlève le corps amorphe rouge. On peut aussi précipiter la solution alcoolique par l'éther et faire cristalliser. On obtient ainsi des lamelles nacrées d'une réaction très-alcaline, attirant rapidement l'acide carbonique. Leur solution, peu colorée d'abord, jaunit peu à peu en déposant un corps d'un rouge brun. Une température de 130° décompose brusquement les cristaux.

Diazobenzine et hydrate d'argent $C^6H^4Az^2,AgHO$. — S'obtient en traitant la solution précédente par un sel d'argent : il se forme un précipité d'un blanc-grisâtre insoluble dans les liqueurs neutres, soluble dans l'acide azotique. Cette combinaison est plus stable que les autres. A une température élevée, elle détone violemment.

Combinaison mercurique $C^6H^4Az^2,HgHO$. — S'obtient comme la précédente et lui ressemble.

Les *combinaisons barytique* et *calcique* sont cristallines et un peu solubles dans l'eau ; les *combinaisons zincique* et *plombique* sont blanches, insolubles et amorphes. Tous ces composés deviennent rapidement rouges.

Les sels de magnésie ne donnent pas de précipité avec la combinaison potassique même très-concentrée; les sels de fer donnent un précipité jaune, et les sels de cuivre un précipité d'abord noir, qui devient aussitôt vert.

Diazobenzine $C^6H^4Az^2$. — Ce composé se sépare de sa combinaison potassique, par l'addition d'acide acétique, à l'état d'une huile épaisse, jaune, très-instable ; il s'en dégage bientôt de l'azote et il reste une substance poisseuse d'un brun rouge. L'éther dissout la diazobenzine en la décomposant; il se dégage de l'azote et la solution éthérée devient rouge.

Combinaisons de la diazobenzine avec les bases organiques. — La diazoamidobenzine, qu'on obtient par l'action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'aniline, peut être envisagée comme une combinaison d'aniline et de diazobenzine,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^6H^7Az \end{matrix}\right\};$$

ce corps s'obtient, en effet, directement par l'action de l'aniline sur l'azotate de diazobenzine :

$$\underset{\text{Azotate de diazobenzine.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3} + \underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^7Az} = \underset{\text{Diazo-amido-benzine.}}{C^{12}H^{11}Az^3} + \underset{\text{Azotate d'aniline.}}{C^6H^7Az,AzHO^3}.$$

L'azotate de diazobenzine se comporte d'une manière analogue avec les autres bases organiques : la bromaniline donne de belles lamelles ou des aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, de diazo-amidobromobenzine

$$C^{12}H^{10}BrAz^3 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^6H^6BrAz \end{matrix}\right\}.$$

Ce composé forme un chloroplatinate

$$C^{12}H^{10}BrAz^3,HCl,PtCl^2$$

insoluble, en cristaux aciculaires jaunes.

Diazobenzine-amidotoluène

$$C^{13}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^7H^9Az \end{matrix}\right\}.$$

— Lamelles brillantes jaunes obtenues par l'action de la toluidine sur l'azotate de diamidobenzine.

Azotate de diazobenzine-amidonaphtaline

$$C^{16}H^{14}Az^4O^3 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^{10}H^9Az \end{matrix}\right\}AzHO^3.$$

— Ce corps s'obtient en ajoutant une solution alcoolique de naphtaline à une solution aqueuse d'azotate de diazobenzine ; il forme ainsi un précipité cristallin, violet. Par des cristallisations dans l'alcool, on l'obtient en beaux prismes, d'un rouge rubis par transparence et verts par réflexion, presque insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant. Décomposé par la potasse, ce sel donne la *diazobenzine-amidonaphtaline*

$$C^{16}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^{10}H^9Az \end{matrix}\right\}$$

cristallisant en prismes brillants, d'un rouge rubis, solubles dans l'alcool et l'éther ; les acides les colorent en violet. Le bichlorure de platine donne dans ces solutions un précipité cristallin d'un bleu indigo, et l'azotate d'argent un précipité jaune formé de petites aiguilles.

On obtient toutes ces combinaisons en faisant réagir le sel d'une base sur la combinaison potassique de la diazobenzine

$$\underset{\text{Combinaison potassique.}}{C^6H^4Az^2,HKO} + \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^6H^7Az,HCl} = \underset{\text{Diazo-amido-benzine.}}{C^{12}H^{11}Az^3} + KCl + H^2O.$$

Combinaisons de la diazobenzine avec les acides amidés. — Ces combinaisons ne se comportent pas comme des sels de diazobenzine; elles donnent des chloroplatinates et forment des sels avec les bases.

Diazobenzine et acide amidobenzoïque

$$C^{13}H^{11}Az^3O^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^7H^5(H^2Az)O^2 \end{matrix}\right\}.$$

— Ce composé s'obtient à l'état de précipité cristallin lorsqu'on mélange des solutions aqueuses d'azotate de diazobenzine et d'acide amidobenzoïque; on le purifie par une cristallisation dans l'éther. Les acides minéraux étendus ne décomposent ce corps qu'à l'aide de la chaleur; la potasse le dissout avec une coloration jaune. Ses solutions donnent avec les solutions métalliques des précipités insolubles; quelques-uns sont cristallins. En ajoutant du chlorure de platine à la solution éthérée, on obtient un *chloroplatinate* cristallin

$$C^{13}H^{11}Az^3O^2,2HCl,2PtCl^2.$$

L'auteur se propose de revenir dans un autre mémoire sur cette combinaison et sur ses analogues. Il mentionne encore l'*éther* de cette combinaison :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^7H^4(C^2H^5)(AzH^2)O^2 \end{matrix}\right\},$$

qui s'obtient directement à l'aide de l'éther amidobenzoïque : ce sont des lamelles ou des aiguilles d'un jaune clair, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il donne un *chloroplatinate*

$$C^{16}H^{15}Az^3O^2,2HCl,2PtCl^2.$$

Combinaisons imidées de la diazobenzine. — L'auteur désigne sous ce nom des composés qui prennent naissance par l'action de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées sur le perbromure de diazobenzine

$$C^6H^4Az^2,HBr,Br^2.$$

Ils sont liquides, peuvent être distillés et possèdent une odeur qui rappelle celle des alcaloïdes volatils; mais ils ne se combinent ni aux acides ni aux bases.

Diazobenzolimide

$$C^6H^5Az^3 = \left.\begin{matrix} (C^6H^4Az^2)'' \\ H \end{matrix}\right\}Az.$$

— Ce corps se forme par l'action de l'ammoniaque sur le perbromure de diazobenzine; il se sépare à l'état d'une huile dense, brune. Distillé avec de l'eau, il est pur et d'une couleur jaune pâle, car la substance

qui le colorait reste comme résidu. Sa formation a lieu suivant l'équation. :

$$\underset{\text{Perbromure.}}{C^6H^4Az^2,HBr,Br^2} + 4AzH^3 = \underset{\text{Diazo-benzolimide.}}{C^6H^5Az^3} + 3AzH^4Br.$$

Si l'on veut distiller la diazobenzolimide sans eau, elle fait explosion ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. L'acide chlorhydrique et la potasse sont sans action sur elle ; l'acide sulfurique et l'acide azotique concentrés la décomposent.

L'*éthyldiazobenzolimide*

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4Az^2)'' \\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$$

ressemble au composé précédent et s'obtient de même, en remplaçant l'ammoniaque par l'éthylamine.

Décomposition des combinaisons de la diazobenzine. — Les sels de diazobenzine : azotate, sulfate, bromhydrate, soumis à l'ébullition avec l'eau, se décomposent en acide, azote et acide phénique :

$$C^6H^4Az^2,SH^2O^4 + H^2O = C^6H^6O + SH^2O^4 + Az^2.$$

Ces combinaisons métalliques se comportant différemment, à moins qu'on ne mette en présence un acide qui puisse s'emparer de l'hydrate métallique. Ce genre de décomposition sera étudié plus loin.

Action de l'alcool sur les sels de diazobenzine. — La solution alcoolique de ces sels, distillée au bain-marie, laisse un acide cristallisable qui est l'acide dinitrophénique ; si l'on interrompt la distillation avant qu'elle ne soit terminée, le résidu renferme de l'acide nitrophénique et de l'acide azotique ; à la distillation, il passe de la benzine. Le sulfate de diazobenzine se décompose par l'alcool en donnant de la benzine, de l'aldéhyde, de l'acide sulfurique et de l'azote.

Action de l'acide azotique sur l'azotate de diazobenzine. — Cette action, à chaud, donne lieu, suivant le degré de concentration de l'acide, à de l'acide phénique trinitré, binitré ou mononitré.

Action de SH^2O^4 sur le sulfate de diazobenzine. — Au bain-marie, il se dégage de l'azote et il reste un liquide brun renfermant de l'acide sulfurique, et un autre acide dont le sel de baryte est cristallisable en prismes incolores, volumineux, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et l'éther. Ce sel a pour composition

$$C^6H^6BaZS^2O^8;$$

il renferme 3 1/2 molécules d'eau qu'il perd à 130°. C'est le sel d'un acide que l'auteur nomme *acide phénylène-disulfurique* $C^6H^6S^2O^8$ et qui

renferme le radical phénylène (C^6H^4). Il se forme d'après l'équation :

$$\underset{\text{Sulfate diazobenzine.}}{C^6H^4Az^2,SH^2O^4} + SH^2O^4 = \underset{\text{Acide phénylène-disulfurique.}}{C^6H^4,S^2H^4O^8} + Az^2.$$

On l'obtient à l'état de liberté en décomposant le sel de baryte par l'acide sulfurique, concentrant au bain-marie à consistance sirupeuse et achevant l'évaporation dans le vide sec. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et déliquescent. Cet acide forme encore un autre sel de baryte

$$C^6H^4S^2HBa^2O^8$$

cristallisable en prismes ou en tables carrées, beaucoup plus soluble que le sel barytique précédent ; ses cristaux sont transparents, mais ils deviennent opaques à l'air et perdent de l'eau de cristallisation. Il existe probablement deux autres sels de baryte :

$$C^6H^4S^2H^3BaO^8 \quad \text{et} \quad C^6H^4S^2Ba^4O^8.$$

Il paraît exister cinq sels de plomb dont un basique,

$$C^6H^4S^2Pb^4O^8 + \overline{Pb^2O}.$$

Le *sel d'argent* présente cette particularité qu'il est tribasique et pourtant saturé, tandis que l'acide phénylène-disulfurique est tétrabasique. La composition du sel d'argent correspond à la formule

$$C^6H^4,S^2Ag^2O^7.$$

L'acide phénylène disulfurique peut donc, comme l'acide phosphorique, présenter plusieurs basicités. Ce sel d'argent, qui s'obtient en saturant l'acide par du carbonate d'argent, cristallise en mamelons solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Il est anhydre.

Action de H^2S *sur les combinaisons de la diazobenzine.* — Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de sulfate de diazobenzine et de sulfure de potassium, il se sépare une huile jaune, d'une odeur repoussante. Son étude n'a pas été faite ; mais ce composé n'est pas le mercaptan benzylique C^6H^6S (1), car il ne précipite pas les sels de plomb et d'argent. On obtient le même produit en chauffant dans un appareil distillatoire une solution de chloraurate de diazobenzine dans un courant d'hydrogène sulfuré ; il distille avec l'eau. Si l'on opère sur le chloraurate sec, il se produit une explosion, à moins qu'on n'opère sur de très-petites quantités à la fois. Dans ce cas, le produit de la

(1) Voir *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 114.

réaction est du sulfure d'or et de la diazobenzine. La combinaison argentique de la diazobenzide se comporte comme le chloraurate.

Action de l'acide iodhydrique sur le sulfate de diazobenzine. — Ces deux corps, en solution aqueuse, réagissent vivement; il y a effervescence et production d'un corps oléagineux brun que la potasse décolore. Ce produit a la composition de l'*iodobenzine* C^6H^5I; il bout vers 190° comme l'iodure de phényle obtenu par l'action de l'iodure de phosphore sur l'acide phénique.

Action de l'hydrogène sur la diazobenzolimide.—L'hydrogène naissant, en agissant sur la solution alcoolique de diazobenzolimide, produit de l'aniline et de l'ammoniaque

$$\underset{\text{Diazo-benzolimide.}}{C^6H^5Az^3} + 8H = \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + 2AzH^3.$$

Action de la potasse sur l'azotate de diazobenzine. — Par le mélange des solutions aqueuses de ces deux corps, il se produit, au bout de peu de temps, un dégagement gazeux et il se dépose un corps amorphe, d'un brun rouge, résineux à froid, si l'on a opéré à chaud. Ce produit est peu soluble dans l'alcool bouillant; l'éther et la benzine le dissolvent facilement et l'abandonnent à l'état résineux. Les alcalis ne l'attaquent pas. Sa composition répond à la formule $C^{24}H^{18}Az^2O$ et paraît dériver de 4 molécules de diazobenzide par fixation de 1 molécule d'eau. Il se dégage 6Az.

Si, au lieu de potasse aqueuse, on emploie de la potasse alcoolique, il se forme, en outre, de la benzine et du diphényle. L'action de la potasse alcoolique peut se représenter par les 3 équations :

1) $$\underset{\text{Diazobenzide.}}{C^6H^4Az^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + Az^2;$$

2) $$2(C^6H^4Az^2) + C^2H^6O = \underset{\text{Diphényle.}}{C^{12}H^{10}} + C^2H^4O + Az^4;$$

3) $$4(C^6H^4Az^2) + H^2O = \underset{\text{Corps brun.}}{C^{24}H^{18}Az^2O} + 3Az^2.$$

Action de l'ammoniaque sur l'azotate de diazobenzide. — Cette action paraît de prime abord être la même que celle de la potasse; seulement le corps rouge brun qui se forme est en partie soluble dans l'alcool et est de la diazo-amidobenzine; la partie insoluble est identique à celle que produit la potasse.

Si l'on opère avec des solutions très-concentrées, il se produit en outre un autre corps qui reste dans la liqueur ammoniacale et la co-

lore en jaune. Par l'évaporation de l'ammoniaque, il se dépose en cristaux qu'on peut laver à l'eau. Ce corps est éminemment explosible; il se dissout dans l'alcool et dans l'éther en produisant un dégagement de gaz. L'eau et les acides étendus ne l'attaquent ni ne le dissolvent; à l'ébullition, les acides le décomposent; les alcalis le dissolvent, mais sans s'y combiner et sans le décomposer. Les acides minéraux dédoublent ce corps en azote, aniline et acide phénique, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Nouveau corps.}}{C^{12}H^{13}Az^5O} = \underset{\text{Acide phénique.}}{C^6H^6O} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + Az^4 ;$$

c'est ainsi que sa composition a été déterminée, car sa faculté explosive ne permet pas d'en opérer la combustion.

L'alcool décompose ce corps en produisant de la diazobenzide, de l'eau et de l'azote.

Décomposition de l'azotate de diazobenzine par le carbonate de baryte.— L'azotate de diazobenzine en solution aqueuse se décompose lentement au contact du carbonate de baryte, avec dégagement de gaz, et en produisant une masse cristalline d'un rouge brun qui renferme un nouveau composé $C^{12}H^{10}Az^2O$ dérivant de 2 molécules de diazobenzine par fixation de H^2O et élimination de Az^2. Comme ce corps renferme les éléments du phénol et ceux de la diazobenzine,

$$C^6H^6O + C^6H^4Az^2,$$

l'auteur le nomme *phénol-diazobenzine*. Il cristallise dans l'alcool et l'éther en prismes ou en mamelons jaunes; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble à l'ébullition et se dépose alors en petits prismes rhomboïdaux très-nets, à reflets violets. Il fond à 148-154° et se décompose à une température plus élevée, sans explosion. La phénol-diazobenzine se dissout dans l'ammoniaque, mais sans s'y combiner. Cette solution donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge écarlate, amorphe, donnant de l'argent métallique par son ébullition avec l'alcool et détonant à 100° lorsqu'il est sec. La composition de ce précipité est $C^{12}H^9AgAz^2O$. On obtient de même un précipité plombique jaune.

La phénol-diazobenzine est isomère, mais non identique avec l'azoxybenzide de M. Zinin.

Indépendamment du phénol-diazobenzol, il se forme un autre corps insoluble dans l'alcool froid, cristallisable dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Ce corps a pour composition

$$C^{18}H^{14}Az^4O ;$$

il représente de la *phénol-bidiazobenzine*

$$C^6H^6O + 2C^6H^4Az^2.$$

On l'obtient directement par l'union de ces deux corps. Il fond à 131° et cristallise dans des formes très-variées; il est jaune ou rouge-brun. La phénol-diazobenzine donne avec la potasse une solution rouge, ainsi qu'avec les acides sulfurique et chlorhydrique, mais sans s'y combiner; l'ammoniaque ne la dissout presque pas. L'acide azotique la décompose à froid.

En traitant l'azotate de diazobenzine par le carbonate de potasse, ce dernier corps prend naissance en même temps qu'une substance brun-rouge, amorphe, $C^{24}H^{18}Az^2O$, qui se forme aussi par la décomposition spontanée de la diazobenzine.

Décomposition du chloroplatinate de diazobenzine. — En distillant ce corps, mélangé avec du carbonate de soude pour empêcher qu'il ne détone, il se produit un dégagement d'azote et de chlore, et il distille un liquide oléagineux qui est de la benzine chlorée; il reste du platine métallique. Le perbromure de diazobenzine ou son chloroplatinate éprouvent une décomposition semblable; il se forme dela bromobenzine C^6H^5Br. La même décomposition a lieu par une ébullition prolongée avec l'alcool.

En faisant agir l'acide azoteux sur l'azotate d'éthyle-aniline, l'auteur pensait obtenir un dérivé éthylé de la diazobenzine; mais, dans ce cas, il se forme encore de la diazobenzine, et l'éthyle de l'éthylaniline donne de l'alcool.

Des causes de la disparition et du retour de la couleur bleue au sein des solutés d'iodure d'amidon alternativement chauffés et refroidis, par M. MAGNE LAMBERG.

L'auteur attribue le phénomène de la disparition de la couleur bleue, produite par l'iode en présence de l'amidon, à une dissociation du composé bleu qui, stable à froid, se décomposerait à chaud. Cette théorie est appuyée sur les considérations suivantes : 1° Si on chauffe un soluté d'iodure d'amidon *juste assez* pour faire disparaître sa couleur bleue, le liquide prend *aussitôt la couleur jaune orangée des solutés aqueux d'iode*; 2° si on porte à l'ébullition un soluté filtré d'amidon, il se décolore et la couleur ne se produit pas malgré une addition considérable d'iode; 3° si on prépare quatre solutés inégalement concentrés, si, les ayant renfermés dans des tubes que l'on ferme ensuite hermétiquement, on place ces tubes dans l'eau portée graduellement

à l'ébullition, on voit que les solutés se décolorent successivement, le moins coloré se décolorant le premier.

Il semble, dit l'auteur, que la plus grande facilité de décoloration soit due au plus grand espace laissé à la séparation des substances en présence.

Comme fait analogue, l'auteur signale la décomposition à chaud du bicarbonate de soude qui se reconstitue à froid.

Ne pourrait-on pas admettre aussi bien que l'iodure d'amidon est décomposé à chaud, donnant naissance à de l'acide iodique et à de l'acide iodhydrique qui réagiraient à froid en régénérant l'iode?

L'explication de M. Lahens n'exclut en rien celle de M. Personne (1); elle complète le travail de ce chimiste en indiquant une cause de plus pour l'explication du phénomène. Bw.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches chimiques sur la végétation. Fonctions des feuilles, — Suite (2) —

par M. B. CORENWINDER (3).

1° Les feuilles des plantes fixent beaucoup plus de carbone pendant le jour qu'elles n'en perdent pendant la nuit.

2° En répétant les expériences d'Ingenhouse sur les feuilles des plantes aériennes, c'est-à-dire en exposant les feuilles au soleil dans des cloches pleines d'eau de source contenant du bicarbonate de chaux, ces organes se couvrent, surtout à la face inférieure, d'une poudre blanche ténue. Cette expérience (déjà faite par MM. Cloëz et Gratiolet) permet de déterminer les points où l'acide pénètre dans les organes.

3° Les feuilles étiolées, celles de la chicorée, par exemple, qu'on fait pousser dans une cave, exhalent de l'acide carbonique en l'absence de la lumière, surtout si la température est un peu élevée (4). Il en est de même pour les feuilles entièrement blanches de l'érable

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 454 (1866).

(2) Voyez les notes antérieures, *Répertoire de chimie pure*, t. I, p. 79 (1858-1859), et *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 145 (1865).

(3) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 340 (1866).

(4) M. Boussingault a déjà annoncé qu'une plante née dans l'obscurité doit émettre de l'acide carbonique tant que les matières contenues dans la graine fournissent du carbone.

panaché. Ainsi le phénomène de l'expiration nocturne se manifeste même chez des végétaux dépourvus de chlorophylle.

4° Dans leur première jeunesse, les bourgeons, les feuilles naissantes versent dans l'atmosphère, même au soleil, une certaine quantité d'acide carbonique. Ces organes commencent de bonne heure aussi à exhaler une proportion d'oxygène faible d'abord, mais qui s'accroît à mesure qu'ils se développent. Ces deux fonctions sont simultanées pendant une certaine période. Bientôt la dernière devient prédominante, et la première cesse de se manifester.

Les feuilles adultes et complétement développées n'expirent jamais d'acide carbonique en plein air; mais si on les maintient dans un appartement, loin des fenêtres ou dans un lieu fort ombragé, elles en dégagent plus ou moins pendant le jour, suivant la nature de la plante et l'affaiblissement de la lumière.

Recherches sur les gaz du mûrier et de la vigne, par MM. E. FAIVRE et V. DUPRÉ (1).

Pour obtenir ces gaz, les auteurs injectent de mercure les portions de racines ou de rameaux à examiner; les liqueurs et les gaz expulsés sont recueillis dans une éprouvette sur la cuve à mercure. Les gaz extraits sont analysés à l'aide du phosphore et de la potasse.

Mûrier. — Rameaux n'offrant pas encore de signes de végétation, fin de mars 1865.

Oxygène	21	p. %
—	20,8	»

L'acide carbonique n'a pas été dosé.

15 *mai.* — Végétation active, branches feuillées.

Acide carbonique	3,33	p. %
Oxygène	13,33	»

On a opéré sur 3 centimètres cubes de gaz.

16 *juin.* — Végétation très-active, pousses de l'année.

Acide carbonique	15,7	p. %
Oxygène	2,5	»

2 *juillet.* — Pousses de deux ans.

Acide carbonique	6,3	p. %
Oxygène	10,21	»

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 778 (1866).

7 *juillet*. — Racines.

Acide carbonique	14,6	p.
Oxygène	1,9	»

On a opéré sur 2c.c,9 de gaz.

17 *août*. — Pousses ligneuses de l'année.

Acide carbonique	9	p. %
Oxygène	10,7	»

15 *octobre*. — Rameaux de l'année.

Acide carbonique	3,19	p. %
Oxygène	13,96	»

Racines.

Acide carbonique	3,76	p. %
Oxygène	7,5	»

La diminution d'acide carbonique, l'augmentation d'oxygène sont de plus en plus manifestes à mesure que la végétation se ralentit.

17 *novembre*. — Branches de l'année.

Acide carbonique	3,8	p. %
Oxygène	13,1	»

24 *novembre*. — Racines après la chute des feuilles.

Acide carbonique	0,01	p. %
Oxygène	20,9	»

31 *janvier* 1866. — Rameaux en l'absence de toute végétation.

Acide carbonique	0,01	p. %
Oxygène	20,9	»

Il y a, en outre, de l'azote dans le mélange gazeux.

Avec la vigne, on observe de même une diminution d'acide carbonique et un accroissement d'oxygène à mesure que la végétation se ralentit.

Dans l'un et l'autre cas, le mélange gazeux obtenu avec les racines est plus abondant que celui qu'on retire des rameaux. L'écorce et la moelle sont imperméables; ces parties sont, comme on le sait, dépourvues d'éléments vasculaires proprement dits. Au contraire, les vaisseaux aréolés, réticulés, scalariformes, les trachées elles-mêmes se pénètrent par le mercure et sont le plus souvent déchirés par la pression énergique que provoque l'injection. L'examen microscopique apprend encore que les aréoles, les ponctuations, les réticulations du vaisseau peuvent rester isolément remplies par le mercure, qui s'y loge

comme dans autant de petites poches vasculaires formées aux dépens des parois amincies du vaisseau.

Aux premiers jours de printemps, l'injection chasse la séve, mêlée à des quantités notables de gaz. Dans les jours qui suivent l'épanouissement des bourgeons, alors que l'injection est devenue très-difficile, même à une pression supérieure à deux atmosphères, on obtient des quantités presque insignifiantes de liquide et de gaz.

Pendant l'hiver, l'injection est facile; elle donne des gaz, mais on n'extrait pas des quantités appréciables de séve.

Pendant les phases intermédiaires de la végétation, les proportions de gaz et de liquides varient. La séve devient plus abondante après les pluies. Généralement les gaz sont d'autant moins abondants que les liquides le sont davantage.

Le contenu varie à la même époque sur les parties différentes d'un même individu. Au mois de novembre, les racines d'un pied de vigne contenaient fort peu de séve, tandis que les sarments en étaient abondamment pourvus. Inversement, au 31 janvier de cette année, des tiges de mûrier renfermaient du gaz dont la composition se rapprochait de celle de l'air, tandis que les racines contenaient un gaz riche en acide carbonique, mêlé à une séve abondante.

Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie, par M. E. PELIGOT (1).

L'auteur, dans un travail suivi par lui depuis longtemps, et dont il a publié la première partie en 1853 et un autre fragment en 1858, s'est proposé d'étudier avec la balance les divers phénomènes qui président à la vie et aux métamorphoses du ver à soie.

Dans la première partie de ces études, il a établi quel est le partage des substances minérales contenues dans la feuille de mûrier entre les différents produits d'une éducation de vers à soie. Dans ce but, on a soumis à l'incinération un poids de feuilles égal à celui qui est distribué aux vers; le poids et l'analyse de ces cendres, comparés au poids et à l'analyse des cendres laissées tant par les vers que par leur litière et leurs déjections, conduisent à cette conclusion qu'au point de vue de la répartition des matières minérales empruntées au sol, l'insecte accomplit un travail incessant d'élimination qui a pour résultat d'écarter peu à peu, sous forme de déjections de nature variée, les substances qui ne servent pas à son développement ou celles qui s'y trou-

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 866 (1865).

vent en quantité excédante, en s'appropriant et en conservant les matières que semble réclamer la reproduction de son espèce et qu'on retrouve dans l'œuf, but final de son existence. Les matières minérales que les larves s'approprient sont l'acide phosphorique, la potasse, la magnésie, c'est-à-dire les éléments organisateurs par excellence, qu'on rencontre dans les semences, les œufs et les graines. Ainsi les cendres d'un œuf de ver à soie présentent la plus grande analogie avec les cendres d'un grain de blé.

Dans cette seconde partie, l'auteur s'est proposé de faire pour la répartition des matières organiques ce qu'il a fait dans la première partie pour celle des substances minérales.

Les éducations ont été conduites comme celles qui avaient pour objet d'établir la répartition des substances minérales.

Deux lots de vers à soie, de même âge et de même origine, sont pesés exactement. L'un des lots est soumis à la dessiccation et analysé de manière à donner la composition élémentaire des vers mis en expérience, c'est-à-dire le poids du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et des matières minérales qu'il renferme, poids qu'il faudra retrancher de celui des vers nourris. L'autre lot reçoit pendant la durée de son existence des feuilles de mûrier pesées. On conserve, lors de chaque pesée, un poids de feuilles égal à celui qu'on distribue aux vers.

Les feuilles conservées sont abandonnées à la dessiccation spontanée dans les mêmes conditions de température et de surfaces exposées à l'air que les feuilles distribuées aux vers. Il en est de même pour la litière. L'expérience terminée, on pèse chacun des produits, qu'on a préalablement desséchés, dans les mêmes conditions, soit dans le vide sec, soit à l'étuve.

La composition de ces divers produits est déterminée par les procédés des analyses organiques. Les feuilles de mûrier employées étaient des feuilles de mûrier sauvage provenant d'un terrain calcaire à Sèvres.

Expérience n° 1. Éducation faite en 1851. — Le poids des feuilles données aux vers, déterminé à l'état sec, comme celui des autres produits, était de 265gr.

Les produits obtenus pesaient :

Vers	20gr,16	254,16
Litière	136gr,00	
Déjections	98gr,00	
Différence en moins		10,84

Cette perte est due essentiellement à l'acide carbonique produit par la respiration des vers.

Dans le tableau qui suit, on a attribué aux feuilles laissées à la litière la même composition qu'aux feuilles distribuées.

Tableau n° 1.

	Composition en centièmes.		
	Feuilles.	Vers.	Déjections.
Carbone	43,73	48,10	42,00
Hydrogène	5,91	7,00	5,75
Azote	3,32	9,60	2,31
Oxygène	35,44	26,30	36,14
Matières minérales	11,60	9,00	13,80
	100,00	100,00	100,00

En calculant le poids de chacun de ces éléments contenus dans les feuilles et dans les produits de l'éducation qui en dérivent, on obtient les nombres suivants :

Tableau n° 2.

	Feuilles.	Vers.	Déjections.	Litière.
Carbone	115,88	9,69	41,16	59,47
Hydrogène	15,66	1,41	5,62	8,03
Azote	8,79	1,93	2,26	4,51
Oxygène	93,81	5,30	35,41	48,19
Matières minérales	30,70	1,81	13,52	15,77
	264,84	20,14	97,97	135,97

Le tableau n° 1 permet d'établir que le résultat de l'éducation est de transporter dans l'insecte une partie de la matière azotée contenue dans les feuilles, celle-ci étant en même temps plus riche en carbone et en hydrogène que l'ensemble des matières organiques que ces feuilles contiennent. Comme conséquence, les déjections sont relativement pauvres en azote, riches en substances minérales. Comme elles proviennent d'une sorte de combustion, elles contiennent plus d'oxygène que les vers et même que les feuilles.

En comparant au moyen des nombres inscrits au tableau n° 2 la composition des feuilles à celle des produits de l'éducation, c'est-à-dire des vers, des déjections et de la litière, on voit qu'en ce qui concerne les éléments organiques, les produits de l'éducation présentent, par rapport aux feuilles consommées, une perte ainsi répartie :

Carbone	5gr,66
Hydrogène	0,60
Azote	0,09
Oxygène	4,91

Le carbone qui figure dans ce déficit pour la part la plus forte disparaît à l'état d'acide carbonique par la respiration des vers. Quant aux autres éléments, l'auteur montre d'abord que le sens des résultats fournis par toutes ces analyses est constant. On trouvera dans son mémoire les détails de deux éducations (expériences 2 et 3) faites l'une en 1859, l'autre en 1861. Il a écarté dans ces éducations diverses causes d'erreur. L'une consiste dans l'incertitude que présente le dosage du carbone dans les matières organiques lorsqu'il s'y trouve des alcalis, parce que ceux-ci passent à l'état de carbonates.

Dans les expériences précédentes, l'auteur avait restitué par le calcul à la matière organique le carbone contenu dans les cendres ; dans les suivantes, il a obtenu directement tout le carbone en substituant dans la combustion à l'oxyde de cuivre un mélange de bichromate de potasse fondu et d'acide stannique. De plus, il n'a pas attribué à la litière la composition des feuilles gardées, car le ver consomme les parties tendres et laisse les nervures.

M. Peligot donne ensuite le détail d'une quatrième expérience (éducation faite en 1865).

Enfin, deux autres éducations ont été faites l'année dernière et cette année dans le seul but de rechercher la relation qui existe entre l'azote contenu dans les feuilles données et l'azote renfermé dans les produits de l'éducation.

En résumant ces six expériences, on voit que la quantité d'azote contenue dans ces insectes, dans leurs déjections et dans leur litière, est sensiblement égale à la quantité que renfermaient les feuilles. En effet :

Expérience n°	1.	— Azote en	moins	0gr,090
—	2.	—	plus	0,130
—	3.	—	plus	0,040
—	4.	—	plus	0,001
—	5.	—	moins	0,011
—	6.	—	moins	0,009

Or, si l'on considère que ces nombres sont déduits d'expériences qui exigent pour chacune plusieurs centaines de pesées, on est conduit à conclure que ces différences sont renfermées (pour les dernières au moins, et ce sont les plus précises) dans les limites d'erreur du procédé. C'est pourquoi l'auteur conclut : *que le ver à soie à l'état de larve vit et se développe sans exhaler de l'azote et sans en emprunter à l'air.*

Cette conclusion ne s'accorde pas avec l'opinion généralement admise par les physiologistes, que pendant la vie des animaux il y a exhalation d'azote.

La perte d'hydrogène et d'oxygène est la suivante :

Expérience n° 1	Hydrogène	0gr,60
	Oxygène	4,91
Expérience n° 2	Hydrogène	0,41
	Oxygène	3,14
Expérience n° 3	Hydrogène	0,13
	Oxygène	0,92
Expérience n° 4	Hydrogène	0,12
	Oxygène	0,82

Ces quantités sont trop fortes pour être attribuées à des erreurs d'observation ; mais il suffit de comparer les pertes d'hydrogène aux pertes d'oxygène correspondantes pour voir que le poids du premier des éléments étant représenté par 1, celui de l'oxygène est sensiblement égal à 8 ; en d'autres termes, que la respiration ou la nutrition du ver à soie amène la disparition, sous forme d'eau, d'une partie de la substance alimentaire qu'il consomme. En conséquence, *il ne paraît pas que pendant le développement de cet insecte il y ait exhalation d'hydrogène.* La feuille qu'il consomme présente, à la vérité, l'hydrogène et l'oxygène dans des rapports beaucoup plus rapprochés de ceux de la composition de l'eau que les aliments qui servent aux animaux des classes supérieures. Cependant l'auteur ne présente cette déduction qu'avec beaucoup de réserve. En résumé :

1° Le développement des larves se fait par le transport et l'assimilation d'une partie de la matière azotée contenue dans la feuille de mûrier.

2° Il y a une déperdition considérable de carbone servant à produire l'acide carbonique qu'on trouve dans l'air expiré par l'insecte. Cette quantité est telle, que pour fixer 100 parties de carbone qu'il emprunte aux feuilles, le ver en consomme 40 à 50 autres parties qui, par la respiration, se transforment en acide carbonique.

3° Il ne paraît pas qu'il y ait exhalation ou fixation d'azote pendant le développement du ver à soie.

4° La perte d'hydrogène semble correspondre à une perte d'oxygène telle, qu'on peut admettre qu'une portion notable de la substance alimentaire disparaît pendant la nutrition sous forme d'eau.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Production de basses températures (1).

MM. Krohne et Seseman ont construit récemment un petit instrument destiné à produire une anesthésie locale en vue d'opérations chirurgicales.

Son principe consiste dans la production de basses températures en forçant un mélange d'air et d'un liquide très-volatil à s'échapper par une ouverture fine, semblable à celle d'un chalumeau ordinaire. MM. Krohne et Seseman recommandent surtout l'usage d'éther très-purifié.

M. Crookes a obtenu avec cet instrument les résultats suivants :

De l'éther ordinaire lancé sur la boule d'un thermomètre placé à une distance de 6 à 12 milimètres de l'orifice, a produit un abaissement de température d'environ — 20° centigr., la boule fut rapidement couverte de glace provenant de la condensation de l'humidité de l'atmosphère.

Avec l'éther pur le froid fut de — 21°.

Avec l'alcool anhydre + 8°.

Avec l'ammoniaque liquide de 0,880 poids spécifique — 9° à — 11°.

Avec le chloroforme — 5°.

Avec le bichlorure de carbone — 2°.

Avec la benzine + 4°.

Avec le *kerosoléne* (essence d'huile minérale entièrement volatile) — 11°.

Avec le naphte (employé ordinairement à conserver le sodium) + 8°,3.

Avec le bisulfure de carbone — 17°,6.

Dans ce dernier cas, de grandes quantités de glace s'amoncelèrent rapidement autour de la boule. Au bout de quelques minutes, le sulfure de carbone (qui évidemment contenait de l'eau) cessa de s'écouler régulièrement par la fine ouverture, et des granules de neige s'en échappèrent à des intervalles très-rapprochés.

(1) *Chemical News*, t. XIII, n° 334. Février 1865, p. 196.

Recherches diverses de chimie appliquée, par **M. NICKLÈS** (1).

Sous ce titre, M. Nicklès a réuni plusieurs notes dont voici l'analyse :

Sur l'hydrate de chaux comme réactif des huiles.

L'hydrate de chaux en poudre est sans action sur les huiles de coton, d'olives ou d'amandes douces. Avec d'autres huiles, notamment avec l'huile *d'abricots* et celle de ricin, cet hydrate donne lieu à un coagulum plus ou moins épais, soluble dans les huiles grasses chaudes, mais se séparant par le refroidissement. Le coagulum peut être isolé par la filtration, de sorte que, suivant l'auteur, il est toujours possible de débarrasser de l'huile d'abricots celles plus coûteuses d'olives ou d'amandes, etc.

Ce coagulum se produit même lorsque l'huile non coagulable ne contient qu'un centième environ encore d'huile d'abricots.

La matière onctueuse qui produit le coagulum n'est ni une huile, ni un savon. Elle est fusible au bain-marie et constitue alors un liquide limpide qui se coagule par le refroidissement; elle est soluble à chaud dans les huiles; elle se dépose par filtration. On peut la séparer sous la forme d'un trouble blanc qu'on enlève par filtration. Privée de l'excès de chaux, elle est soluble dans le sulfure de carbone, surtout lorsqu'elle est tenue en suspension dans une huile.

« Je pense que si la matière qui produit le trouble dans l'huile d'abricots, peut être séparée de cette huile par filtration, il n'est pas exact de dire qu'il est possible de débarrasser par ce réactif l'huile d'amandes de l'huile d'abricots qu'elle renferme; on la débarrasse seulement de la matière étrangère que contient l'huile d'abricots.

« Il me paraît que la présence de cette matière étrangère pourrait bien tenir au mode de préparation des corps gras. S'il en est ainsi, cette matière serait accidentelle, et comme, en tous cas, on peut la séparer, le réactif proposé ne s'applique qu'à la recherche d'une huile non purifiée. La réaction est probante dans un sens; l'absence de la réaction n'est pas probante dans le sens inverse. » Bw.

Emploi de la force épipolique pour la recherche des corps gras.

M. Nicklès rappelle les travaux antérieurs et insiste sur le fait que parmi les substances qui possèdent cette curieuse propriété de tourner

(1) Brochure : Nancy, veuve Raybois, 1866.

sur l'eau, celle qui convient le mieux pour la recherche des corps gras et qu'on a le plus facilement sous la main est le camphre. L'auteur a eu la bonne pensée de citer les divers travaux sur la question épipolique. Ces nomenclatures sont toujours très-utiles; voici celle qui est donnée à la fin du travail :

Romieu : *Mémoire de l'Académie des sciences*, année 1756; — Bénédict Prévost : *Annales de chimie et de physique*, t. XXXI, p. 255; t. XXXIV et XL. *Bulletin de la Société philomatique*, t. I; — Volta et Brugnatelli : *Ib.*, t. I; — Biot : Même *Bulletin*, t. III, p. 12; — Venturi : *Annales de chimie et de physique*, t. XXI; — Corradori : *Ib.*, t. XXXVII, XXXVIII et XLVIII; — Matteucci : *Ib.*, t. LIII, p. 216; — Serullas : *Journal de pharmacie*, t. VI, p. 216 (1820); — Dutrochet : *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XII, p. 2, 29, 126 et 598; t. XIV, p. 382; et XVI, p. 610; — *Recherches physiques sur la force épipolique*, Paris, J. B. Baillière, 1842; — Joly et Boisgiraud : *Comptes rendus*, t. XII, p. 690, et t. XIV, p. 345; — J. Nicklès : *Revue scientifique et industrielle*, t. XXVII, p. 301 et suiv.; — Id. : *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXXIX, p. 125; — Id. : *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, p. 388; — Lightfoot : *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XLV, p. 105.

Caractères distinctifs des sucres de canne et de glucose.

Le bichlorure de carbone noircit le sucre de canne et ne noircit pas le glucose. Ce caractère paraît tenir à une première action du bichlorure par l'élément chlore et à une altération subséquente par l'acide chlorhydrique produit; certains perchlorures métalliques chauffés au bain-marie produiraient le même effet que le bichlorure de carbone.

Bw.

Extraction de l'iode des varechs, par **M. MORIDE** (1).

Les varechs sont torréfiés dans un four portatif; le charbon est lessivé. La matière épuisée est mêlée de résidus divers : sang, chair, qui sont des principes constituants des engrais composés du commerce; le charbon en assure la conservation.

Les liquides salins contiennent les divers produits connus; l'iode, séparé des métaux alcalins au moyen d'un corps oxydant (chlore ou acide hypoazotique), est dissous dans l'huile légère de houille et repris à cette dernière par un alcali; le mélange d'iodure et d'iodate est évaporé; le résidu, après calcination, est traité par la méthode ordi-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXII, p. 1002 (1866).

naire. Ce procédé est-il préférable à ceux habituellement employés? La pratique le dira. Bw.

Vernis inattaquable par les acides, par M. ZALIWSKI MIKORSKI (1).

Le titre de la note est : *De quelques modifications du soufre;* le fait important est la production d'un vernis qui rend le bois inattaquable par l'acide sulfurique. Ce vernis s'obtient en dissolvant le caoutchouc dans le sulfure de carbone saturé de soufre. Le produit est une masse visqueuse qui s'applique au pinceau.

CHIMIE AGRICOLE.

Sur l'abondance du guano dans les îles de la côte du Pérou.

Extrait d'une lecture sur les engrais artificiels faite par M. WALLACE TYFE aux élèves du collége royal de Cirauceater (2).

Contrairement à l'opinion généralement répandue, la quantité de guano qui existe dans les îles Chinchas est loin de pouvoir être épuisée en huit ou dix ans, tant s'en faut, car l'épaisseur du lit de guano est, sur un grand nombre de points, de plus de 100 pieds (anglais) et deux des trois îles principales sont encore complétement intactes. Mon frère, le lieutenant Tyfe, qui a parcouru récemment le pays et qui me transmet les renseignements sur lesquels je m'appuie, assure qu'en parcourant les côtes on aperçoit une si grande quantité de squelettes de grands animaux marins, qu'il n'est pas douteux que leur dépouille n'entre pour une part importante dans le guano lui-même; on ne saurait, au reste, faire un pas sur cette côte sans y rencontrer les trous dans lesquels les *guanaes* font leur nid; ces trous s'enfoncent parfois jusqu'à cinq ou six pieds dans le guano, et on voit continuellement les oiseaux venir y apporter des poissons pour leurs petits.

Les renseignements transmis par M. Wilson, consul anglais au Pérou, confirment ceux de M. Tyfe; il estime à 40 millions de tonnes la quantité de guano qui existe dans les îles Chinchas; en outre, on a

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXII, p. 1098 (1866).
(2) *The Journal of agriculture*, n° 92, nouv. sér., p. 576. Avril 1866.

découvert dans le sud des îles d'où le guano est exporté vers Arequipa, et sur la côte du continent, des gisements importants, de sorte qu'on peut affirmer que la quantité de guano encore disponible est en quelque sorte inépuisable. C'est ainsi que dans les îles Lobos on a découvert le guano sur des épaisseurs variant de 10 à 40 pieds; à la surface, le guano a perdu de sa qualité sous l'influence des brouillards, mais il est encore intact au centre des dépôts; cette dernière variété vaut 150 fr. la tonne, et la variété la moins sèche 100 fr.; leur quantité est respectivement de 3 et de 1 million de tonnes. Le groupe des îles Macabi, nouvellement exploré et situé près de Malagorbo, ne renferme que du guano de première qualité, semblable à celui des îles Chinchas. La sonde employée pour reconnaître son épaisseur se rompit à 130 pieds sans qu'on eût touché la roche sur laquelle repose le guano; on peut estimer sa quantité à environ 1,500,000 tonnes. On trouve encore dans les îles Guanapes du guano de première qualité et en masses considérables, puisqu'on ne saurait les estimer à moins de 2,500,000 tonnes. En résumé, les îles Lobos, Macabi et Guanape renferment 8 millions de tonnes de guano.

CHIMIE PHARMACEUTIQUE ET TOXICOLOGIQUE.

Emploi du phosphore dans les recherches toxicologiques, par M. BLONDOT (1).

La réaction bien connue du phosphore sur les sels d'or et d'argent est proposée par l'auteur pour la recherche de ces métaux, et principalement pour celle du cuivre dans les cas de médecine légale.

Voici comment s'exprime M. Blondot :

« Je fixe un petit cylindre de phosphore à un fil de platine ou à une mince baguette de verre, et j'introduis un ou plusieurs de ces cylindres dans le liquide à essayer, préalablement acidifié par l'acide sulfurique, ou, au contraire, alcalisé par l'ammoniaque. Lorsque, après un temps plus ou moins long, ils sont recouverts soit de cuivre métallique, soit de phosphore noir, je les agite dans l'eau distillée pour les laver, puis je les immerge dans la moindre quantité possible d'acide azotique étendu qui les dépouille immédiatement. Je les re-

(1) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 247.

plonge dans le liquide, etc., jusqu'à ce qu'ils cessent de devenir noirs. » Bw.

Application du magnésium aux recherches toxicologiques,
par **M. Z. ROUSSIN** (1).

Le magnésium précipite dans une dissolution acide les métaux que le zinc ramène à l'état métallique et en outre le cobalt, le nickel, le manganèse, le chrome. L'auteur propose l'emploi du magnésium pour la recherche des métaux dans les cas de médecine légale.

Les liquides acides provenant du traitement des viscères ou autres matières organiques soumises à l'analyse, sont concentrés par une évaporation au bain-marie et amenés à une consistance sirupeuse. Le résidu chauffé à 125° est redissous dans une petite quantité d'eau distillée, puis filtré sur du papier Berzélius. On dispose alors un petit appareil de Marsh ordinaire, dans lequel on introduit de l'eau acidulée par un trentième d'acide sulfurique pur et quelques grammes de magnésium en ruban.

Il se produit aussitôt un vif dégagement d'hydrogène qu'on dirige dans un tube chauffé au rouge vers son milieu et qu'on enflamme à l'extrémité effilée.

Lorsqu'il ne se produit dans le tube aucun anneau, et sur les plaques de porcelaine, à l'aide desquelles on écrase la flamme du gaz, aucune tache visible, on introduit dans l'appareil la liqueur suspecte par petites portions successives. S'il y a de l'arsenic, on obtient un anneau ou des taches, dans tous les cas, les autres métaux se retrouvent dans le liquide à l'état de flocons, de poudre ou d'éponge.

L'opération est terminée quand une nouvelle bande de métal, plongée dans la liqueur, se dissout en conservant son éclat métallique; on recueille les métaux isolés et on procède à l'analyse selon les méthodes usuelles.

L'auteur se propose d'employer l'amalgame de sodium aux mêmes recherches; il aura bien raison, et il trouvera dans cette voie des résultats intéressants et importants. Bw.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. III, p. 413, 4e série.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

La gélatine dans le bain de fer.

M. Davanne a lu, dans la séance du 4 mai dernier de la Société française de photographie, une note sur l'action de la gélatine dans le bain de fer. Nous allons analyser cette étude consciencieuse, et rendre compte des expériences de M. Davanne, d'autant plus volontiers que nous avons nous-même employé, depuis quelques semaines, des bains de fer contenant de la gélatine, et que nous avons reconnu de grands avantages à cette nouvelle modification du révélateur.

L'auteur, après avoir rappelé que c'est M. Carey-Lea qui a, le premier, proposé, il y a un an, l'introduction de la gélatine dans le bain de fer, et après avoir exprimé le regret auquel nous nous associons, que les nombreux expérimentateurs qui ont essayé ce procédé n'aient pas publié le résultat de leurs travaux, divise en deux catégories les bains de fer gélatineux.

L'une des méthodes, celle qui rappelle le plus la formule originale de M. Carey-Lea, consiste à traiter la gélatine par l'acide sulfurique, à chaud ou à froid, puis à ajouter du fer dans la dissolution de manière à former le sulfate de toutes pièces.

L'autre consiste à employer un simple mélange de sulfate de fer et d'un peu de gélatine, le plus souvent additionnée d'un peu d'acide acétique.

Ces deux procédés donnent des résultats excellents, mais fort différents; en effet, tandis que le bain de fer ordinaire simplement additionné de 4 ou 5 de gélatine pour 1000 de bain, donne un peu plus d'intensité que le liquide non gélatiné, le bain de fer préparé avec la gélatine, préalablement modifiée par son contact prolongé avec l'acide sulfurique, développe plus lentement, mais avec une intensité infiniment plus grande.

Le photographe peut donc avoir à sa disposition une série de révélateurs d'intensité variable, qu'il emploiera à son gré suivant les circonstances. Ce sont, en commençant par le bain qui donne le moins de vigueur :

1° Le sulfate de fer ordinaire;

2° Le sulfate double de fer et d'ammoniaque;

3° Le sulfate de fer mélangé d'un peu de gélatine, de sucre ou de miel;

4° Le sulfate de fer préparé à la gélatine modifiée.

Nous allons examiner successivement les deux formules-types :

Gélatine simple.

Gélatine dissoute dans l'eau acidulée d'un peu d'acide acétique	4 à 5gr
Bain de fer ordinaire	1000

Gélatine modifiée. — Formule de M. Carey Lea.

Eau	90cc.
Gélatine	30gr

Lorsque la gélatine est gonflée, ajoutez :

Acide sulfurique	16cc.

Faites bouillir et ajoutez du fer en maintenant à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles gazeuses au sein du liquide, ajoutez alors :

Acétate de soude	5gr

Filtrez et ajoutez de l'eau de façon à atteindre le volume de 500cc.

Cette solution sert à faire apparaître l'image, mais elle est généralement trop concentrée, et il faut l'étendre, suivant les besoins, d'eau ou du bain de fer ordinaire.

Il paraîtrait que la singulière intensité que l'on obtient avec ce bain de fer provient de la présence dans la solution de sucre de gélatine ou glycocolle. Une double expérience, que nous avons répétée après M. Davanne, semble le prouver :

1° Si dans un bain de fer ordinaire on ajoute de la gélatine modifiée par l'acide sulfurique, ce que M. Maxwell Lyte appelle de la *méta-gélatine*, les résultats sont à peu près les mêmes que ceux que l'on obtient avec le bain préparé à la gélatine ordinaire;

2° Si, au contraire, dans le même bain de fer on introduit quelques gouttes de glycocolle, on obtient aussitôt du noir d'une intensité souvent exagérée.

M. Davanne ne croit pas qu'il y ait de combinaison chimique, mais une simple interposition. En effet, s'il reste souvent des traces de gélatine dans les cristaux de sulfate de fer obtenus par le procédé de M. Carey Lea, ces traces disparaissent toujours complétement par une seconde cristallisation.

La gélatine paraît avoir pour but de donner de la viscosité au liquide révélateur, ce qui permet de le répandre d'une manière uni-

forme, et, en ralentissant l'action du sulfate de fer sur le nitrate d'argent, d'obtenir un précipité beaucoup plus fin; et dans le procédé de M. Carey Lea où la gélatine est modifiée par l'acide sulfurique, on joint à ces avantages l'action plus colorante encore et toute spéciale du sucre de gélatine (1).

En résumé, ce nouveau procédé présente de grands et nombreux avantages, c'est encore un pas de fait vers la perfection des révélateurs, but dont les révélateurs alcalins et le bain de fer ammoniacal nous avaient déjà rapproché. TH.

De la neutralisation du bain de nitrate à l'aide du carbonate de chaux, par M. VOGEL (2).

M. Vogel s'élève avec vigueur contre l'emploi de la craie pour neutraliser l'acide contenu dans les bains de nitrate d'argent. Il résulte des expériences de l'auteur que non-seulement le carbonate de chaux ne neutralise pas les acides, mais qu'en outre il fait considérablement baisser le titre du bain d'argent.

M. Vogel conseille l'emploi du carbonate de soude; il verse dans le bain à neutraliser quelques gouttes d'une solution au dixième de ce sel, jusqu'à ce que, par l'agitation, il se forme un précipité permanent; il filtre alors. Le meilleur résultat tient sans doute à ce que le dosage est plus facile.

(1) La gélatine joue un rôle très-singulier et inexpliqué dans l'opération normale de la galvanoplastie; l'addition d'une trace de gélatine au bain de sulfate de cuivre suffit pour donner un cuivre *très-dur*. L'expérience de M. Carey Lea me suggère une explication *partielle* qui me paraît très-plausible : ce serait en amenant une division plus grande du métal réduit que la gélatine donnerait en photographie un argent plus noir, en galvanoplastie un cuivre plus dur. Bw.

(2) *Photographische Mittheilungen*, n° 24, Mai 1866.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 20 JUILLET 1866.

Présidence de M. Berthelot.

M. Charles Murray, professeur de pharmacie à la Faculté de médecine de Buénos-Ayres et membre de la Société, adresse un *Traité de pharmacie et de pharmacognosie* qu'il vient de publier en espagnol (1 vol. gr. in-8, Buénos-Ayres, 1866).

M. Roussille expose les modifications qu'il a apportées à la méthode de M. Guillermond pour le dosage de la morphine dans l'opium.

M. Maumené fait hommage à la Société de son deuxième mémoire imprimé sur la théorie de l'exercice de l'affinité.

M. Félix Leblanc, secrétaire, donne une analyse verbale d'un nouveau mémoire imprimé, adressé à la Société par M. Marignac, et ayant pour titre : *Recherches sur les combinaisons du tantale.* M. Leblanc annonce que les nouvelles déterminations de densités de vapeur, encore inédites et effectuées par MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost, sur le chlorure de tantale parfaitement purifié et exempt de niobium, s'accordent complétement avec les nouvelles formules admises par M. Marignac pour l'acide tantalique TaO^5 et le chlorure de tantale $TaCl^5$.

M. Berthelot, à l'occasion des intéressantes recherches communiquées dans la séance précédente par M. Ladenburg, présente quelques considérations sur la constitution de l'*anéthol.* Toutes les réactions de ce corps lui paraissent faciles à expliquer en l'envisageant comme un dérivé par déshydratation d'un éther éthylique de l'alcool anisique :

$$C^4H^4(C^{16}H^{10}O^4) - H^2O^2,$$

constitution susceptible d'une vérification synthétique.

M. Friedel rend compte de diverses déterminations cristallographiques effectuées par lui : 1° sur le *chloroplatinate d'isoamylamine*, com-

posé qui n'est pas isomorphe avec le *chloroplatinate d'amylamine;* 2° sur l'*acide thymotique* obtenu par M. A. Naquet; 3° sur un *citrate de magnésie,* préparé par M. Perret, dont les cristaux présentent la forme du prisme rhomboïdal doublement oblique.

M. le Président rappelle que cette séance est la dernière précédant les vacances. La séance de rentrée de la Société aura lieu le vendredi 2 novembre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par M. L. JOULIN.
— Suite (1). —

IV

Influence que la découverte du gisement salin de Stassfurt a exercée jusqu'à ce jour sur le commerce et l'industrie.

1. — *Besoins industriels de chlorure de potassium et production de ce sel avant l'exploitation des mines de Stassfurt.*

On sait que le chlorure de potassium est employé dans la fabrication du salpêtre, de l'alun de potasse, du chlorate et du chromate de potasse; traité par le procédé Leblanc, il pourrait également servir à préparer le carbonate de potasse. Dans ces divers usages il présente des avantages qui le feront toujours préférer aux autres sels employés jusqu'ici concurremment avec lui. Pour la préparation du salpêtre, le sulfate de potasse doit être, en effet, préalablement transformé en chlorure par le chlorure de baryum ou le chlorure de calcium, et quant au carbonate de soude, que l'on obtient dans la décomposition du nitrate de soude et du carbonate de potasse, il est difficile à séparer des liqueurs salpêtrées, ce qui complique l'opération, qui ne s'effectue, du reste, sur une grande échelle que dans les raffineries de potasse. Dans la préparation de l'alun, le muriate qui change les sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer en protochlorure et en sesquichlorure de fer qui sont très-solubles, doit être également préféré au sulfate de potasse employé d'ordinaire. Enfin, la fabrication du chlorate et du chromate

(1) Voir les premières parties, *Bulletin de la Société chimique* nouvelle série), t. III, p. 323 et 401, et t. IV, p. 329 (1865).

de potasse est plus facile et plus économique avec le chlorure de potassium qu'avec le carbonate de potasse.

Il y a une quinzaine d'années, le salpêtre nécessaire aux différentes nations d'Europe provenait en partie des Indes anglaises, c'était le *salpêtre exotique;* en partie du lessivage des matériaux salpêtrés et de nitrières naturelles ou artificielles, c'était le *salpêtre indigène.* L'accroissement des besoins de poudre, que produisirent l'exécution des grands travaux publics et la guerre d'Orient, et la diminution des arrivages de salpêtre exotique qui coincida avec le droit de 15 fr. par 100 kil. que le gouvernement anglais mit en 1856 à sa sortie de l'Inde, conduisirent peu à peu les industriels à transformer le nitrate de soude du Pérou en nitrate de potasse, au moyen des sels que le raffinage des salins de betterave commençait à fournir; c'est ainsi que fut fondée l'industrie du *salpêtre de conversion.* Les chiffres contenus dans la note ci-dessous (1) montrent suffisamment que les quantités de salpêtre exportées de l'Inde n'excèdent pas de beaucoup les besoins de l'industrie anglaise; des nitrières naturelles ou artificielles fournissent en-

(1) Les quantités de salpêtre exportées de l'Inde (Bombay, Madras, Le Pégu), uniquement à destination de l'Angleterre, pendant la période 1858-1863, sont les suivantes :

1858	1859	1860	1861	1862	1863
kilog.	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.
16,710,000	22,261,850	16,460,300	15,690,150	22,162,400	20,238,250

Pendant la même période, les exportations anglaises de salpêtre ont été :

1858	1859	1860	1861	1862	1863
kilog.	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.
2,888,350	5,027,350	1,441,250	932,200	3,944,400	1,315,650

Si l'on tient compte du déchet du salpêtre indien, et si l'on retranche les exportations des importations, on trouve les quantités de salpêtre mises en œuvre en Angleterre, qui correspondent à une fabrication annuelle de 11 à 12 millions de kilog. de poudre et aux besoins de quelques fabrications moins importantes, celles des chromates de potasse et du cristal. On peut donc dire que, dans ces dernières années, le salpêtre indien a presque uniquement satisfait aux besoins de l'Angleterre et des pays, pour la plupart peu industriels, auxquels elle fournit l'excédant de la production indienne sur les besoins de son industrie, et 6-7 millions de kilog. de poudre, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Exportation anglaise.	1858	1859	1860
	kilog.	kilog.	kilog.
Poudre de toute espèce	4,004,813	4,767,436	5,018,532
	1861	1862	1863
	kilog.	kilog.	kilog.
—	5,323,246	7,373,866	7,250,800

L'augmentation des exportations en 1862 et 1863 est due aux perturbations commerciales causées par la guerre civile d'Amérique.

core aujourd'hui une partie du salpêtre nécessaire en Russie, en Suède et en Espagne; mais la production indigène a été en diminuant de plus en plus en France, en Allemagne et en Belgique, et elle est aujourd'hui insignifiante. Il faut annuellement à l'Allemagne 8,000,000 kil. de salpêtre, à la France 4,000,000, à la Belgique 1,000,000, à l'Italie 2,000,000; en tout 15,000,000 kil. demandés en grande partie à l'industrie du salpêtre de conversion, et dont la fabrication exigerait 15,000,000 kil. environ de chlorure de potassium à 80 p. % de pur. En ajoutant la quantité de chlorure de potassium nécessaire pour la préparation de l'alun, du chlorate et du chromate de potasse, etc., que l'on peut évaluer à 5,000,000 kil., on arrive au chiffre de 20,000,000 kil. de chlorure de potassium à 80 p. % dont l'industrie européenne aurait annuellement besoin.

Avant que l'on exploitât la carnallite de Stassfurt, le chlorure de potassium provenait de trois sources principales. L'industrie de l'iode en donnait tous les ans, en France, sur le littoral de la Manche et de l'Océan, 1,500,000 kil., le 1/10, du poids de la soude brute lessivée et 1,200,000 kil. sur les côtes d'Angleterre, d'Irlande et d'Écosse; les raffineries de salins de betterave du nord de la France, des provinces Rhénanes et de la Saxe pouvaient en fournir 1,200,000 kil., le 1/6, environ de la quantité de salin raffiné; enfin, le traitement des eaux-mères des marais salants en donnait aussi une petite quantité, 200,000 kil. en 1864. Toutes ces productions réunies formaient un total de 4,000,000 kil. de chlorure de potassium, d'une teneur ordinairement supérieure à celle des muriates de Stassfurt, et que l'on vendait au titre de 88 % de pur. La production, on le voit, était bien au-dessous des besoins de l'industrie; aussi les fabricants de salpêtre employaient-ils, concurremment avec le chlorure, le sulfate et le carbonate de potasse; l'alun de potasse, dont la fabrication avait du reste bien diminuée, se préparait au moyen du sulfate, et les chromates de potasse soit avec le carbonate, soit avec le nitrate.

2. — *Production de l'industrie de Stassfurt, et influence qu'elle a exercée sur le commerce et l'industrie.*

Les chiffres de l'extraction de la carnallite donnés plus haut permettent d'évaluer la production de l'industrie de Stassfurt depuis sa création; 100 kil. de chlorure de potassium à 80 p. % exigeant 700 kil. de sels bruts, on peut dire, en tenant compte des petites quantités de carnallite vendues chaque année aux agriculteurs et aux glaciers, qu'il a été fabriqué

	1862	1863	1864	1865	1er semestre 1866
	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.
Chlor. de potassium à 80 p. %	2,800,000	10,200,000	17,000,000	11,000,000	12,000,000

Les changements successifs des prix de vente des matières premières ont été la cause principale des variations de prix du chlorure de potassium ; si l'on néglige les oscillations amenées par la spéculation, oscillations qui ont toujours été assez faibles à cause de la grande concurrence qui s'est établie dès l'origine, les chiffres suivants représentent assez bien les prix des 100 kil. de chlorure de potassium à 80 p. % à Stassfurt pendant ces dernières années :

1863	Mai 1864	Octobre 1864	Mars 1865	Juillet 1865	Janvier 1866
fr.	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.
46 — 45	38 — 37	32 — 30	21 — 19	17 — 16	19 — 18

L'immense production de l'industrie de Stassfurt devait naturellement avoir pour effet d'abaisser le prix du chlorure de potassium dans les différents pays, aux prix de revient des chlorures de Stassfurt dans ces mêmes contrées. Pour amener ces sels en Angleterre, en Belgique et en France, on les conduit d'abord à Hambourg (par voie ferrée de Stassfurt à Schönebeck et par bateau de Schönebeck à Hambourg) au prix de 1fr,50 environ par 100 kil. bruts. Le fret pour Londres et Bruxelles (par le canal d'Anvers) est de 2 fr.; pour Lille (par les canaux de la Belgique) on compte 3 fr., pour le Havre 4 fr.; du Havre à Paris les sels sont transportés par voie ferrée, au tarif spécial de 1fr,30 les 100 kil., et la dépense totale des frais de transport, de 6fr,75, est inférieure de 1fr,25 au prix du transport direct par voie ferrée, de Stassfurt à Paris. Les chiffres suivants donnent une idée de la baisse de prix qui a eu lieu en Angleterre, en Belgique et en France : en 1862, le chlorure de potassium, provenant du lessivage des soudes de varechs, se payait encore en France et en Angleterre 50 à 55 fr. les 100 kil. à 88 p. % de pur, soit 45fr,50 à 50 fr. les 80 p. % de pur ; ce sel vaut aujourd'hui 21 fr. en Angleterre et en Belgique, et 23 à 24 fr. à Paris.

On comprend qu'un abaissement aussi considérable du prix du chlorure de potassium ait changé notablement les conditions des industries qui jusqu'alors avaient produit ce sel. Le prix de l'iode dut s'élever de façon que la diminution de valeur du plus important des sous-produits de sa fabrication ne changeât pas les conditions rémunératrices de cette industrie ; l'iode coûtait de 15 à 17 fr. le kil. en 1861 et 1862, depuis la fin de 1864 il vaut 24 à 25 fr. Les salins de betterave, dont une

partie, le $^1/_3$ de la production totale en France, servait depuis dix ans à fabriquer le salpêtre de conversion, virent leur prix tomber de 0 fr. 90 le 1 % de carbonate à 0 fr. 65, et les prix des produits de leur raffinage éprouvèrent un abaissement correspondant :

	Prix en 1863 (à Lille). fr.	Prix en 1866. fr.
Chlorure de potassium à 80 p. % de pur	45 — 50	17 — 18 (1) les 100 kil.
Le sulfate de potasse à 95 p. %	32 — 35	30 — 32
Carbonate — —	90 — 95	75 — 80
— de soude —	35 — 40	30 — 35

Enfin, l'industrie des eaux-mères des marais, salants qui allait, après de longs tâtonnements, prendre un nouvel essor, se trouva arrêtée par la diminution considérable de valeur de son principal produit.

Il reste maintenant à signaler l'influence exercée sur les industries qui se servent du chlorure de potassium. L'industrie du salpêtre de conversion, qui employait le chlorure, le sulfate et le carbonate de potasse, se servit exclusivement du chlorure le jour où elle eut à sa disposition les produits de l'industrie de Stassfurt, et le prix du salpêtre de conversion éprouva des abaissements successifs correspondant à ceux du muriate de potasse (2). En 1862, au moment où le chlorure de potassium valait encore 50 à 55 fr. les 88 p. %, le prix du salpêtre en nature de brut et au titre de pur, avec un déchet maximum de 15 p. %, était à Paris de 90 fr. les 100 kil. D'après les équivalents, il faut, pour faire 100 kil. de salpêtre, $73^{kil},75$ de chlorure de potassium pur, soit $92^{kil},17$ de chlorure de potassium à 80 p. %, et à cause des pertes dans l'opération, on emploie en réalité 98 kil. qui valaient, en 1862, $47^{fr},04$

(1) L'écart de prix de 4 à 5 fr. entre les chlorures de Stassfurt et ceux qui proviennent du raffinage des salins tient à ce que la fabrication du salpêtre est plus difficile avec les derniers; il faut d'abord saturer la potasse et la soude qu'ils renferment encore, puis décomposer le sulfate de potasse au moyen du chlorure de calcium; enfin, le sel marin provenant de la double décomposition de ces muriates et du nitrate de soude ne peut être livré à la consommation parce qu'il renferme toujours des cyanures.

(2) Cette influence, qui, en Allemagne et en Belgique, s'est fait sentir au fur et à mesure de l'extension de la production de Stassfurt et de l'abaissement du prix du chlorure de potassium, s'est produite tout d'un coup en France au mois de juillet 1864. Jusqu'à cette époque, le tarif général de douane frappait d'un droit de 18 fr., décime compris, les muriates de potasse étrangers, tandis que tous les droits à l'importation du salpêtre avaient été supprimés. Aussi il arriva que les fabricants de salpêtre français « rencontrèrent, sur notre propre marché et pour les fournitures du ministère de la guerre, la concurrence des fabricants anglais ou belges qui, approvisionnés chez eux en franchise des muriates de Stassfurt, pouvaient offrir leurs produits à des prix notablement inférieurs. » Sur les plaintes de ces industriels, le gouvernement, par une loi promulguée en juillet 1864, admit en franchise les chlorures et les sulfates de potasse étrangers.

et qui valent aujourd'hui 20fr,58. Le prix du salpêtre devait donc baisser de 26fr,46 par le fait seul de la diminution de prix des muriates; mais en même temps il survenait une baisse sur les nitrates de soude, et comme les frais de main-d'œuvre et de combustible sont moins considérables en employant les muriates, le prix du salpêtre a baissé de 30 fr. pendant cette période de trois ans; on peut, en effet, avoir aujourd'hui à Paris du salpêtre aux conditions ci-dessus au prix de 60 fr. les 100 kilos.

Cette diminution considérable du prix du salpêtre, qui porta le dernier coup à l'industrie du salpêtre indigène en Allemagne, en Belgique et en France, eut également une influence sur le commerce du salpêtre indien. Au milieu de l'année 1864, le salpêtre de conversion, par suite de préjugés répandus sur sa mauvaise qualité, n'avait pas encore pu, malgré son prix inférieur, pénétrer sur le marché anglais, et les fabricants de poudre payaient encore le salpêtre exotique 90 à 95 fr. Cependant le gouvernement anglais se vit obligé, dès la fin de 1864, de diminuer de moitié le droit de 15 fr. à la sortie de l'Inde et d'adopter au mois de mars 1866 le droit de 3 p. % *ad valorem* qui existait avant 1856. Malgré ce dégrèvement de droits, les salpêtres de conversion ont fait depuis un an leur apparition sur le marché anglais; mais nous devons dire que, jusqu'ici du moins, le salpêtre de l'Inde a parfaitement soutenu la concurrence du salpêtre de conversion. Nous ajouterons que la mesure prise en 1864 par le gouvernement anglais a influé de son côté sur les prix auxquels les administrations prussienne et anhaltaise ont livré depuis les sels bruts aux industriels : partant de l'égalité qui existait entre les prix du salpêtre indien et du salpêtre de conversion avant la première diminution des droits à la sortie de l'Inde, ces deux gouvernements crurent devoir abaisser le prix de la quantité de sels bruts nécessaire pour faire 100 kil. de chlorure de potassium, de la somme dont les Anglais avaient diminué le droit sur les 100 kil. de salpêtre; c'est ainsi que les prix de la carnallite furent, après une première tentative faite au mois de mars, définitivement réduits de moitié au mois de juillet 1865.

Ce n'est pas seulement l'industrie du salpêtre qui se ressentit de la découverte de Stassfurt : les fabricants d'alun, de chlorate et de chromate de potasse, qui jusque-là avaient employé le sulfate ou le carbonate, recherchèrent les muriates et purent abaisser le prix de leurs produits. Enfin, il en résulta une diminution de valeur des alcalis qui, par suite de la cherté de la potasse, l'avaient successivement remplacée dans un grand nombre de ses usages; les usines à gaz anglaises no-

tamment abaissèrent le prix de l'ammoniaque, afin de fermer aux muriates prussiens l'accès des fabriques d'alun.

(*La suite au prochain fascicule.*)

Dosage de la morphine dans l'opium; modification au procédé de Guillermond, par M. ROUSSILLE.

Le procédé Guillermond, consistant à faire macérer l'opium avec de l'alcool froid à 72 centièmes, est très-exact, mais il a l'inconvénient d'être long; je propose d'y apporter quelques modifications: 15 grammes d'opium sont traités par 25 grammes d'eau bouillante jusqu'à complète désagrégation; on ajoute alors 60 grammes d'alcool à 40 bouillant; on laisse digérer une heure et l'on filtre à travers une toile très-serrée; puis on traite de nouveau le résidu par 10 grammes d'eau et 60 grammes d'alcool comme précédemment.

Enfin, on reprend le résidu par 50 grammes d'alcool absolu bouillant. Toutes les liqueurs réunies et refroidies sont filtrées soigneusement et réduites au tiers environ par évaporation, puis filtrées de nouveau après refroidissement. On précipite alors la morphine par 10 grammes d'ammoniaque, on soumet à l'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique. Au bout de trois jours, on recueille les cristaux déposés et on les lave à l'éther et à l'eau.

Six dosages successifs ont donné les mêmes résultats que le procédé Guillermond, qui exigeait cinq jours et plus, tandis que celui-ci ne demande que trois jours.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

De la dissociation des gaz dans les foyers métallurgiques, par M. CAILLETET (1).

On puise les gaz dans le foyer au moyen d'un tube de cuivre d'un demi-millimètre de diamètre qui s'engage dans l'une des branches d'un second tube plus large également en cuivre et recourbé en U.

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 891 (1866).

Un courant d'eau froide provenant d'un réservoir supérieur parcourt l'espace annulaire laissé libre entre les deux tubes, et entretient l'appareil à 18° environ. Les gaz arrivent dans l'aspirateur, qui est un flacon de 3 à 4 litres, fermé en haut par une capsule métallique soudée à un robinet à trois voies auquel vient aboutir le tube conducteur du gaz. Ce flacon porte également une tubulure inférieure mise en rapport, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec la tubulure inférieure d'un flacon semblable au premier.

Il est clair que l'eau dont l'aspirateur est rempli tombera dans le second flacon si l'on vient à abaisser celui-ci, et qu'en même temps les gaz du foyer, mélangés à l'air de l'appareil, viendront remplacer l'eau écoulée. Afin d'obtenir les gaz complétement purs, il suffira, après avoir recueilli environ 1 litre de mélange gazeux, de manœuvrer le robinet à trois voies de manière à fermer l'entrée du tube abducteur et à mettre le flacon en communication avec l'air. En soulevant alors le flacon inférieur, l'eau, en rentrant, expulsera les gaz qui l'avaient déplacée. Quand le flacon aspirateur sera de nouveau rempli du liquide, on rétablira la communication du foyer avec l'aspirateur, et l'écoulement de l'eau déterminera la rentrée des gaz, purs alors de tout mélange.

Les premières expériences ont été faites sur le haut-fourneau de Villotte (Côte-d'Or), qui marche au charbon de bois et à l'air chaud (250° environ). La courbure de l'appareil pénétrait par la tuyère et plongeait de 20 centimètres dans la masse incandescente dont le creuset est rempli.

Dans cette région, la porcelaine fond et le platine se liquéfie pareillement; l'appareil a cependant très-bien fonctionné.

Les gaz contenaient:

	I	II
Oxygène	15,24	15,75
Hydrogène	1,80	»
Oxyde de carbone	2,10	1,30
Acide carbonique	3,00	2,15
Azote	77,86	80,80
	100,00	

Ainsi, l'oxygène reste sans action sur l'hydrogène, le charbon et l'oxyde de carbone au sein d'une masse combustible chauffée à une température supérieure à celle de la fusion du platine, ce qui confirme sur une vaste échelle les expériences de M. Henri Sainte-Claire Deville.

Pour vérifier les modifications que le refroidissement amène dans la composition des gaz, primitivement dissociés par une température élevée, on a pris du gaz au-dessus de la grille d'un four à souder le er, en un point où la température est telle que l'œil ne peut supporter l'éclat des briques voisines, et que la porcelaine y fond rapidement. Les gaz recueillis contenaient :

	III	IV
Oxygène	13,15	12,33
Oxyde de carbone	3,31	2,10
Acide carbonique	1,04	4,20
Azote	82,50	81,37
	100,00	100,00

Le tube, extrait du four, où il est resté un quart d'heure, est recouvert d'une couche épaisse de noir de fumée; ainsi, comme dans le haut-fourneau, l'oxygène a été à peu près sans action sur le charbon. Les corps combustibles sont cependant brûlés dans le courant gazeux, le fer s'y oxyde en développant une température bien supérieure à celle du four. Si tous les corps portés à une température suffisante peuvent être dissociés, ainsi que c'est probable, la tension de dissociation de l'oxyde de fer doit être bien plus faible que celle des gaz. A la température à laquelle l'auteur a opéré, l'affinité de l'oxygène pour le fer n'est donc pas détruite, et c'est grâce à la double action de la chaleur du foyer et de la température développée par l'oxydation que ce métal peut être soudé.

Comme terme de comparaison, après avoir établi la composition des gaz aux points où la température est la plus élevée, l'auteur a analysé les gaz après leur parcours sous une partie de la chaudière.

A 15 mètres de la grille le courant gazeux ne fond plus le cuivre, mais l'antimoine s'y liquéfie aisément : la température est donc supérieure à 500° en ce point. Ces gaz sont formés de :

	V	VI
Oxygène	8,00	7,30
Oxyde de carbone	2,40	4,02
Acide carbonique	7,12	7,72
Azote	82,48	80,96
	100,00	100,00

Les éléments gazeux que la température tenait dissociés se sont donc recombinés en partie; mais le phénomène est plus saisissant si, au lieu de recueillir les gaz dans l'appareil maintenu à 10°, on les aspire au moyen d'un simple tube métallique. Dans ce cas les gaz passant len-

tement de la température rouge à celle de l'aspirateur, leurs éléments se combinent de nouveau, comme le montrent les analyses ci-contre effectuées sur le même gaz, l'une au moyen du tube froid, et l'autre, n° VII, avec le tube métallique.

	Moyenne des deux analyses précédentes	VII
Oxygène	7,63	1,21
Oxyde de carbone	3,21	1,42
Acide carbonique	7,42	15,02
Azote	81,72	82,35
	100,00	100,00

Ainsi l'oxygène a disparu en grande partie pour former de l'acide carbonique aux dépens de l'oxyde de carbone, du noir de fumée et de l'oxygène.

La tension de dissociation est évidemment plus grande encore que celle que l'on a constatée dans les expériences précédentes, car les appareils employés pour recueillir ces gaz ne peuvent donner un refroidissement infiniment rapide, et il doit se produire des recompositions partielles.

A la suite de ce travail, M. H. Sainte-Claire Devillé fait remarquer que les résultats obtenus par M. Cailletet sont en concordance parfaite avec ceux qu'il a obtenus avec des gaz purs, intimement mélangés et introduits dans des fourneaux à flammes homogènes ; que, d'autre part, Ebelmen a démontré que les mélanges gazeux des fourneaux étaient homogènes : par conséquent, on ne peut pas objecter aux travaux de M. Cailletet qu'il y a à craindre que le mélange des gaz comburants et combustibles dans un fourneau ne soit pas intime, et que l'appareil de refroidissement subit enlève des gaz à des couches superposées dont la réaction n'est pas définitive.

Remarques sur l'eau oxygénée, par **M. C. HOFFMANN** (1).

On sait que M. Schœnbein prépare des dissolutions étendues d'eau oxygénée en agitant, au contact de l'air, de l'eau avec du zinc amalgamé, et qu'il en détermine la richesse en peroxyde d'hydrogène au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse; l'auteur, en vue de faciliter des expériences de cours, propose de recourir à l'iodométrie pour déterminer le titre de ces dissolutions. Cette mé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 188. [Nouv. sér., t. LX.] Novembre 1865.

thode présente un degré de précision suffisant pour le but qu'on se propose.

Pour obtenir des dissolutions plus concentrées, l'auteur indique le moyen suivant :

On fond du potassium dans un creuset de porcelaine et on le brûle au moyen d'un courant d'air; on obtient ainsi une masse d'un jaune verdâtre, riche en peroxyde de potassium, qu'on ajoute par petites portions à de l'acide hydrofluosilicique moyennement concentré; il se dégage de l'oxygène et il se dépose du fluosilicate de potassium. Le liquide, qui doit être un peu acide, renferme plus d'eau oxygénée que celui obtenu par l'oxydation lente des métaux. En refroidissant l'acide hydrofluosilicique au moyen d'un mélange réfrigérant formé d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude, on a facilement une dissolution renfermant 1/357 d'eau oxygénée. L'emploi du permanganate est nécessaire pour évaluer le titre de ces dissolutions.

Lorsqu'on ajoute du peroxyde de potassium à de l'acide tartrique, il se produit également de l'eau oxygénée en proportion relativement grande; dans ce cas, en raison de la présence de l'acide tartrique libre, il convient d'employer l'iodométrie pour doser le peroxyde d'hydrogène.

Action du chlore sur l'acide arsénieux, par M. BLOXAM (1).

L'auteur a cherché à préparer du chlorure d'arsenic en dirigeant un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'acide arsénieux; mais le résultat laisse à désirer. En dirigeant un courant de chlore sur de l'acide arsénieux finement pulvérisé et chauffé avec précaution, il se forme du chlorure d'arsenic bouillant à 131°; le résidu est un liquide incolore, transparent, qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, laquelle, chauffée plus fortement dans un courant de chlore, se volatilise totalement en dégageant de l'oxygène. Ce résidu est formé d'un mélange en proportions variables d'acides arsénieux et arsénique. L'auteur a obtenu une masse vitreuse analogue à la précédente en faisant passer des vapeurs d'acide arsénieux sur de l'acide arsénique fortement chauffé; mais cette masse n'est complétement transparente que lorsqu'elle renferme $1AsO^5$ pour $2AsO^3$. Cette combinaison s'obtient difficilement à l'état de pureté, parce qu'elle se décompose un peu au-dessus de la température à laquelle elle se forme.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 62. — *Zeitschrift für Chemie*, 2e sér., t. I, p. 537.

L'auteur recommande la réaction du chlore sur l'acide arsénieux pour la préparation du chlorure d'arsenic.

Sur la cristallisation de quelques métaux, par **M. Fr. STOLBA** (1).

Les métaux fusibles tels que le plomb, l'étain, le zinc et le bismuth, peuvent être obtenus facilement à l'état cristallisé en les coulant, à leur point de fusion, dans une boîte en carton, et décantant le métal fondu lorsque la solidification a commencé.

Le plomb est un des métaux qui cristallisent avec le plus de facilité; si l'on décante alors que les bords seulement se sont solidifiés, on remarque que la masse solide est formée d'une foule d'octaèdres réunis par leurs sommets ou leurs arêtes et laissant entre eux de nombreux intervalles; la longueur des arêtes est de 4 à 5 millimètres. Si l'on attend que la surface se soit solidifiée, on remarque alors que la masse solide est formée d'un enchevêtrement d'octaèdres groupés régulièrement d'une façon toute particulière. La forme cristalline du plomb paraît être un octaèdre régulier, mais il serait cependant possible qu'elle appartînt au système de l'octaèdre à base carrée.

L'étain du commerce ne cristallise que d'une manière très-confuse; il n'en est pas de même de celui que l'on obtient par la réduction de l'oxyde d'étain pur. Il donne alors des tables quadrangulaires de 2 millimètres environ d'épaisseur et ayant jusqu'à 1 centimètre de côté, striées horizontalement et verticalement; les angles sont quelquefois épointés; dans quelques cristaux, les faces sont courbes. Il n'y a pas de clivages.

Le zinc présente des prismes mal définis ou des pyramides quelquefois à faces très-larges. Le zinc récemment solidifié est très-cassant, il s'en sépare facilement des lames limitées par les faces d'une pyramide, et quelquefois des pyramides hexagonales bien formées, à surface rugueuse; les cristaux les plus petits présentent des faces polies.

Le bismuth cristallise, comme on sait, en rhomboèdres superposés. Lorsqu'on décante le métal liquide au moment où la surface commence à cristalliser, on obtient des tables triangulaires dont les arêtes ont quelquefois plus d'un centimètre de longueur; vues à la loupe, les faces présentent au centre un espace circulaire parfaitement lisse et proéminent, des arêtes et des angles parallèles à ceux qui limitent le cristal et qui appartiennent à des faces parallèles à la face principale; en outre, on remarque des stries très-fines normalement aux

(1) *Journal für praktische Chemi* t. XCVI, p. 178, 1865, n° 19.

arêtes. Ces cristaux présentent une grande flexibilité, ce qui est assez remarquable, le bismuth étant, dans les circonstances ordinaires, un métal cassant.

Préparation de la potasse et de la soude caustiques pures, par M. GRAEGER (1).

Les carbonates alcalins, amenés à un degré de pureté telle qu'ils ne contiennent plus que des traces de chlorures, sont d'abord traités par du carbonate d'argent, puis, à l'ébullition, par du marbre calciné; enfin on filtre la lessive sur un entonnoir dans le fond duquel on a placé des fragments de marbre et du marbre pulvérisé, qu'on lave d'abord à l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci passe parfaitement limpide.

Préparation du permanganate de potasse, par M. GRAEGER (2).

L'auteur prépare ce sel à l'état de pureté en employant, au lieu de manganèse ordinaire, de l'oxyde de manganèse obtenu par la calcination du carbonate manganeux, que l'on obtient facilement comme produit accessoire dans la fabrication du chlore, en précipitant les liqueurs chlorhydriques par du carbonate de soude et fractionnant les précipités. On calcine ensemble 130 parties d'oxyde de manganèse ainsi préparé, avec 100 parties de chlorate de potasse et 184 parties d'hydrate de potasse aussi peu carbonaté que possible.

Remarques sur l'extraction de l'indium, par M. WINCKLER (3).

L'emploi de l'hyposulfite de soude pour la séparation de l'indium de ses solutions, recommandé par M. Weselsky (4), n'est pas, suivant l'auteur, très-avantageux. Par l'ébullition d'une solution neutre d'indium avec de l'hyposulfite, une petite quantité seulement d'indium se précipite à l'état de sulfate basique et non de sulfure; avec des solutions acides, c'est du sulfure d'indium qui se sépare, mais la majeure partie de l'indium reste en dissolution. Tout l'indium n'est précipité par l'hyposulfite de soude que lorsqu'il se trouve à l'état d'hydrate; mais alors c'est à l'état de sous-sulfate et non à l'état de sulfure, et l'on arri-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 168.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 169.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 414.
(4) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 194 (1865).

verait plus facilement à cette précipitation en employant simplement du sulfate de soude.

L'auteur regarde comme plus avantageux, pour l'extraction de l'indium, de traiter la blende grillée par l'acide chlorhydrique, de précipiter, par un excès de zinc, l'indium, le cuivre, le plomb, le cadmium, etc., et de séparer ces métaux par l'hydrogène sulfuré et par le carbonate de baryte (1).

Sur l'indium, par **MM. KACHLER** et **SCHROETER** (2).

Les auteurs ont signalé la présence de l'indium dans une blende de Schœnfeld, près Schlaggenwald. M. Schrœtter modifie l'extraction de l'indium en traitant la blende, après le grillage, par l'acide sulfurique au lieu de l'acide chlorhydrique, et précipite immédiatement l'indium par le zinc, en fractionnant les précipités; la purification de l'indium est alors plus facile, par suite de ce fractionnement.

L'indium se rapproche beaucoup, par ses propriétés, du cadmium, à côté duquel il se place par ses propriétés électriques; il est plus électro-négatif que le cadmium.

La raie bleue de l'indium n'a pas de raie noire correspondante dans le spectre solaire; elle correspond au nombre 2523 dans l'échelle de M. Kirchhoff; la raie violette de l'indium est placée entre la raie G et la raie H; elle répond au nombre 3265,8. Outre ces deux raies, le spectre de l'indium en présente encore d'autres, mais il est possible qu'elles soient dues à des impuretés.

Recherches sur les combinaisons du niobium, par **M. C. MARIGNAC** (3).

L'auteur a signalé précédemment l'association constante dans la nature des acides du niobium et du tantale et montré que c'était là la cause des résultats erronés obtenus par Henri Rose dans l'étude des acides du niobium.

L'auteur croit devoir d'abord rappeler un travail important de M. Blomstrand sur ce sujet. Les recherches de ce dernier savant confirment les résultats constatés par M. Marignac. M. Blomstrand, en

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 282 (1865).

(2) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien*, p. 192 (1865). — *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 441.

(3) *Archives des sciences de la bibliothèque universelle de Genève*. Janv. 1866. — Voir les travaux de l'auteur sur ce sujet, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 371 (1865), et t. V, p. 118 (1866).

du fluotantalate de potasse (1), mais non purifié par de nouvelles cristallisations.

L'auteur a décomposé le fluoxyniobate brut par l'acide sulfurique, a lavé à l'eau, puis redissous dans l'acide fluorhydrique; la dissolution acide a été traitée par un peu de sulfate d'ammoniaque, puis on a concentré à consistance sirupeuse et repris par l'eau bouillante; on a eu un produit insoluble que l'on a recueilli. La liqueur filtrée a été de nouveau traitée par le sulfate d'ammoniaque, concentrée, etc.; on a eu un nouveau produit insoluble. Huit portions successives ont ainsi été obtenues; les densités respectives étaient 5,02, — 4,75, — 4,53, — 4,42, — 4,47, — 4,56, — 4,54 et 4,37.

La première densité s'applique au premier résidu, qui n'avait pas été dissous par l'acide fluorhydrique parce qu'on n'avait pas voulu en employer un trop grand excès. La dernière correspond au dépôt obtenu par l'ammoniaque dans la dernière liqueur, après élimination de quelques flocons d'oxyde de fer. Dans le premier produit, M. Marignac a pu constater la présence d'un peu d'acide tantalique en formant du fluotantalate de potasse; de plus, il y a trouvé un peu d'acide tungstique (ce qui explique l'excès de densité) et une trace d'acide stannique. La présence de ces acides s'explique par ce fait que l'acide sulfhydrique ne précipite pas complétement le tungstène et l'étain à l'état de sulfures dans les liquides provenant de l'attaque des minéraux par le bisulfate de potasse, après lavage du produit et dissolution des acides dans l'acide fluorhydrique.

Le second produit renfermait encore un peu d'acide tungstique; celui-ci, ayant été éliminé par la fusion avec du soufre et du carbonate de soude, a donné un acide qui, après cette purification, avait pour densité 4,58. Après une nouvelle purification, on en a séparé un peu d'acide tantalique en formant du fluotantalate de potasse. Sa densité est alors devenue 4,54.

Le dernier produit, d'une densité de 4,37, contenait le quart de son poids d'acide titanique, circonstance qui permet à l'acide niobique de rester en dissolution en présence du sulfate d'ammoniaque en excès. Cette dissolution, précipitée par l'ammoniaque, puis traitée par l'acide sulfurique concentré, donne un produit complétement soluble dans l'eau froide.

M. Marignac croit donc pouvoir conclure finalement que l'acide nio-

(1) L'emploi de l'acide fluorhydrique substitué à l'acide chlorhydrique permet d'obtenir des précipités qui se rassemblent mieux et des liqueurs qui peuvent filtrer claires.

bique extrait des columbites est un acide unique d'une densité égale à 4,5 environ. Les densités 3 et 3,8, observées par M. Hermann, proviennent principalement de la présence de l'acide tantalique et de l'acide titanique.

M. Blomstrand est arrivé à des conclusions conformes à celles de M. Marignac.

II. — *Séparation de l'acide niobique et de l'acide tantalique.*

La nouvelle méthode employée par M. Marignac est fondée sur la différence de solubilité du fluotantalate et du fluoxyniobate de potasse.

Le fluotantalate de potasse exige pour se dissoudre 151 à 157 parties d'eau acidulée par l'acide fluorhydrique à la température ordinaire.

Le fluoxyniobate exige 12,5 à 13 parties d'eau froide. L'un et l'autre sont plus solubles dans l'eau bouillante. Les cristaux provenant de l'une ou l'autre dissolution ne peuvent être confondus. Le fluotantalate est aciculaire, le fluoxyniobate est lamellaire. Nous renvoyons le lecteur au mémoire original pour les détails relatifs à l'analyse des columbites. Nous dirons seulement que l'auteur emploie la méthode d'attaque de M. H. Rose par le bisulfate de potasse, mais avec une quantité moindre de ce sel (trois fois le poids seulement). On détermine, après calcination, le poids collectif des acides niobique et tantalique; on refond de nouveau avec le bisulfate de potasse; on enlève le sulfate par l'eau et on attaque le résidu par l'acide fluorhydrique, puis on ajoute peu à peu une dissolution bouillante de fluorhydrate de fluorure de potassium; par une concentration convenable, on obtient le dépôt de fluotantalate de potasse, qu'on lave à l'eau froide sur un filtre taré jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus avec la noix de galle un précipité orangé.

Dans son premier mémoire, l'auteur avait conclu à l'association de l'acide niobique avec un nouvel acide sur la nature duquel il ne s'était pas prononcé; il a reconnu depuis que cet acide était de l'acide titanique.

L'association de l'acide titanique et de l'acide stannique à l'acide niobique et à l'acide tantalique est très-fréquente, suivant l'auteur; mais il fait remarquer que cette association ne prouve rien en faveur de l'identité de formule chimique de ces divers acides (1).

(1) Voir le mémoire suivant sur la constitution des composés du tantale, p. 118.

Minéraux niobifères.

L'auteur indique les proportions suivantes d'acide tantalique dans les columbites et tantalites.

		Densité.	Ac. tantalique.
1.	Columbite du Groenland	5,36	3,3
2.	— de Acworth (New-Hamsphire)	5,65	15,8
3.	— de la Vilate près Limoges	5,70	13,8
4.	— de Bodenmais (*Dianite*)	5,74	13,4
5.	— de Haddam (Connecticut)	5,85	10,0 (?)
6.	— de Bodenmais	5,92	27,1
7.	— de Haddam	6,05	30,4
8.	— de Bodenmais	6,06	35,4
9.	— de Haddam	6,13	31,5
10.	Tantalite	7,03	65,6

On peut juger par ce tableau de l'influence de la proportion d'acide tantalique sur la densité.

Tous ces minéraux sont riches en acide niobique et contiennent un peu d'acide stannique.

Suivant l'auteur, l'acide niobique existe dans les tantalites comme l'acide tantalique existe dans les columbites, fait signalé d'ailleurs par M. Hermann et par M. Blomstrand.

L'auteur a constaté avec soin l'identité de l'acide qui accompagne l'acide niobique dans ces minéraux avec un acide tantalique d'une origine authentique extrait de quelques échantillons de tantalite de Suède.

L'analyse de cette tantalite de Suède a donné à M. Marignac :

Acide tantalique	65,00
Acide niobique (titanifère)	10,88
Acide stannique	6,10
Protoxyde de fer	8,95
— de manganèse	6,61
	98,14

En admettant la constitution proposée par l'auteur pour l'acide niobique et l'acide tantalique, et l'isomorphisme de ces deux acides, les columbites et les tantalites seraient toutes représentées par la formule générale

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Nb^2O^3 \\ Ta^2O^3 \end{matrix} \quad (1)$$

Dans le mémoire inséré à la suite de celui-ci, l'auteur établit que les vraies formules des acides tantalique et niobique sont :

Ta^2O^5 Nb^2O^5. (*Rédact.*)

et les limites extrêmes de leur composition seront :

	Tantalite.		Niobite.
Ta^2O^3	85,5 p. %	Nb^2O^3	78,8 p. %
FeO	14,4 —	FeO	21,2 —
	100,0		100,0

Ces nombres s'accordent avec l'observation lorsqu'on analyse des variétés pures.

Les tantalites donnent des nombres compris entre 83 et 85,8 pour l'acide tantalique, et les niobites du Groenland 76 à 78 d'acide métallique. Les autres variétés donnent des nombres intermédiaires.

Wolfram.

M. Marignac, ayant reçu de M. le professeur Woehler 12 gr. d'un résidu obtenu par le traitement d'une quantité assez considérable de wolfram de Zinnwald et de Schlackenwald, pour y rechercher le niobium qui y était soupçonné, a trouvé dans ce résidu les acides suivants :

Acide tantalique	17,3
— titanique	5,4
— niobique	76,3
	99,0

Euxénite de Norwége.

Ce minéral contient 2,6 d'eau et 52,2 p. % d'acides métalliques L'auteur a fondu 2gr,238 de ces acides métalliques avec du fluorure de potassium et soumis à des cristallisations réitérées.

Sur ces 2gr,238 d'acides, M. Marignac a obtenu :

Acide niobique titanifère	0,393	1,098 = 49,1 p. %
— niobique à peu près pur	0,454	
— niobique	0,251	
— titanique	0,977	0,977 = 43,7
		2gr,075 = 92,8 p. %

On voit, par la perte considérable qui a eu lieu, combien cette méthode est encore imparfaite.

Ces résultats sembleraient indiquer que les deux acides de l'euxénite seraient dans le rapport de 1 équivalent d'acide niobique à 3 équivalents d'acide tantalique.

Recherches sur les combinaisons du tantale, par M. MARIGNAC (1).

Dans un mémoire précédent sur les combinaisons du niobium, l'auteur avait déjà signalé l'isomorphisme du fluotantalate et du fluoniobate de potasse conduisant à attribuer au premier sel la formule :

$$KFl,TaFl^5$$

et à l'acide tantalique la formule Ta^2O^5 analogue à celle de l'acide niobique.

Les nouvelles recherches de l'auteur sur les principales combinaisons du tantale confirment entièrement cette manière de voir.

L'auteur s'est procuré pour ce travail une assez grande quantité d'acide tantalique par le traitement de diverses columbites, et surtout de la columbite de Haddam, qui contient 31,5 p. % d'acide tantalique.

Poids atomique du tantale. — H. Rose avait déduit ce poids atomique de la composition du chlorure et avait adopté le nombre 137,6 (860,2 pour O = 100); mais les résultats des analyses concordaient peu, et on sait aujourd'hui que le chlorure de tantale qui avait servi à ces expériences était mélangé de chlorure de niobium.

L'auteur a eu recours à l'analyse des fluotantalates cristallisables et susceptibles de purification, principalement des fluotantalates cristallisés de potasse et d'ammoniaque; ces sels ne contiennent pas d'eau de cristallisation et ne sont pas altérés par une température de 100°.

Après avoir préparé le fluotantalate de potasse bien pur et exempt de fluosilicate de potasse, M. Marignac l'a traité par l'acide sulfurique pur et concentré; on chasse peu à peu l'acide sulfurique en excès et on porte finalement à une température de 400°. On fait bouillir avec l'eau, qui dissout le bisulfate de potasse et laisse le sulfate tantalique en petits cristaux grenus qui donnent par une forte calcination de l'acide tantalique.

Le bisulfate de potasse est amené (par évaporation et calcination) à l'état de sulfate neutre de potasse que l'on pèse.

Quatre analyses très-concordantes ont donné en moyenne les nombres suivants :

Acide tantalique	56,6 p. %
Sulfate neutre de potasse	44,3 —

ce qui donne Ta = 182,3, et pour l'équivalent de l'acide tantalique et sa formule

$$Ta^2O^5 = 444,6$$

(1) *Archives des sciences de la Bibliothèque universelle de Genève*, 1866.

Si l'on n'introduit dans le calcul que le poids du sulfate de potasse comparé à celui du fluotantalate $TaFl^5,2KFl$, on trouve pour l'équivalent de ce fluotantalate 392,8, d'où Ta = 181,8, nombre voisin du précédent : on voit donc que l'on n'a pas de perte à craindre par volatilisation du fluorure de tantale.

Le fluotantalate d'ammoniaque perd 36,75 de son poids pour se convertir en acide tantalique. Cette perte correspond au remplacement de $2AzH^4 + 7Fl = 169$ par $5/2\ O = 40$, laissant une différence de 129.

En posant 36,75 : 100 : : 129 : x, on aura $x = 351,0$ équivalent du fluotantalate d'ammoniaque, d'où l'équivalent du tantale = 182. Tel est le nombre adopté par M. Marignac ; il est plus fort que le nombre adopté par H. Rose d'après l'analyse du chlorure mal purifié (1).

Acide tantalique. — Densité : 7,60 à 7,64.

L'auteur croit qu'on peut admettre, dès à présent, l'existence des deux types suivants :

1° L'acide tantalique monobasique Ta^2O^5 dont les sels ont pour formule :

$$MO,Ta^2O^5.$$

A ce type appartiennent les tantalites.

2° L'acide tantalique quadribasique provenant de la condensation de 3 molécules du précédent. Formule des sels :

$$3Ta^2O^5,4MO.$$

Les tantalates de potasse et de soude appartenant à ce dernier type, cristallisent bien.

L'auteur a analysé plusieurs tantalates alcalins.

Oxyde brun de tantale. — M. Marignac rappelle que Berzélius a obtenu cet oxyde en calcinant l'acide tantalique au creuset brasqué. Grillé au rouge, il fixe environ 4 p. $^0/_0$ d'oxygène pour revenir à l'état d'acide tantalique. Sa formule doit donc être TaO^2 et exige 3,74 d'oxygène pour repasser à l'état d'acide tantalique.

Sulfure de tantale. — Le sulfure obtenu en chauffant à une haute température l'acide tantalique en présence d'un courant de vapeur de

(1) M. Marignac fait remarquer que les déterminations des poids atomiques du niobium et du tantale manifestent entre ces corps et deux autres métaux ayant aussi beaucoup d'analogie entre eux, savoir : le molybdène et le tungstène, un rapprochement curieux qui s'ajoute aux exemples de parallélisme que M. Dumas a signalés entre diverses séries de corps simples formant des familles naturelles. La différence respective des deux poids atomiques est pour chaque cas = 88. En effet, 184 — 96 = 182 — 94. F. L.

sulfure de carbone, a donné des résultats concordants avec les analyses de Berzélius, de H. Rose et de M. Hermann.

Ces analyses permettent d'assigner à ce sulfure la formule

$$TaS^2.$$

Chlorure de tantale. — M. Marignac, qui admet que la formule $TaCl^5$ est celle qui convient au chlorure de tantale, fait remarquer que sa densité de vapeur théorique devrait être 12,84. M. Henri Deville, qui l'a déterminée, a trouvé un nombre notablement plus faible; mais à l'époque où elle a été prise, on ignorait l'association de l'acide niobique avec l'acide tantalique, et les moyens de les séparer (1).

Fluotantalates. — L'acide tantalique non calciné se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique et donne naissance à des fluosels solubles et cristallisables dont quelques-uns ont déjà été étudiés, mais incomplétement, par Berzélius et H. Rose.

Il ne paraît pas exister de fluoxytantalates correspondant aux fluoxyniobates, à moins qu'on ne considère comme tels les composés insolubles qui tendent à se produire lorsqu'on fait redissoudre dans l'eau pure les fluotantalates; mais ces composés ne cristallisent pas et ne présentent pas de composition bien constante.

Fluotantalate de potasse $TaFl^5,2KFl$. — Cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit; il est isomorphe avec le fluoniobate. Il est plus soluble à chaud qu'à froid; il a déjà été obtenu par Berzélius et par H. Rose. Ce dernier chimiste paraît l'avoir obtenu mélangé de fluoniobate.

Par une ébullition prolongée au contact de l'eau, il se change en un sel insoluble dont la composition se rapproche de la formule :

$$Ta^2O^5 + 2(2KFl,TaFl^5),$$

mais qu'on peut considérer comme un mélange de fluotantalate et d'acide tantalique.

La formation de ce composé insoluble donne le moyen de constater la plus petite quantité de fluotantalate dans le fluoxyniobate de potasse.

(1) MM. Henri Deville et Troost ont bien voulu nous communiquer les résultats de déterminations récentes de la densité de vapeur du chlorure de tantale sur des échantillons purifiés avec un soin tout particulier par M. Delafontaine. Les expériences donnent une moyenne = 12,42.

Les résultats sont les mêmes, soit qu'on opère à 350° ou à 440°. La densité expérimentale obtenue par MM. Henri Deville et Troost s'accorde parfaitement avec la densité théorique et confirme la formule $TaCl^5$ admise par M. Marignac pour le chlorure de tantale. F. L.

Fluotantalate de soude $TaFl^5 + 2NaFl + H^2O$. — Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit; l'eau de cristallisation s'en va même avant 100°.

Si l'on dissout ce sel dans l'eau et que l'on concentre, on obtient un sel en grains cristallins indéterminables. Ce nouveau sel a pour composition :

$$TaFl^5,3NaFl.$$

Les analyses de M. Marignac s'accordent avec celles que H. Rose avait données pour ce sel.

Fluotantalate d'ammoniaque $TaFl^5,2AzH^4Fl$. — Ne contient pas d'eau de cristallisation, très-soluble dans l'eau, cristallise en lames minces rectangulaires à bords biseautés.

Fluotantalate de zinc $TaFl^5,2ZnFl + 7Aq$. — Cette formule n'est qu'approchée. Ce sel est trop déliquescent pour se prêter à une purification rigoureuse; on l'obtient en ajoutant de l'oxyde de zinc à une dissolution d'acide tantalique dans un excès d'acide fluorhydrique.

Fluotantalate de cuivre $TaFl^5,2CuFl + 4Aq$. — Se prépare comme le précédent; il est tout aussi soluble : on a pu l'obtenir en beaux cristaux bleus, transparents présentant des prismes rhomboïdaux avec pointement à quatre pans; les cristaux sont trop déliquescents pour se prêter à une détermination cristallographique.

On voit que tous les fluotantalates obtenus par l'auteur appartiennent à un même type de composition : il ne peut rester aucun doute sur la composition du fluorure de tantale et sur celle de l'acide tantalique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un nouveau minéral de Bornéo, la Laurite, par M. F. WOEHLER (1).

Ce minéral se trouve associé au minerai de platine de Bornéo, accompagné d'or, de diamant et de cinabre; il se présente en petits grains noirs brillants d'un très-grand éclat; il est constitué par du *sulfure de ruthénium*, quelquefois mêlé ou combiné avec du sulfure d'osmium. L'auteur lui a donné le nom de *laurite*. C'est la première fois

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 1059 (1866).

qu'on rencontre l'un des métaux de la mine de platine à l'état de sulfure naturel.

Les petits grains ou globules de laurite ont tout au plus 1/2 millimètre; ce sont des grains polyédriques à facettes brillantes dont la forme dérive de l'octaèdre régulier, d'après les observations de M. Sartorius de Waltershausen. La couleur et l'éclat rappellent le fer oligiste cristallisé. La densité = 6,99; elle raye le quartz, mais elle est très-cassante. L'eau régale bouillante et le bisulfate de potasse fondu au rouge ne l'attaquent pas. On fait l'attaque par l'hydrate de potasse et le nitre; le minéral s'y dissout; en traitant ensuite par l'eau la masse brune, on obtient une dissolution d'une couleur orangée magnifique, exhalant l'odeur de l'acide osmique, surtout quand on la sature par l'acide azotique qui forme en même temps un précipité noir de sesquioxyde de ruthénium. Le minéral, chauffé dans un courant d'hydrogène, perd 31,8 p. % de soufre.

L'analyse a donné :

Ruthénium	65,18
Osmium	3,03
Soufre	31,79
	100,00

L'analyse ayant été faite sur 0gr,3145 seulement, l'osmium a été dosé par différence; le ruthénium doit être un peu fort parce qu'il contenait un peu d'osmium. Toutefois, cette analyse suffit pour démontrer que la laurite est constituée essentiellement par du sesquisulfure de ruthénium Ru^2S^3 mêlé ou combiné avec un sulfure d'osmium, peut-être isomorphe. Si l'on admettait que l'osmium y est à l'état de OsS^4, correspondant à l'acide osmique, on pourrait déduire de l'analyse la formule :

$$12\,(Ru^2S^3) + OsS^4,$$

qui donnerait :

Ruthénium	62,9
Osmium	5,0
Soufre	32,1

Sur la brushite, nouveau minéral contenu dans le guano, par M. MOORE (2).

Ce minéral a été trouvé dans un guano provenant des îles Avis, dans la mer des Caraïbes; il s'y trouve en concrétions formées de prismes transparents, blanc-jaunâtre, d'une densité égale à 2,208; la dureté est

(1) *American Journal of science and arts*, 2e sér., t. XXXIX, p. 43.

de 2,25 ; ces prismes sont clivables dans la direction de leur axe principal.

Chauffés dans un ballon, ces prismes perdent de l'eau à une température élevée; au chalumeau, ils fondent en se boursouflant, et donnent une masse cristalline par le refroidissement. La composition du minéral est exprimée par la formule

$$2CaO,HO,PbO^5 + 4HO;$$

il ne renferme que des traces d'alumine et de magnésie.

Les cristaux ont été mesurés par M. Dana ; ils appartiennent au système monoclinique ; le rapport des axes est $a : b : c = 0,5396 : 1 : 2,614$. Clivage facile parallèlement à l'axe b, grande diagonale de la base du prisme.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherche de l'acide sulfurique libre dans l'acide acétique ou le vinaigre (1).

L'essai se fait sur 50 centimètres cubes environ de l'acide à essayer ; on fait bouillir dans une cornue avec une très-petite quantité d'amidon, jusqu'à ce que la moitié du liquide ait distillé; après refroidissement, on ajoute une goutte de teinture d'iode. S'il se produit, dans ces circonstances, une coloration bleue, on peut être assuré de l'absence de l'acide sulfurique; si cette coloration bleue ne se manifeste pas, on peut conclure à la présence de l'acide sulfurique qui, réagissant sur l'amidon, l'aura transformé en glucose. On sait que le glucose ne donne avec la teinture d'iode aucune coloration particulière. L'acide sulfurique, ainsi décelé, pourra être dosé par les procédés ordinaires.

Analyse qualitative d'un mélange d'acides arsénieux et arsénique par l'hydrogène sulfuré, par M. J. C. LEHMANN (2).

Parmi les réactions qui servent à distinguer ces deux acides, la plus certaine est celle de l'hydrogène sulfuré. Ce réactif donne avec l'acide arsénieux, ou avec les arséniates en présence de l'acide chlorhydrique, un précipité immédiat, tandis que l'acide arsénique, comme on sait, n'est

(1) *Boettger's polytechnisches Notizblatt*, 1865, n° 24.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 162, (1865).

précipité qu'au bout de quelque temps. Les expériences de l'auteur ont eu pour but de définir les conditions de ces précipitations, et il en conclut que : lorsqu'une solution arsénicale acide donne immédiatement un précipité jaune par l'hydrogène sulfuré, ou au moins avant le temps nécessaire pour amener la précipitation de l'acide arsénique, c'est-à-dire 2 à 3 minutes : la liqueur renferme de l'acide arsénieux; si, au contraire, ce précipité ne se forme pas, l'acide arsénieux fait défaut; lorsque la liqueur séparée de ce précipité donne encore un précipité avec l'hydrogène sulfuré, et que ce précipité est plus pâle et plus divisé, ou peut être assuré de la présence simultanée de l'acide arsénique.

Notices analytiques, par M. STOLBA (1).

Séparation de la magnésie et des alcalis.—L'insolubilité du fluosilicate de potasse dans une liqueur alcoolique permet de déterminer exactement la quantité de potasse qui se trouve dans une solution magnésienne. On recueille le précipité, on le lave à l'alcool et on le titre comme cela a été indiqué dans un mémoire précédent (2). Si l'on veut doser encore la magnésie dans la liqueur filtrée, il faut précipiter l'excès d'acide fluosilicique ajouté par la potasse, en présence d'alcool, filtrer et précipiter la magnésie à la manière ordinaire.

Ce procédé n'est applicable à la séparation de la soude et de la magnésie que si le sel magnésien qui existe dans la liqueur est très-soluble dans l'alcool comme le chlorure ou l'azotate, car le fluosilicate de soude exige une assez forte quantité d'alcool pour se précipiter totalement.

Si la potasse et la soude se trouvent en même temps associées à la magnésie, il faut transformer le mélange de fluosilicates alcalins en chlorures, ce qui se fait assez facilement par une calcination ménagée avec du sel ammoniac.

Si le sel magnésien contient un acide libre ou des sels ammoniacaux, il faut chasser ceux-ci par la calcination.

Détermination volumétrique de l'acide silicique. — Le dosage de la silice dans les silicates solubles peut se faire en la transformant en fluosilicate de potasse et titrant ce sel (*loc. cit.*). On étend d'eau la solution du silicate, on la colore par de la teinture de tournesol et on acidifie avec quelques gouttes d'acide acétique. On y ajoute ensuite

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 172.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 116 (1865).

une solution acide de fluorure de potassium en excès, son propre volume d'alcool, et on recueille le précipité, qu'on lave ensuite à l'alcool. L'auteur prépare d'avance la solution de fluorure de potassium, qu'il colore par du tournesol acidulé d'acide acétique, et qu'il conserve dans des flacons enduits intérieurement de paraffine. Il opère la précipitation dans des vases recouverts de même d'une couche de cette substance.

Recherches analytiques, par M. W. GIBBS (1).

Séparation de l'alumine et de l'oxyde ferrique des autres oxydes. Cette séparation s'effectue très-bien par l'ébullition avec l'acétate de soude; il faut seulement avoir soin de redissoudre le précipité de sous-acétate dans un acide et de recommencer la précipitation une seconde fois. Il faut en outre opérer sur des solutions étendues (un demi-litre environ pour 1 gramme de Fe^2O^3 et Al^2O^3); la quantité d'acétate de soude doit être suffisante pour transformer tous les sels en acétates, et l'acétate doit être ajouté à froid. L'oxyde de chrome ne peut pas être séparé de l'alumine et du fer par ce moyen.

Séparation du chrome d'avec le fer, l'alumine, le manganèse, le cobalt, etc. La méthode de l'auteur est basée sur la facilité avec laquelle l'oxyde de chrome est transformé en acide chromique lorsqu'on le traite, en solution alcaline, par le chlore, le bioxyde de plomb, etc. On dissout la solution chromique *neutre,* on y ajoute de l'acétate de soude et on fait passer, à chaud, un courant de chlore; on neutralise de temps à autre avec de la soude et on chasse l'excès de chlore par l'ébullition; si la liqueur ne renferme pas d'acide sulfurique, on peut précipiter par le chlorure de baryum et peser le chromate obtenu; s'il y a de l'acide sulfurique, on précipite par la baryte, on traite le précipité par la soude à l'ébullition, et l'on ajoute de l'azotate mercureux à la liqueur filtrée, ou bien on y réduit l'acide chromique et l'on pèse l'oxyde de chrome. On peut aussi précipiter la liqueur, après son oxydation, par l'acétate de plomb.

L'analyse d'un fer chromé peut se faire en traitant le minéral, finement pulvérisé, par une solution concentrée de fluorhydrate de fluorure de potassium, évaporant à sec et calcinant légèrement le résidu; on chasse ensuite le fluor à l'état de FlH par l'acide sulfurique et on opère comme plus haut. Le fer et l'alumine se précipitent par

(1) *Sillim. American Journ.* [2], t. XXXIX, p. 58. — *Journal für praktische Chemie,* t. XCV, p. 356, (1865), n° 14.

l'ébullition de la liqueur et l'on précipite, dans la liqueur filtrée, l'acide chromique par la baryte.

Séparation du manganèse d'avec le cobalt, le nickel et le zinc. On ajoute à la liqueur, aussi neutre que possible, un excès d'acétate de soude, quelques gouttes d'acide acétique, et on porte à l'ébullition en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré; le zinc, le nickel et le cobalt sont précipités à l'état de sulfures; on lave ceux-ci avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis on les transforme en cyanures doubles après les avoir dissous dans HCl; la solution des cyanures, traitée par le sulfure de sodium, donne un précipité de sulfure de zinc; on sépare ensuite le cobalt et le nickel d'après la méthode suivante.

On peut aussi précipiter le manganèse en même temps que le zinc, en le transformant en cyanure double, ainsi que les autres métaux, et en précipitant la solution par le sulfure de sodium.

Si la liqueur renferme de l'oxyde d'urane, celui-ci, n'étant pas précipité par l'hydrogène sulfuré en présence d'un acétate, peut facilement être séparé, en même temps que le manganèse, du zinc, du nickel et du cobalt.

Séparation du cobalt et du nickel. L'auteur modifie le procédé de M. Liebig en employant l'oxyde de mercure dissous dans du cyanure de mercure, obtenu en faisant bouillir du cyanure de mercure avec un excès d'oxyde de mercure; cette solution, ajoutée à une liqueur renfermant du nickel et du cobalt à l'état de cyanures, en sépare le nickel à l'état de protoxyde pur qu'on filtre, qu'on calcine et qu'on pèse; le cobalt est alors donné par différence, si l'on a préalablement pesé les deux oxydes ensemble.

Emploi de l'électrolyse pour séparer le cuivre du nickel. La solution cuivrique est mise dans une capsule de platine en rapport avec le pôle négatif d'une pile; un fil de platine formant le pôle positif plonge dans la solution. En faisant passer dans la liqueur le courant fourni par deux petits éléments Bunsen, le cuivre se dépose dans la capsule de platine; au bout de 2 ou 3 heures, l'opération est terminée; on lave alors le dépôt de cuivre, on le sèche dans le vide et on pèse la capsule de platine. Il faut seulement veiller à ce que le courant soit faible, sans quoi le cuivre pourrait se déposer à l'état spongieux; dans ce cas il est très-oxydable.

Le nickel, en solution ammoniacale, soumis à l'influence d'un courant galvanique faible, donne pareillement un dépôt de nickel métallique.

Sur la réduction de l'oxyde d'étain par le cyanure de potassium, par M. BLOXAM (1).

Dans la réduction de l'oxyde d'étain par le cyanure de potassium fondu, il peut arriver, si celui-ci renferme du sulfate de potasse, qu'on ne retrouve pas tout l'étain en suivant la marche ordinaire, parce qu'une partie de ce métal se trouve amenée à l'état de sulfure; si le cyanure ne renferme que peu de sulfate, il reste du protosulfure d'étain lorsqu'on reprend la masse par l'eau; lorsque la quantité de sulfate est plus considérable, l'eau dissout du sulfure stannique, à la faveur de l'alcali qui se trouve en liberté dans le produit fondu. Si donc on fait usage, dans l'analyse, de cyanuré de potassium du commerce, il faut toujours s'assurer de la présence du sulfure stanneux dans le résidu insoluble, et du sulfure stannique dans la solution aqueuse.

On peut remplacer le cyanure de potassium par le cyanure jaune; dans ce cas, il se forme un alliage d'étain et de fer soluble dans l'acide chlorhydrique.

Recherche du zinc. — La détermination du zinc au chalumeau, dans un mélange de sulfures, à l'aide de la solution de cobalt, se fait avec une grande certitude en redissolvant le sulfure, le précipitant par un excès de soude, et ajoutant quelques gouttes d'une solution de cobalt; le précipité donne alors très-facilement la coloration vert-bleuâtre lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine.

Sur la séparation des métaux du platine, par M. CAREY LEA (2).

Le minerai sur lequel l'auteur a opéré est un osmiure d'iridium de Californie; ce minerai, fondu d'abord avec du salpêtre et de la potasse, fut repris par l'eau régale et le résidu fondu de nouveau avec du salpêtre; ce traitement fut répété plusieurs fois pour enlever autant que possible l'osmium. L'ébullition avec l'eau régale fut maintenue pendant longtemps, en même temps qu'on faisait passer dans le liquide un fort courant d'air. La solution fut alors traitée par le sel ammoniac, suivant la méthode de M. Claus, et le précipité lavé d'abord avec une solution concentrée, puis avec une solution étendue de ce sel. Le précipité était formé de chlorure double d'iridium et d'ammonium

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 97.

(2) *Sillim. American Journ.* [2], t. XXXVIII, p. 81 et 248. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 351 (1865), n° 14.

accompagné d'un peu de chlorures doubles ammoniacaux de ruthénium, d'osmium, de rhodium et de platine; la solution concentrée de sel ammoniac renfermait presque tout le chlorure de ruthénium, et la solution étendue de sel ammoniac contenait de petites quantités d'iridium, de rhodium et de ruthénium.

Pour extraire l'iridium du précipité, l'auteur le réduit par l'acide oxalique. Le chlorure double d'iridium fut dissous dans 25 fois son poids d'eau bouillante et la solution additionnée de cristaux d'acide oxalique jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus d'effervescence; on maintint l'ébullition pendant quelques minutes en neutralisant par l'ammoniaque; au bout de quelques jours, le chloroplatinate d'ammoniaque s'est entièrement déposé, avec des traces de chlorure d'iridium, si celui-ci n'a pas été complétement transformé en sesquichlorure; on transforme alors de nouveau ce sesquichlorure en perchlorure, qu'on précipite à l'état de sel ammoniacal qui est alors complétement exempt de ruthénium.

La solution concentrée de sel ammoniac qui renferme le chlorure de ruthénium fournit facilement des cristaux de chlororuthénate d'ammonium.

Enfin, la dernière solution, renfermant des traces de rhodium, de ruthénium et d'iridium, est évaporée à sec; le résidu pulvérisé très-finement, traité par une solution concentrée de sel ammoniac, qui lui cède tout le ruthénium avec des traces de rhodium, puis avec une solution étendue de sel ammoniac qui ne laisse que l'iridium.

L'emploi de l'acide oxalique pour la réduction du chlorure d'iridium est préférable à celui de l'hydrogène sulfuré, qui précipite généralement une partie des métaux à l'état de sulfures. L'acide oxalique ne réduit que très-lentement les chlorures de platine et de ruthénium, tandis qu'il réduit immédiatement le perchlorure d'iridium à l'état de sesquichlorure.

La *baryte* dissout le chlorure double d'iridium et d'ammonium, en laissant un précipité d'un vert olive et en donnant une solution incolore qui se colore en vert olive par la chaleur, puis en jaune en donnant subitement un précipité volumineux gris ou brun jaunâtre. Le précipité vert olive se dissout dans les acides en laissant une poudre noire et en donnant une solution vert olive; le précipité brun jaunâtre, récemment obtenu, se comporte de même, mais séché à 100° il donne ensuite une solution bleue. Ces précipités renferment évidemment du sesquioxyde d'iridium, qui se transforme de nouveau en trioxyde.

Le sesquichlororuthénate d'ammonium est précipité à froid par la

baryte; quant au chlororuthénate il ne l'est pas, mais si l'on chauffe, la solution brunit et se trouble, mais ce trouble disparaît par un excès de baryte.

La baryte donne avec le chlorure de palladium un précipité brun insoluble dans un excès.

La baryte agit à peine à froid sur la solution du chlorure de platine; à chaud, il se forme un précité d'un blanc sale.

Le sesquichlorure de rhodium donne un précipité soluble dans un excès de baryte.

Le sesquichloro-iridate d'ammonium en solution étendue est toujours d'un vert olive; si par transparence cette solution paraissait rouge, ce serait un indice de la présence du chlorure de ruthénium ou du sesquichlorure de rhodium. En solution concentrée, il est rouge par réflexion et par transparence, mais la solution paraît trouble. Moyennement concentrée, cette solution est d'un vert olive par réflexion et d'un rouge vineux par transparence; le sel solide présente lui-même ce dichroïsme.

Le ruthénium présente avec l'*hyposulfite de soude* une réaction très-caractéristique et très-sensible. Lorsqu'à une solution bouillante de ce sel additionnée d'ammoniaque on ajoute quelques gouttes d'une solution de sesquichlorure de ruthénium, il se produit une coloration d'un rouge pourpre qui peut servir à déceler dans une liqueur $\frac{1}{100000}$ de sel de ruthénium. Lorsque le ruthénium est mélangé de 500 parties d'iridium, la coloration, au lieu d'être rouge ou rose, est orangée. C'est le réactif le plus sensible du ruthénium, car le sulfocyanure de potassium ne permet plus de le reconnaître lorsqu'il est mélangé de 50 parties environ d'iridium.

Le perchlorure de ruthénium, qui par l'ammoniaque seule est coloré en jaune paille, devient d'un rouge vineux par l'action simultanée de l'hyposulfite de soude et de l'ammoniaque; les sels de sesquioxyde de rhodium, dans les mêmes circonstances, donnent une coloration d'un jaune paille; le chlorure de platine une solution d'un rouge intense, après avoir d'abord donné un précipité de chloroplatinate d'ammonium. Le chlorure de palladium devient d'un jaune citron à froid, brun à chaud.

L'auteur n'a pas obtenu pour le ruthénium la réaction indiquée par Gibbs avec le sulfure d'ammonium et l'azotate de potasse.

L'acide *tétrathionique* donne dans les solutions étendues de palladium, à froid, une coloration brune; avec une solution plus concentrée, un précipité brun. Cette réaction a lieu en présence des autres

métaux du platine dont les solutions ne sont attaquées qu'à l'ébullition par ce réactif; le perchlorure de ruthénium est précipité en brun dans une solution acide; en présence de l'ammoniaque, il y a une coloration jaune. Le sesquichlorure de ruthénium se décolore d'abord, puis donne un trouble gris; le perchlorure d'iridium est décoloré, le sesquichlorure est coloré en rouge vineux dans une liqueur acide; le chlorure de platine, enfin, est coloré en rouge vineux.

Le chlorure de palladium peut être distingué des chlorures de ruthénium et d'iridium par le précipité qu'il donne avec le *sulfate de quinine*.

Le *chlorure stanneux* peut servir à distinguer le sesquichlorure d'iridium du sesquichlorure de ruthénium : le premier donne un précipité soluble dans la potasse et qui se dépose de nouveau à l'ébullition, à l'état d'une poudre jaune; le second est décoloré ou donne une coloration jaunâtre, suivant la concentration.

Le *chlorure de zinc ammoniacal* donne, avec le sesquioxyde de ruthénium, un précipité brun, avec le perchlorure un précipité rouge: avec le sesquichlorure d'iridium, un précipité jaune pâle, et avec le perchlorure d'iridium, un précipité d'un rouge de fer.

Le cyanure rouge, en solution alcaline, colore le sesquichlorure de ruthénium en jaune pâle, le perchlorure en jaune vineux; le sesquichlorure d'iridium ammoniacal en jaune brillant devenant rouge à l'ébullition; le même sel, en solution acide, est coloré en vert.

Sur une méthode pour doser simultanément le carbone, l'hydrogène et l'azote dans une substance organique, par M. Gilbert WHELER (1).

La méthode de l'auteur consiste à recueillir et à mesurer le gaz azote qui se produit dans la combustion des matières organiques azotées par l'oxyde de cuivre. Pour cela, les tubes absorbants, destinés à retenir l'acide carbonique et l'eau produits pendant la combustion, sont terminés par un tube qui conduit les gaz dans une cloche sur le mercure.

On commence par chasser l'air de l'appareil par de l'oxygène, à l'aide d'un peu de chlorate de potasse placé dans le fond du tube, puis on remplace ce gaz par de l'acide carbonique dégagé d'une quantité pesée d'oxalate de plomb PbC^2O^4 (donnant 29,8365 p. % d'acide carbonique), afin de pouvoir chauffer la colonne de cuivre métallique

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, 239, (1865), n° 20.

sans que ce métal s'oxyde par l'oxygène contenu dans l'appareil, puis on procède à la combustion. Lorsque celle-ci est terminée, on produit un nouveau dégagement d'oxygène afin de chasser tous les autres gaz du tube à combustion, puis on pèse les tubes en défalquant de l'augmentation de poids du tube à potasse la quantité d'acide carbonique fournie par l'oxalate de plomb employé. Quant à l'azote recueilli dans la cloche et mélangé d'oxygène; on le détermine en faisant l'analyse du mélange gazeux de la même manière que l'on fait l'analyse de l'air.

Sur l'analyse organique par M. DE BAUMHAUER (1).

Dans un travail plus ancien (2), l'auteur avait déjà fait connaître le principe de sa méthode qui consiste à doser, non-seulement le carbone et l'hydrogène contenus dans une substance organique, mais aussi l'oxygène, en déterminant la quantité d'oxygène qu'avait cédée l'oxyde de cuivre pour transformer tout le carbone et tout l'hydrogène en acide carbonique et en eau, concurremment avec l'oxygène contenu dans la substance analysée. Dans la méthode primitive, on faisait passer dans l'appareil, après la combustion, un volume connu d'oxygène; en mesurant le volume de ce gaz après l'opération, on en déduisait la quantité absorbée par le cuivre réduit par la matière organique.

Après avoir rappelé les principes de cette méthode, l'auteur cite le procédé indiqué par M. Maumené (3), qui consiste à brûler la matière organique avec de la litharge et à peser le plomb réduit, ainsi que le procédé de M. Stromeyer (4), consistant à déterminer la quantité d'oxyde de cuivre réduit en dissolvant le contenu du tube à combustion dans un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate ferrique, et déterminant par le peroxyde de manganèse la quantité de sel ferreux produite sous l'influence réductrice du cuivre réduit et de l'oxyde cuivreux. M. Ladenburg (5) a proposé de brûler les matières organiques par l'acide sulfurique avec une quantité pesée d'iodate d'argent, dans un tube scellé, et de déterminer la quantité d'iodure d'argent formée. Enfin, M. Wheler a fait connaître une méthode de dosage si

(1) *Archives néerlandaises*, t. I.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 327 (1855).

(3) *Comptes rendus*, t. LV, p. 432 (1862).

(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 391 (1861).

(5) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 61 (1865).

multané de l'azote, du carbone et de l'hydrogène, dans laquelle l'oxygène est obtenu par différence (1).

L'habitude de doser l'oxygène par différence présente des inconvénients qu'il est inutile de faire ressortir. L'auteur s'est occupé depuis de longues années de la recherche d'une méthode propre à doser l'oxygène directement; la difficulté était de trouver une substance donnant facilement une quantité constante d'oxygène; l'iodate d'argent, indiqué par M. Ladenburg, satisfait complétement à cette condition. Ce sel donne 16,92 p. $^0/_0$ d'oxygène par la calcination (16,96 théoriquement).

M. de Baumhauer indique les méthodes suivantes : 1° pour les substances non azotées; 2° pour les substances azotées, le dosage de l'azote dans ces dernières se faisant simultanément avec celui du carbone et de l'hydrogène.

I. *Dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.* — Dans un tube ouvert aux deux bouts, long de 70 à 80 centimètres, on met une colonne de 20 centimètres de cuivre réduit, 10 centimètres de fragments de porcelaine, 25 centimètres d'oxyde de cuivre, et 5 centimètres plus loin la substance à analyser, placée dans une nacelle de porcelaine ou de platine et mêlée à l'oxyde de cuivre si elle est d'une combustion difficile; enfin, un peu plus loin, une autre nacelle renfermant un poids connu d'iodate d'argent. Ce tube est en rapport, par l'intermédiaire de tubes desséchants, avec deux gazomètres renfermant l'un de l'azote pur, l'autre de l'hydrogène pur.

On commence, avant d'adapter les tubes à absorption pour l'analyse, par chauffer la partie antérieure du tube renfermant le cuivre métallique en faisant passer de l'hydrogène, afin de réduire la petite quantité d'oxyde de cuivre qui pourrait recouvrir le métal, puis on chasse l'hydrogène par de l'azote et l'on chauffe la partie du tube renfermant les fragments de porcelaine et l'oxyde de cuivre (les fragments de porcelaine n'ont d'autre but que de séparer les colonnes de cuivre et d'oxyde). On adapte alors le tube en U et le tube de Liebig pour recueillir l'eau et l'acide carbonique de l'analyse, et l'on procède à la combustion de la substance. Lorsque celle-ci est complétement carbonisée, on chauffe doucement l'iodate d'argent; l'oxygène qui s'en dégage brûle le reste de la matière, oxyde le cuivre réduit, et l'excès de ce gaz est absorbé par la colonne de cuivre métallique; quand tout l'iodate est décomposé, on fait passer pendant quelque temps un courant d'azote, puis on pèse les tubes, et l'on continue

(1) Voyez le mémoire précédent, p. 130.

à faire passer de l'azote en ne maintenant le feu que sous la colonne antérieure de cuivre métallique. Lorsque le tube à chlorure de calcium a été pesé, on l'adapte de nouveau au tube à combustion et l'on dirige dans ce dernier un courant d'hydrogène de manière à réduire de nouveau le cuivre oxydé par l'excès d'oxygène dégagé de l'iodate; il se forme ainsi de l'eau qui est retenue par le tube à chlorure de calcium et dont on détermine le poids. L'eau ainsi trouvée permet de calculer la quantité d'oxygène en excès par rapport à celle qui est nécessaire pour achever la combustion de la substance, et comme on connaît la quantité d'oxygène fournie par l'iodate d'argent, on en déduit facilement celle qu'exigeait la substance et, par déduction, la quantité d'oxygène contenue dans cette dernière. L'opération terminée, il ne reste qu'à retirer la nacelle, et le tube se trouve tout prêt pour une nouvelle analyse.

Voici maintenant un exemple d'analyse faite par l'auteur suivant ce procédé. Nous choisissons l'acide urique :

Poids de matière	$0^{gr},493$.	
Iodate d'argent	$4^{gr},125$, devaient fournir 0,6979 d'oxygène.	
Acide carbonique	$0^{gr},643$, d'où C = 0,1754 et	O = 0,4676
Eau	$0^{gr},107$, d'où H = 0,0119 et	O = 0,0951
Eau obtenue par réduction du cuivre oxydé	$0^{gr},309$	d'où O = 0,2747

L'oxygène total contenu dans l'acide urique s'obtient en retranchant de :

L'oxygène contenu dans $HO + CO^2$ =	0,5627
L'oxygène utilisé de $AgIO^6$ = (0,6979 — 0,2747) =	0,4232
Il reste oxygène de l'acide urique	0,1395

On a donc pour la composition de la substance analysée :

	Trouvé.	Calculé ($C^5H^4Az^4O^2$)
C	35,58	35,71
H	2,61	2,38
Az	»	33,33
O	28,30	28,58

II. *Dosage simultané du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.* — L'auteur, dans ce cas, dose l'azote par la méthode de Gay-Lussac, en simplifiant beaucoup un appareil qu'il avait fait connaître il y a dix-huit ans. Deux tubes de verre verticaux, dont l'un est divisé en centimètres cubes, sont reliés entre eux à la partie inférieure par un fort tube en caoutchouc assez long pour laisser du jeu à l'un des tubes.

Le tube gradué est fixé solidement sur une planche verticale qui porte en même temps une division sur verre, un baromètre et un thermomètre; l'autre tube est suspendu à une poulie le long de la planche et peut être abaissé ou soulevé verticalement. Les deux tubes étant ouverts à la partie supérieure, on les remplit de mercure jusqu'à la moitié de leur hauteur; par le jeu du tube mobile, on peut alors faire monter le mercure jusqu'au haut du tube fixe, ou en abaisser le niveau. On a ainsi un manomètre à niveau mobile, et c'est dans le tube gradué mis en communication avec les appareils à dosage de CO^2 et HO que l'on reçoit l'azote produit, en prenant des précautions pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original. Les produits de la combustion passent d'abord dans le tube à eau et dans le tube à potasse, où ils se débarrassent de l'eau et de l'acide carbonique dont on détermine ainsi le poids. L'augmentation de volume du gaz dans le tube gradué, permet de déterminer la quantité d'azote. Du reste, l'auteur ne recommande encore cette méthode que dans le cas où la quantité de matière ne permet pas plusieurs analyses.

L'auteur termine son mémoire par la description d'un appareil de dessiccation pour les matières organiques, appareil qui consiste en une soufflerie très-puissante, fondée sur le principe de la trompe et qui fait passer un rapide courant d'air sec sur la substance chauffée à une température convenable.

Sur la détermination de la strychnine et de la brucine, par M. DRAGENDORFF (1).

Pour déterminer les proportions de strychnine et de brucine contenues dans la noix vomique, l'auteur s'appuie sur l'insolubilité du sulfate de strychnine et sur la solubilité de la strychnine dans la benzine. On épuise par l'acide sulfurique étendu, on neutralise par le carbonate de magnésie, on évapore à consistance sirupeuse et l'on fait bouillir ce résidu avec 2,4 volumes d'alcool à 90° centésimaux, puis avec de l'alcool à 65°; on distille la solution alcoolique jusqu'au cinquième et on ajoute au résidu de la distillation de l'acide sulfurique étendu. En agitant ce mélange avec de la benzine, on enlève quelques corps étrangers, notamment une huile essentielle se résinifiant facilement. La liqueur, débarrassée de benzine, est alors de nouveau saturée par la magnésie et reprise par la benzine, qui dissout les alcaloïdes mis en liberté; on évapore cette solution de benzine et l'on pèse le résidu. On trouve

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 27.

ainsi que les noix vomiques renferment 2,531 p. $^0/_0$ de strychnine (avec de la brucine). Voici la solubilité de la strychnine dans quelques liquides :

100 part.	benzine dissolvent	0,607
—	alcool amylique	0,55
—	éther	0,08
—	alcool (à 95 p. $^0/_0$)	0,936

de strychnine cristallisée. La strychnine récemment précipitée est plus soluble dans la benzine que le sulfate.

La brucine est beaucoup plus soluble dans la benzine, et, tandis que la strychnine se dépose à l'état cristallisé, la brucine ne se dépose qu'après, à l'état amorphe; ce moyen permet de séparer approximativement ces deux alcaloïdes.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les parties les plus volatiles des pétroles d'Amérique, par M. RONALDS (1).

Les pétroles d'Amérique, qui sont formés d'hydrocarbures C^nH^{2n+1},H, homologues de l'hydrure de méthyle, renferment en dissolution des produits gazeux qui se dégagent peu à peu et s'accumulent à la surface du liquide dans les vases où l'on conserve le pétrole. L'auteur a recueilli ce gaz sur l'eau à — 1° pour en déterminer la composition. Il contient de petites quantités d'air et d'acide carbonique, et est formé en grande partie d'*hydrures d'éthyle* et de *propyle*; mais il ne contient pas de gaz des marais. Il résulte de là que les pétroles d'Amérique fournissent toute la série homologue de l'hydrure de méthyle, moins l'hydrure de méthyle lui-même, qui se dégage probablement sur place, mélangé peut-être même d'hydrogène libre.

Action du brome sur le camphre, par M. PERKIN (2).

M. Swarts (3), qui a étudié l'action du brome sur le camphre, a obtenu, entre autres produits, du camphre monobromé $C^{10}H^{15}BrO$, bouillant

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 54. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 420.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 92.

(3) *Institut*, année 1862, p. 63.

à 264°; les résultats de M. Swarts sont en grande partie confirmés par l'auteur; seulement, d'après lui, ce produit bout à 274° et se sublime déjà à la température ordinaire, comme le camphre lui-même.

Le camphre monobromé, traité par une solution alcoolique d'ammoniaque, à 180°, pendant 12 heures, s'attaque très-peu; il se forme du bromure d'ammonium et une très-petite quantité d'une base organique.

Le camphre monobromé se combine directement au brome, sans élévation de température; le mélange, qui devient d'abord liquide, se concrète peu à peu de nouveau en une masse cristalline. Ce produit paraît avoir pour composition $\mathrm{C^{10}H^{15}BrO,Br^2}$. Par la chaleur, il dégage de l'acide brombydrique, et l'on obtient par le refroidissement un produit cristallin qui est probablement du camphre bibromé

$$\mathrm{C^{10}H^{14}Br^2O}.$$

Action de l'amalgame de sodium sur l'hydrure de benzoïle en solution éthérée, par **M. A. CLAUS** (1).

L'amalgame de sodium pâteux, mis en présence d'hydrure de benzoïle dissous dans 5 à 6 fois son volume d'éther, donne, après 8 ou 10 heures, des flocons blancs qui sont du benzoate de soude, et une solution qui abandonne par l'évaporation un produit oléagineux se concrétant peu à peu à l'air en une masse cristalline douée d'une odeur de jacinthe. Ce composé cristallise facilement de sa solution alcoolique ou éthérée, mais il cristallise sous des formes variées dans l'eau, où il est, du reste, peu soluble. Ce corps a pour composition

$$\mathrm{C^7H^7O};$$

l'auteur le regarde comme identique avec le *dicrésol* de M. Church (2) et avec le produit obtenu par M. Herrmann par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoïque (3). Néanmoins, son point de fusion est différent; il fond à 100°, le corps de M. Church fondant à 129° et celui de M. Herrmann à 116°. La distillation le décompose en partie, en manifestant l'odeur de l'essence d'amandes amères. Distillé avec de la chaux, il donne de la benzine.

L'action de l'amalgame sur l'hydrure de cumyle est analogue; il se forme du cuminate de soude et un liquide d'une odeur très-suave qui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 92.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 191 (1864).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 124 (1865).

a pour composition $\overline{C}^8H^9\overline{O}$ (1), cristallisable dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau bouillante et se colorant en violet foncé par l'acide sulfurique concentré.

Sur le morindon, par **M. STENHOUSE** (2).

M. Th. Anderson a extrait, en 1849, du *morinda citrifolia* employé dans la teinture par les Indous, une matière colorante jaune pâle, cristallisable, à laquelle il a donné le nom de *morindine*. Celle-ci fournit par la chaleur un sublimé cristallin jaune-rougeâtre, le *morindon*, teignant à la manière de la garance, tandis que la morindine ne teint pas avec les mordants minéraux. Plus tard, M. Rochleder exprima l'opinion que la morindine était identique avec l'*acide rubérythrique* qu'il avait extrait de la garance, et le morindon identique avec l'alizarine.

Cette dernière supposition se trouve confirmée par les recherches de l'auteur. La solution éthérée de morindon, examinée par M. Stokes, fournit le spectre de l'alizarine; il en est de même de ses solutions alcalines.

L'alizarine extraite du *morinda citrifolia* se distingue de celle de la garance en ce qu'elle n'est pas accompagnée de purpurine; aussi la racine de *morinda cit.* est-elle la meilleure source pour se procurer de l'alizarine pure.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide graphitique,
par **M. GOTTSCHALK** (3).

M. Brodie, en traitant le graphite par l'acide azotique concentré et le chlorate de potasse, a obtenu une poudre cristalline jaune, l'*acide graphitique* (4), que l'auteur a soumis à une nouvelle étude. Pour préparer l'acide graphitique, on ajoute à 1 partie de graphite purifié et 3 parties de chlorate de potasse, placées dans un ballon refroidi par de la glace, de l'acide azotique, par petites portions; quand cette addition est achevée, on chauffe au bain-marie, jusque vers 70°. Après décantation, on purifie ce résidu en le reprenant par l'acide azotique

(1) Il y a probablement ici une erreur, comme le fait remarquer M. Fittig dans le *Zeitschrift für Chemie*, car ce corps, dont la formule devrait être doublée, ne dérive évidemment pas de l'hydrure de cumyle $\overline{C}^{10}H^{12}\overline{O}$ comme le composé $\overline{C}^7H^7\overline{O}$ dérive de l'hydrure de benzoïle. Ed. W.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. II, p. 333.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 321 (1865), n° 14.

(4) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LIX, p. 466. — Voyez aussi *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 528 (1859).

à 1,28 de densité, chassant l'excès de celui-ci par une douce chaleur, lavant le résidu à l'alcool, puis à l'éther, et chauffant enfin au bain-marie pour expulser ces derniers : il reste ainsi une matière pulvérulente et ténue. L'auteur recommande ce moyen de purification comme beaucoup plus rapide que celui indiqué par M. Brodie.

L'auteur pense, en outre, que la substance décrite par M. Brodie sous le nom d'acide graphitique, et à laquelle ce savant assigne la formule $C^{11}H^{4}O^{5}$, n'est pas le dernier terme de l'oxydation du graphite, mais qu'on peut arriver, en poursuivant l'action du mélange oxydant, à une substance ayant pour composition $C^{11}H^{4}O^{6}$ et constituant une masse cristalline homogène jaune, formée de lamelles transparentes.

Cette substance est très-hygroscopique et se colore à la lumière, au point de noircir complétement. Elle rougit la teinture de tournesol, lorsqu'elle est humide, et est un peu soluble dans l'eau. Sa solution dépose des flocons amorphes jaunes sous l'influence de la lumière ou de la chaleur, ou encore par l'addition d'un sel ou d'un acide étendu.

Cet acide graphitique est également un peu soluble dans l'alcool, mais l'éther, l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone ne le dissolvent pas. La chaleur le décompose en donnant de l'eau et de l'acide carbonique. Les solutions alcalines, l'eau de chaux et l'eau de baryte colorent l'acide graphitique; à chaud, la coloration va presque jusqu'au noir.

Par le lavage de l'acide graphitique traité par la potasse, la liqueur passe d'abord incolore, mais bientôt elle brunit et le produit qui reste sur le filtre augmente beaucoup de volume. Si l'on fait bouillir la liqueur filtrée brune, alcaline, après l'avoir neutralisée par l'acide acétique, elle dépose des flocons bruns et redevient alcaline, ce qui indique la présence d'une combinaison alcaline, soluble dans les alcalis et décomposable par l'ébullition.

La substance brune qui reste sur le filtre après le traitement par un alcali, lavée à l'eau et séchée à 100°, est difficile à pulvériser et devient très-électrique par le frottement. Elle renferme 11,2 à 12,3 p. % d'alcali.

Cet acide graphitique se comporte de même en présence de l'ammoniaque, seulement, comme l'ammoniaque se dégage facilement, le précipité se gonfle par l'ébullition et finit par se redissoudre.

L'auteur a confirmé les réactions du sulfure ammonique et du chlorure stanneux sur l'acide graphitique observées par M. Brodie.

L'acide sulfurique monohydraté colore l'acide graphitique en gris-verdâtre; par l'addition de l'eau, il redevient jaune. Si on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique, il se décompose complétement.

Recherches sur les acides de la série lactique,
par MM. E. FRANKLAND et B. F. DUPPA (1).

Leucate de méthyle et acide leucique. — Un mélange d'iodure d'éthyle et d'oxalate de méthyle dans la proportion de deux molécules du premier pour une du second avec de l'amalgame de zinc, chauffé pendant longtemps à 50°, se prend en une masse cristalline. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il se produit une effervescence et il se forme de l'oxalate et de l'oxyde de zinc, et à la distillation il passe une matière éthérée, avec de l'iodure d'éthyle non attaqué; on ajoute de l'eau et on soumet la couche éthérée à une nouvelle distillation; on rejette ce qui passe avant 100° centigr. et on dessèche le résidu sur le chlorure de calcium. En le soumettant à la distillation, il passe à 165° du leucate de méthyle.

Cet éther est un liquide incolore, transparent, assez mobile, d'une odeur éthérée particulière, ne rappelant que très-peu celle du leucate d'éthyle. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Densité, 0,9896 à 16°,5 centigr. Point d'ébullition, 165°.

Les alcalis caustiques, même à froid, décomposent cet éther; il se forme un leucate et de l'alcool méthylique.

L'acide leucique obtenu de cette manière a la même composition et le même point de fusion que celui obtenu par l'action du zinc-éthyle sur l'éther oxalique, mais il s'en distingue par les caractères suivants : son sel d'argent forme des cristaux soyeux, adhérents aux parois du vase où ils se produisent, anhydres, inaltérables à 100°. Le sel d'argent du second acide cristallise en aiguilles brillantes rayonnant dans plusieurs directions et n'adhérant pas aux parois; il renferme une demi-molécule d'eau de cristallisation, qui n'est pas chassée à 100°; il devient rapidement opaque à 100°.

Action du zinc-éthyle sur l'éther leucique. — Il se produit une réaction très-vive lorsqu'on ajoute du zinc-éthyle à du leucate d'éthyle maintenu dans un mélange réfrigérant; il se dégage de l'hydrure d'é-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 25. [Nouv. sér., t. LIX.] Juillet 1865. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 70 (1863), et nouv. sér., t. II, p. 361 (1864).

thyle tandis que le mélange se prend en une masse blanche fusible. Si l'on ajoute de l'eau à cette masse blanche, il se produit une vive effervescence due à un dégagement d'hydrure d'éthyle; il se précipite de l'hydrate d'oxyde de zinc et la totalité de l'éther leucique est régénérée.

La réaction s'explique par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther leucique.}}{\mathrm{C}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\mathrm{O}^3\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5,\mathrm{H}} + \mathrm{Zn},2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5) = \underset{\text{Éther zincomonéthyl-leucique.}}{\mathrm{C}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\mathrm{O}^3\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5(\mathrm{Zn}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)}$$

$$+ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5,\mathrm{H} \text{ (1)},$$

que les auteurs ont vérifiée par des essais quantitatifs dans lesquels le poids de l'hydrure d'éthyle a été déterminé (2).

L'éther zincomonéthyl-leucique est un corps solide incolore, incristallisable, soluble dans l'éther. Il absorbe l'oxygène avec avidité et produit une vive effervescence avec l'eau en régénérant de l'éther leucique :

$$\underset{\text{Éther zincomonéthyl-leucique.}}{\mathrm{C}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\mathrm{O}^3\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5(\mathrm{Zn}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)} + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O} = \underset{\text{Éther leucique.}}{\mathrm{C}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\mathrm{O}^3,\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5,\mathrm{H}}$$

$$+ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5,\mathrm{H} + \mathrm{Zn}(\mathrm{OH})^2$$

Ce composé a une grande affinité pour l'iode; il décolore presque instantanément une dissolution éthérée d'iode en produisant beaucoup d'iodure d'éthyle. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$\underset{\text{Éther zincomonéthyl-leucique.}}{2\,\mathrm{C}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\mathrm{O}^3\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5(\mathrm{Zn}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)} + \mathrm{I}^4 = \underset{\text{Éther zincoleucique.}}{\mathrm{C}^4(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^4,\mathrm{O}^6(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\mathrm{Zn}}$$

$$+ \mathrm{ZnI}^2 + 2\,\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\mathrm{I}.$$

L'iodure de zinc reste combiné à l'éther zincoleucique et forme une masse gommeuse transparente, incristallisable, soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

L'action du zinc-éthyle sur l'éther leucique permet d'interpréter la ormation de celui-ci au moyen du zinc-éthyle et de l'éther oxalique,

(1) Nous traduisons ainsi les formules de MM. Frankland et Duppa qui ont l'inconvénient d'être peu commodes pour l'impression. Dans celles que nous employons ici les radicaux et atomes qui précèdent les O^3 sont en combinaison directe avec C^2, et ceux qui suivent en combinaison par l'intermédiaire de O.
C. F.

(2) Le zinc biatomique, en se combinant à $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5$, fournit un groupe monoatomique.

et rend probable l'identité du composé qui donne naissance à l'éther leucique avec l'éther zincomonéthyl-leucique.

On pourra donc représenter par les équations suivantes les différentes phases de la réaction du zinc-éthyle sur l'éther oxalique :

$$\underbrace{\cancel{C}^2\cancel{O}^4(\cancel{C}^2H^5)^2}_{\text{Éther oxalique.}} + 2(\cancel{Z}n(\cancel{C}^2H^5)^2) = \underbrace{\cancel{C}^2,(\cancel{C}^2H^5)^2\cancel{O}^3\cancel{C}^2H^5,(\cancel{Z}n\cancel{C}^2H^5)}_{\text{Éther zincomonéthyl-leucique.}}$$

$$+ \cancel{Z}n\cancel{C}^2H^5,\cancel{O},\cancel{C}^2H^5.$$

$$\underbrace{\cancel{C}^2,(C^2H^5)^2\cancel{O}^3\cancel{C}^2H^5(\cancel{Z}n\cancel{C}^2H^5)}_{\text{Éther zincomonéthyl-leucique.}} + 2H^2\cancel{O} = \underbrace{\cancel{C}^2,(\cancel{C}^2H^5)^2\cancel{O}^3\cancel{C}^2H^5,H}_{\text{Éther leucique.}}$$

$$+ \cancel{Z}n(\cancel{O}H)^2 + \cancel{C}^2H^5,H.$$

Hydrate de zinc.

Acide éthométhoxalique. — Lorsqu'on fait réagir du zinc granulé, pendant quelques jours, à une température de 35 à 40°, sur un mélange d'oxalate d'éthyle, d'iodures de méthyle et d'éthyle dans la proportion d'une molécule de chacun de ces composés, il se forme une huile qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement; on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence et on soumet à la distillation. On obtient un liquide bouillant à 165°,5 centigr. qui est de l'éthométhoxalate d'éthyle

$$\cancel{C}^2(\cancel{C}^2H^5,\cancel{C}H^3),\cancel{O}^3,\cancel{C}^2H^5,H.$$

Sa formation s'explique par les deux équations suivantes :

$$1^\circ\ \underbrace{\cancel{C}^2,\cancel{O}^4,(\cancel{C}^2H^5)^2}_{\text{Éther oxalique.}} + \cancel{Z}n^4 + 2(\cancel{C}^2H^5,I) + 2(\cancel{C}H^3,I)$$

$$= \underbrace{\cancel{C}^2,(\cancel{C}^2H^5,\cancel{C}H^3),\cancel{O}^3,\cancel{Z}n\cancel{C}H^3,\cancel{C}^2H^5}_{\text{Zincomonéthyl-éthométhoxalate d'éthyle.}} + \underbrace{\cancel{Z}n\cancel{C}^2H^5,\cancel{O}\cancel{C}^2H^5}_{\text{Éthylate de zinc-éthyle.}} + 2\cancel{Z}nI^2.$$

$$2^\circ\ \underbrace{\cancel{C}^2,(\cancel{C}^2H^5,\cancel{C}H^3),\cancel{O}^3,\cancel{Z}n\cancel{C}H^3,\cancel{C}^2H^5}_{\text{Zincomonéthyl-éthométhoxalate d'éthyle.}} + 2H^2\cancel{O}$$

$$= \underbrace{\cancel{C}^2,(\cancel{C}^2H^5,\cancel{C}H^3),\cancel{O}^3,C^2H^5,H}_{\text{Éthométhoxalate d'éthyle.}} + \cancel{C}^2H^5,H + \underbrace{\cancel{Z}n(\cancel{O}H)^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de zinc.}}.$$

L'éther éthylique de l'acide éthométhoxalique est un liquide mobile, incolore, transparent, d'une odeur éthérée très-pénétrante ressemblant à celle du diéthoxalate d'éthyle. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Densité = 0,9768 à 13° centigr. Point d'ébullition, 165°,5 centigr. Il est facilement décomposé par des dissolutions alcalines aqueuses et par la baryte.

L'éthométhoxalate de baryte est une belle masse cristalline soyeuse très-soluble dans l'eau.

L'*acide éthométhoxalique* est une matière cristalline blanche, fusible à 63° centigr.; il se volatilise facilement à 100° centigr. et se condense, sur une surface refroidie, en beaux groupes rayonnés. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Projeté en petits morceaux sur l'eau, il décrit pendant la dissolution des mouvements gyratoires ainsi que le fait le camphre. Sa dissolution aqueuse a une forte réaction acide et décompose les carbonates.

Le sel d'argent cristallise en masses mamelonnées brillantes, d'un demi-pouce de diamètre, assez solubles dans l'eau.

Sur les produits de la distillation du lactate de chaux, par M. A. CLAUS (1).

Le lactate de chaux desséché, soumis à la distillation, donne d'abord de l'eau, puis, en élevant la température, il se dégage des produits gazeux et il distille une huile surnageant l'eau, d'une odeur empyreumatique très-désagréable; la partie aqueuse renferme de l'acide acrylique en dissolution. Le liquide oléagineux obtenu bout de 75° à 210°, en laissant un résidu sirupeux qui cède de l'acide phénique lorsqu'on le traite par la potasse; il en est de même du liquide distillé; la portion de ce dernier insoluble dans la potasse n'a pas donné à l'auteur de produit bouillant à une température constante. Il n'a pas pu y constater la présence de la métacétone, signalée par M. P. A. Favre dans les produits de la décomposition du lactate de chaux par la chaleur.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide abiétique, par M. R. MALY (2) — Quatrième Mémoire (3). —

Éther abiétique. — L'acide abiétique ne donne pas d'éther par les moyens ordinaires d'éthérification, mais l'abiétate d'argent et l'iodure d'éthyle, étendu d'éther, réagissent facilement l'un sur l'autre; en distillant la liqueur filtrée, on obtient un résidu jaune, sirupeux à 100°, et doué d'une odeur éthérée et résineuse. Cette substance, qui est molle à la température ordinaire, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, mais se dissout bien dans l'éther et dans l'alcool éthéré; sa purification peut se faire par dissolution dans ce dernier

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 287.

(2) *Journal für praktische Chemie*, XCVI, p. 145.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 443 (1862). — *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 380, et t. III, p. 297 (1864 et 1865).

liquide, précipitation par l'eau et nouvelle dissolution dans l'éther. L'abiétate d'éthyle, qui a pour composition

$$C^{44}H^{62}(C^2H^5)^2O^5 + \frac{1}{2} H^2O,$$

se décompose par la distillation en un corps plus riche en carbone et en eau, sans toutefois laisser de résidu charbonneux.

Glycérine abiétique (abiétine). — La glycérine, chauffée à 200° avec de l'acide abiétique, n'en dissout que des traces; l'acide surnage la glycérine; mais si l'on mélange de la glycérine avec une solution alcoolique d'acide abiétique, il se forme une liqueur claire qui, au bout de quinze jours, abandonne, dans un endroit froid, des gouttelettes huileuses qui se prennent en petits cristaux; ceux-ci, lavés à l'eau froide, fournissent une masse blanche soluble, dans l'alcool et l'éther, fusible à 125°. Sa composition est représentée par la formule brute $C^{53}H^{76}O^8$ que l'auteur écrit

$$\left.\begin{matrix}(C^{44}H^{60}O)^{IV},H\\(C^3H^5)^3\end{matrix}\right\}O^7,$$

en admettant que l'acide abiétique est tétrabasique et renferme un radical tétratomique $C^{44}H^{60}O$.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir l'anilide et l'urée abiétiques.

Action de KHO *sur l'acide abiétique.* — L'acide abiétique, fondu avec la potasse, donne un sel soluble dans l'eau, insoluble dans un excès de potasse, et du propionate de potasse. L'acide protocatéchique de MM. Hlasiwetz et Barth, qui se forme dans l'action de la potasse sur quelques résines, ne prend pas naissance dans ce cas.

Acide hydrabiétique. — L'amalgame de sodium agit à chaud sur une solution alcoolique d'abiétine; le ballon et la surface du mercure se tapissent de petites aiguilles brillantes, et si la solution est concentrée, elle se prend en une bouillie cristalline par le refroidissement. Ces cristaux, qui sont formés par un sel de soude, sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur solution donne avec les acides un précipité floconneux. Pour mettre en liberté, et à l'état de pureté, l'acide de ce sel, il faut le précipiter par l'acétate de plomb et décomposer le sel de plomb, en suspension dans l'alcool, par l'hydrogène sulfuré; la solution alcoolique donne, par l'évaporation, des cristaux blancs d'un aspect gras.

La composition de cet acide est $C^{44}H^{68}O^5$; c'est de l'acide abiétique qui a fixé $2H^2$; l'auteur le nomme *acide hydrabiétique;* il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il commence à fondre à 129°, mais n'est bien liquide qu'à 144°.

L'*hydrabiétate de soude*, $\overline{C}^{44}H^{66}Na^{2}\overline{O}^{5} + Aq$, obtenu comme on l'a vu plus haut, est efflorescent; séché ainsi à l'air libre, il renferme encore $3H^{2}\overline{O}$; à 100°, il perd toute son eau.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc amorphe à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool; il s'électrise par le frottement.

Les *sels de plomb* et ceux *de calcium* sont des précipités floconneux; le sel calcique est soluble dans l'alcool et précipitable par l'eau.

Les sels mercureux donnent avec l'hydrabiétate de soude un précipité blanc qui devient gris par l'ébullition; les sels mercuriques donnent une liqueur opaline.

Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide abiétique. — Cette action a lieu déjà à froid; le tout se liquéfie, et si l'on soumet le produit à la distillation, il se dégage de l'acide chlorhydrique, il distille de l'oxychlorure de phosphore et, à une température plus élevée, une huile épaisse, d'une odeur désagréable. Ce produit, purifié par dissolution dans l'alcool, précipitation par l'eau et dessiccation sur le chlorure de calcium, soumis à la distillation, donne un liquide passant entre 295° et 303°; ensuite le thermomètre monte et l'on recueille d'autres produits bouillant au-dessus de 350°, d'une consistance très-épaisse; aucun de ces produits de distillation ne renferme du chlore; l'auteur les a fractionnés en 7 parties qui représentent toutes des hydrocarbures renfermant 44 atomes de carbone, mais différant les uns des autres par H^{2} en moins pour chaque produit bouillant à une température supérieure à celle du précédent. Convenablement refroidis, ces hydrocarbures se concrètent, mais sans cristalliser. L'auteur leur donne à tous le nom d'*abiétène*, en les distinguant les uns des autres par les lettres α, β, γ, etc.

L'*abiétène* α - $\overline{C}^{44}H^{60}$ constitue environ le tiers de ces produits; il distille de 295 à 303°; c'est un liquide jaunâtre, d'une odeur aromatique, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther et dans l'alcool éthéré; il est un peu plus léger que l'eau, tache le papier à la manière des huiles essentielles et dissout les résines. Il est dichroïque comme les autres hydrocarbures qui l'accompagnent; jaune par transparence, il paraît bleu par réflexion.

L'abiétène α absorbe les vapeurs de brome et donne une masse vert foncé qui, chauffée au bain-marie, perd de l'acide bromhydrique et devient cassante; le brome est de même absorbé par une solution éthérée d'abiétène; on obtient alors, après évaporation de l'éther, un liquide sirupeux jaune brunâtre, un peu aromatique et fluorescent.

Ce produit bromé paraît être un produit de substitution et non d'ad- les analyses font penser que c'est un mélange de

$$\text{Ꞓ}^{44}H^{58}Br^{2} \quad \text{et} \quad \text{Ꞓ}^{44}H^{57}Br^{3}.$$

Les *abiétènes* β, γ, δ, $\text{Ꞓ}^{44}H^{58}$, $\text{Ꞓ}^{44}H^{56}$ et $\text{Ꞓ}^{44}H^{54}$, ressemblent au précédent; ils sont moins fluides. La fluorescence de ces composés est très-remarquable; elle est encore sensible pour des solutions alcooliques n'en renferment que $\frac{1}{600000}$ environ.

Les *abiétènes* ε et ζ, $\text{Ꞓ}^{44}H^{52}$ et $\text{Ꞓ}^{44}H^{50}$, ne se produisent qu'en petite quantité.

Sur certaines particularités communes à quelques acides résineux. — L'auteur fait remarquer que, de même que l'acide abiétique ne se trouve pas tout formé dans la colophane, mais ne prend naissance que par la fixation des éléments de l'eau, de même aussi un certain nombre d'autres acides résineux, tels que les acides jalappique, convolvulique, gayacique et turpéthique, ne préexistent pas non plus dans la résine qui les fournit. Aucun de ces acides en solution alcoolique, traité par l'acide chlorhydrique, ne donne d'éther composé, mais on obtient d'autres acides : les acides *jalappinolique*, *convolvulinolique*, etc.

Forme cristalline de l'acide abiétique. — L'acide abiétique cristallise facilement dans l'alcool, l'esprit de bois, etc. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'eau à une solution alcoolique jusqu'à ce que le trouble qui se forme commence à persister, la liqueur se prend peu à peu en une masse cristalline, qui renferme quelquefois des lamelles assez volumineuses, mais généralement mal formées; ce sont de petites lamelles pyramidales à cinq facettes dont les angles sont assez difficiles à mesurer. Ces angles sont, approximativement, de 47° — 130°, 30′ — 69°, — 104° et 133°, 30′; les cristaux paraissent appartenir au système triclinique.

Sur l'acide carbonusnique, par M. O. HESSE (1).

L'auteur a extrait cet acide d'une espèce de lichen qui recouvre souvent les écorces de quinquina. Il coupe la plante en menus morceaux, la fait digérer avec un lait de chaux et y ajoute de l'alcool étendu. Le nouvel acide se sépare en cristaux par l'addition d'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée. On lave ce dépôt cristallin à l'alcool, on le reprend par un lait de chaux et on le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique en présence d'alcool.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 241.

Cet acide, que l'auteur nomme *acide carbonusnique*, cristallise en prismes jaunes, anhydres; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se combine aux alcalis et à la chaux, mais l'acide carbonique décompose son sel de chaux. Le chlorure de chaux et le chlorure ferrique ne le colorent pas. Il fond à 195°,4. Sa composition est représentée par $\overline{C}^{19}H^{16}\overline{O}^{8}$, c'est-à-dire $\overline{C}\overline{O}$ en plus et H^2 en moins que dans la formule de l'acide usnique $\overline{C}^{18}H^{18}\overline{O}^{7}$ (celui-ci fond à 201°,8). Il se dégage un peu d'acide carbonique par l'ébullition de sa solution alcoolique. L'ébullition de son sel de baryte ne donne pas de carbonate de baryte, mais il s'en forme un peu sous l'influence de la lumière. On n'observe pas dans ce cas la production d'un corps analogue à la β-orcine, mais la solution donne alors par HCl un précipité floconneux que l'auteur regarde comme étant de l'acide évernique.

Sur l'acide hydantoïque, par **M. G. HERZOG** (1).

On prépare l'acide hydantoïque en décomposant exactement, par l'acide sulfurique, l'hydantoate de baryte obtenu en faisant bouillir l'hydantoïne avec l'eau de baryte, et faisant cristalliser, par évaporation, au bain-marie. Cet acide est incolore; il cristallise en prismes rhomboïdaux, volumineux, terminés par des pyramides quadrangulaires; il est peu soluble dans l'eau froide. Sa composition est représentée par la formule $\overline{C}^{3}H^{6}Az^{2}\overline{O}^{3}$. Ses sels sont tous solubles; la plupart sont cristallisables; ils ont déjà été décrits en partie par M. Rheineck sous le nom de glycolurates (2).

L'*hydantoate de potasse* $\overline{C}^{3}H^{5}KAz^{2}\overline{O}^{3}$ cristallise difficilement; au microscope, ses cristaux apparaissent formés de prismes hexaèdres et de rhomboèdres.

L'*hydantoate de soude* $\overline{C}^{3}H^{5}NaAz^{2}\overline{O}^{3} + H^{2}\overline{O}$ cristallise, par évaporation, au-dessus de l'acide sulfurique, en aiguilles blanches, soyeuses, très-solubles dans l'eau. Ce sel ne perd pas encore son eau de cristallisation à 130°.

L'*hydantoate d'ammonium* $C^{3}H^{5}(AzH^{4})Az^{2}\overline{O}^{3} + H^{2}O$ forme des cristaux volumineux analogues à l'augite; l'exposition au-dessus de l'acide sulfurique leur fait perdre de l'ammoniaque et prendre un aspect porcelané.

L'*hydantoate d'aniline* cristallise en aiguilles dont l'aspect, au micros-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 278.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 304 (1866).

cope, ressemble à celui du sel de potasse. Ce sel est encore plus instable que celui d'ammonium.

L'*hydantoate de magnésie* est extrêmement soluble; sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool, et ce précipité ne présente pas trace de cristallisation; séché, il forme une masse gommeuse, transparente.

L'*hydantoate de baryte*, comme le sel de magnésie, est incristallisable.

Le *sel de plomb* $C^3H^5PbAz^2O^3 + 1/2\ H^2O$ cristallise en aiguilles mamelonnées, blanches et soyeuses; soluble dans l'eau froide, il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent* cristallise en petites lamelles blanches, très-impressionnables à la lumière; c'est le moins soluble des hydantoates.

Les *sels de cuivre* et *de manganèse* sont sirupeux et donnent, par la dessiccation, une masse gommeuse.

Sur l'allantoïne et l'acide hydantoïque, par M. Ad. BAEYER (1).

En faisant agir l'amalgame de sodium sur l'allantoïne, MM. Strecker et Rheineck (2) obtinrent un composé cristallisable, le *glycoluryle*

$$C^4H^6Az^4O^2.$$

Cette réaction est semblable à celle que produit l'acide iodhydrique sur l'allantoïne; seulement, dans ce dernier cas, ce n'est pas du glycoluryle que l'on obtient, mais les produits de son dédoublement sous l'influence des acides, c'est-à-dire l'acide hydantoïque et l'urée. Ces réactions sont exprimées par les équations :

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + H^2 = \underset{\text{Glycoluryle.}}{C^4H^6Az^4O^2} + H^2O$$

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + H^2 = \underset{\text{Ac. hydantoïque.}}{C^3H^4Az^2O^3} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}.$$

En effet, l'acide glycolurique obtenu par MM. Strecker et Rheineck est identique avec l'acide hydantoïque, ainsi que le prouvent les expériences de M. Herzog; et il y a probablement aussi identité de ces deux acides avec celui obtenu par M. Heintz, avec l'urée et le glycocolle, et décrit sous le nom d'*oxacétyle-urée* (3).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 276.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 304 (1865).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 154 (1865).

De même qu'on peut envisager le glycoluryle comme un dérivé glycolique de la dicyandiamide

$$Az^4 \left\{ \begin{array}{l} \cancel{C} \\ \cancel{C}\cancel{O} \\ \cancel{C}^2H^2\cancel{O} \\ H^4 \end{array} \right.$$

de même aussi on peut considérer l'allantoïne comme de *l'oxyglycolyle-dicyandiamide*

$$Az^4 \left\{ \begin{array}{l} \cancel{C} \\ \cancel{C}\cancel{O} \\ \cancel{C}^2H(H\cancel{O})\cancel{O} \\ H^4 \end{array} \right.$$

Sur les produits de réduction de l'isatine, par **M. C. KNOP** (1).

On connaît plusieurs dérivés par réduction de l'isatine; ce sont l'isatyde, l'indine et l'hydrindine; l'étude de ces corps est encore assez incomplète; dans le but de la poursuivre, l'auteur a fait agir sur l'isatine l'amalgame de sodium en présence de l'eau; la réaction se passe d'une manière très-simple, et donne naissance à un nouveau produit, l'*acide hidrindique* $\cancel{C}^8H^7Az\cancel{O}^2$, différant de l'isatine $\cancel{C}^8H^5Az\cancel{O}^2$ par 2H en plus; l'isatyde $\cancel{C}^{16}H^{12}Az^2\cancel{O}^4$ est intermédiaire entre ces deux corps; la composition de quelques sels de l'acide *hydrindique* montre qu'il faut doubler la formule de cet acide, et l'écrire $\cancel{C}^{16}H^{14}Az^2\cancel{O}^4$.

L'acide hydrindique cristallise dans l'alcool en cristaux blancs transparents et brillants; il se dissout dans 12 parties d'eau froide, dans 6 parties d'eau bouillante, dans 15 parties d'alcool absolu froid et dans 10 parties du même liquide bouillant. Chauffé à 130°, il commence à se décomposer; à 180°, il fond en donnant un liquide violet se concrétant par le refroidissement en une masse radiée encore entièrement soluble dans l'eau, quoique difficilement. A 195°, il distille des gouttelettes d'aniline et le résidu est formé par une masse rougeâtre amorphe. La solution aqueuse de l'acide hydrindique se colore peu à peu en rose à l'air, surtout à chaud; par l'évaporation à sec de cette solution, on obtient un mélange d'isatine et d'indine, en proportions variables. Si l'évaporation a lieu à la température ordinaire, il reste une masse d'un jaune sale, soluble dans la potasse et précipitable par les acides; ce résidu ne renferme alors ni isatyde, ni isatine, ni indine.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 65. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 273, et t. II, p. 226.

L'acide hydrindique forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison qui se présente en cristaux mamelonnés. Il se dissout dans l'acide sulfurique, et si l'on ajoute de l'eau à la solution qui est violette, il s'en dépose des flocons blancs, qui sont une combinaison sulfurique, et qui se colorent en violet à l'air. L'acide azotique à 1,20 de densité agit très-énergiquement, à une douce chaleur, sur l'acide hydrindique, et lorsqu'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, il s'en dépose des gouttelettes rougeâtres ayant l'odeur de la nitrobenzine et de l'essence d'amandes amères; ce dernier corps se produit en chauffant à 60° l'hydrindate d'argent. L'acide hydrindique réduit l'azotate d'argent, en se transformant en isatine.

L'ammoniaque colore ses solutions peu à peu en violet, et à l'ébullition, elle en précipite une matière violette, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Les hydrindates, sauf celui de soude, sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; ils sont difficilement cristallisables; à l'état sec, ils sont inaltérables à l'air, mais en solution ou humides, ils se colorent; l'ammoniaque agit sur eux comme sur l'acide libre. Le sel de cuivre perd de l'eau à 110°; les autres sels ne perdent pas d'eau à 130°; chauffés davantage, ils donnent de l'aniline et un sublimé blanc formé de lamelles très-légères.

Hydrindate de plomb $\mathrm{C^{16}H^{11}Pb^3Az^2O^4 + PbHO + 3H^2O}$. — Précipité blanc formé de petits prismes, obtenu en ajoutant du sous-acétate de plomb au sel de soude; il se colore très-vite à l'air si l'on n'a eu soin de le dessécher dans le vide sec.

Hydrindate d'argent $\mathrm{C^{16}H^{11}Ag^3Az^2O^4}$. — Précipité floconneux ou cristallin, blanc jaunâtre, très-altérable par la chaleur et par l'humidité.

Hydrindate de cuivre $\mathrm{C^{16}H^{11}Cu^3Az^2O^4 + 5H^2O}$.— Rhomboèdres obtenus en évaporant dans le vide la solution du sel de soude additionnée d'acétate de cuivre.

Hydrindate de baryum $\mathrm{C^{16}H^{12}Ba^2Az^2O^4 + 4H^2O}$. — Petits cristaux cubiques blancs.

Hydrindate de sodium. — S'obtient cristallisé, dans la réduction de l'isatine, en croûtes mamelonnées; sa solution concentrée, additionnée d'éther alcoolique, le dépose en écailles brillantes.

Produits de substitution de l'acide hydrindique. — La solution alcoolique d'acide hydrindique, traitée par le chlore, donne immédiatement de petites aiguilles jaunâtres d'acide *chlorhydrindique*

$$\mathrm{C^8H^6ClAzO^2},$$

puis, par une action ultérieure, des écailles abondantes d'acide *bichlorhydrindique* $C^8H^5Cl^2AzO^2$.

Ces acides chlorés sont identiques avec les acides β-isatiques chlorés obtenus par M. Erdmann par l'action de la potasse sur la chlorisatyde; l'auteur en conclut que l'isatyde elle-même, traitée à chaud par la potasse, doit se séparer en isatine et acide hydrindique :

$$\underset{\text{Isatyde.}}{C^{16}H^{12}Az^2O^4} = \underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide hydrindique.}}{C^8H^7AzO^2}.$$

Indine. — L'acide hydrindique, suivant qu'on le considère comme $C^8H^7AzO^2$ ou comme $C^{16}H^{14}Az^2O^4$ doit donner, par élimination d'eau, de l'indigo C^8H^5AzO ou son polymère l'indine $C^{16}H^{10}Az^2O^2$. Le chlorure de zinc agit très-irrégulièrement, mais la glycérine se prête très-bien à cette réaction. Par une ébullition prolongée avec ce corps, la solution d'acide hydrindique se colore en rouge foncé; la réaction terminée, on ajoute de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et, après 24 heures, on filtre le produit qui s'est déposé, on le lave à l'eau bouillante et on le sèche. Le produit qui s'est formé est de l'*indine*

$$C^{16}H^{10}Az^2O^2;$$

c'est une poudre d'un rouge violet, amorphe, insoluble dans l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; par la chaleur, elle fond sans se sublimer. La potasse bouillante la transforme en hydrindine. L'auteur pense que le désaccord qui existait à l'égard de la composition de l'indine tient à ce qu'il existe deux indines, l'une

$$C^{16}H^{12}Az^2O^2$$

isomère de l'indigo blanc, et l'autre

$$C^{16}H^{10}Az^2O^2$$

polymère de l'indigo bleu. Il a obtenu la première, c'est-à-dire celle de Laurent, en traitant l'isatyde en solution alcoolique par la potasse; il donne à celle-ci le nom de β-*indine*, et à celle obtenue par l'acide hydrindique, le nom de α-*indine*.

Réduction de l'isatine, en solution acide, par l'amalgame de sodium. — De l'isatine fut dissoute à froid dans de la soude; la solution, additionnée alors d'un léger excès d'acide sulfurique étendu, fut traitée par l'amalgame de sodium, en ajoutant peu à peu de l'acide de manière à le maintenir en léger excès, et en empêchant toujours l'échauffement du mélange.

Quand la liqueur fut devenue jaune, on la neutralisa par la

soude et on l'agita avec de l'éther. Celui-ci enlève au mélange de l'*isatane* qu'il abandonne par l'évaporation en petits cubes, insolubles dans l'eau. L'auteur donne à l'isatane la formule $\mathrm{C}^{32}\mathrm{H}^{26}\mathrm{Az}^{4}\mathrm{O}^{6}$.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas l'isatane; l'acide sulfurique la dissout en donnant une liqueur brune d'où l'eau précipite des flocons résineux. L'acide azotique bouillant la transforme en une poudre violette. Chauffée, l'isatane fond et donne à la distillation des gouttelettes rouges devenant cristallines par le refroidissement. Chauffée avec de la potasse, elle donne une combinaison potassique cristallisée en petits prismes. La combinaison argentique $\mathrm{C}^{32}\mathrm{H}^{22}\mathrm{Ag}^{4}\mathrm{Az}^{4}\mathrm{O}^{6}$ forme un précipité blanc lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution alcoolique d'isatane additionnée d'un peu d'ammoniaque. La potasse alcoolique transforme l'isatane, à 130°, en un liquide rouge d'où l'acide chlorhydrique précipite des flocons résineux d'*indirétine*

$$\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{16}\mathrm{Az}^{2}\mathrm{O}^{4}$$

et la solution retient de l'hydrindate de potasse :

$$\underset{\text{Isatane.}}{\mathrm{C}^{32}\mathrm{H}^{26}\mathrm{Az}^{4}\mathrm{O}^{6}} + 2\mathrm{KHO} = \underset{\text{Hydrindate potassique.}}{\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{12}\mathrm{K}^{2}\mathrm{Az}^{2}\mathrm{O}^{4}} + \underset{\text{Indirétine.}}{\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{16}\mathrm{Az}^{2}\mathrm{O}^{4}}.$$

Réduction de l'isatine par l'étain et l'acide chlorhydrique. — Le produit de cette réaction est de l'*indirétine* $\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{16}\mathrm{Az}^{2}\mathrm{O}^{4}$; on l'isole en précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré, chassant l'excès de celui-ci par un courant d'acide carbonique, saturant la liqueur par du carbonate de soude et ajoutant de la soude jusqu'à ce que la coloration rouge d'abord produite ait complétement disparu; on traite alors par l'éther; la solution éthérée possède une forte odeur d'éther benzoïque; on évapore, on reprend le résidu résineux par l'alcool, on décolore par le noir animal et on reprend plusieurs fois le résidu de l'évaporation par de l'éther; celui-ci abandonne finalement une masse molle qui, après quelques jours, devient dure et cristalline.

L'indirétine est soluble dans la potasse, précipitable par les acides, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau. Ses solutions s'oxydent à l'air. Additionnée d'ammoniaque, sa solution donne avec l'azotate d'argent des écailles jaunes

$$\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{14}\mathrm{Ag}^{2}\mathrm{Az}^{2}\mathrm{O}^{4}.$$

Indépendamment de l'indirétine, il se forme dans cette réaction une poudre d'un rouge violet qui se dépose par la concentration de la liqueur après la séparation de l'éther. Ce corps se sublime à 180° en lamelles jaunes brillantes inattaquables par les acides concentrés,

même bouillants, insolubles dans la potasse, l'alcool, l'éther, la benzine, etc. L'auteur pense que ce corps possède la composition de l'indigo.

Sur la préparation de l'isatine. — On porte à l'ébullition, dans une capsule d'une douzaine de litres, 500 grammes d'indigo très-finement pulvérisé, délayé dans 1,5 litre d'eau; on cesse ensuite de chauffer et on ajoute 300 à 350 grammes d'acide azotique de 1,35 de densité, aussi rapidement que le permet la vive effervescence de la masse; si une partie de l'indigo échappait à l'action de l'acide, on épuiserait par l'eau bouillante et l'on traiterait le résidu par une nouvelle quantité d'acide. La purification de l'isatine se fait ensuite à la manière ordinaire.

Sur la ratanhine, corps homologue de la tyrosine, par **M. E. RUGE** (1).

L'extrait de ratanhia qui vient d'Amérique renferme un corps cristallisé blanc qui a été confondu avec la tyrosine, mais ces deux corps ne sont pas identiques; l'auteur donne à cette substance le nom de *ratanhine.*

Pour la retirer de l'extrait de ratanhia, on précipite la solution de ce dernier par le sous-acétate de plomb, et on évapore la liqueur filtrée et débarrassée de l'excès de plomb, jusqu'à ce qu'elle se prenne en une bouillie cristalline qu'on exprime après 12 heures et qu'on lave; on dissout alors ces cristaux dans l'ammoniaque, à laquelle on ajoute du carbonate d'ammoniaque pour précipiter la chaux qu'ils renferment, et on abandonne ensuite la liqueur filtrée à l'évaporation; à mesure que l'ammoniaque s'évapore, la ratanhine se sépare en faisceaux de cristaux ressemblant, à s'y tromper, à la tyrosine. On purifie enfin ces cristaux en les dissolvant de nouveau dans l'eau bouillante et les décolorant au besoin, en ajoutant du sous-acétate de plomb dont on précipite l'excès par l'hydrogène sulfuré. Par le refroidissement de la liqueur bouillante, la ratanhine cristallise en mamelons volumineux formés d'aiguilles très-fines.

Les extraits de ratanhia fournissent au plus 1 $^1/_4$ p. $^0/_0$ de ratanhine; la racine de ratanhia n'en donne pas. La ratanhine ne perd pas de son poids à 100°. Sa composition est exprimée par la formule $C^{20}H^{13}AzO^6$; c'est donc un corps homologue de la tyrosine $C^{18}H^{11}AzO^6$, avec laquelle elle présente beaucoup de propriétés communes.

La ratanhine se dissout dans 125 parties d'eau bouillante et seulement dans 1,800 parties d'eau froide; elle est insoluble dans l'alcool

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 106 (1865), n° 18.

absolu et dans l'éther. L'acétate et le sous-acétate de plomb la précipitent; traitée par l'acide sulfurique, puis par le chlorure ferrique, elle se colore en violet comme la tyrosine. La ratanhine n'est pas précipitée par l'acétate de mercure en présence du sous-acétate de plomb, ce qui a lieu pour la tyrosine.

Chauffée avec une goutte d'azotate mercurique, la solution de ratanhine se colore en rose sans se troubler, si ce n'est après une ébullition prolongée; si l'on ajoute alors une nouvelle quantité d'azotate mercurique, il se forme des flocons d'un brun rougeâtre.

L'acide azotique concentré forme avec la tyrosine de l'azotate de nitrotyrosine; la ratanhine ne se comporte pas ainsi, elle donne une liqueur rouge-brun incristallisable. L'acide azotique étendu, chauffé avec la ratanhine, la dissout en donnant une solution d'abord rouge, puis violette, et enfin bleu d'indigo par réflexion et rouge de sang par transparence; cette réaction est très-sensible. Si la quantité d'acide azotique a été considérable, la solution est verte par réflexion.

Une semblable liqueur dépose à la longue des flocons résineux bleus ou verts, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

L'acide azoteux colore la ratanhine en violet.

La ratanhine, comme la tyrosine, se combine aux bases et aux acides.

Ratanhine barytique. — La ratanhine se dissout dans l'hydrate de baryte en donnant une liqueur mucilagineuse d'où la ratanhine en excès se dépose de nouveau à la longue; la liqueur filtrée renferme la baryte et la ratanhine dans les proportions conduisant à la formule

$$C^{20}H^{11}Ba^{2}AzO^{6}.$$

Chlorhydrate de ratanhine $C^{20}H^{13}AzO^{6},HCl$. Il s'obtient par l'évaporation de la solution chlorhydrique de ratanhine en prismes ou en lamelles incolores, ne perdant pas de leur poids à 110°. Ces cristaux, repris par l'eau, deviennent laiteux sans se dissoudre et en perdant de l'acide chlorhydrique; l'alcool en dissout une petite quantité, mais cette dissolution est bientôt suivie de décomposition; la ratanhine se dépose alors à l'état de liberté.

Acide sulforatanhique. — La ratanhine, comme la tyrosine, se dissout dans l'acide sulfurique concentré en se colorant momentanément en rouge, et en donnant deux acides conjugués, l'un monobasique, l'autre bibasique. Si l'on ajoute de l'eau à la solution sulfurique rouge, elle se décolore, et si on la sature par du carbonate de baryte et qu'on évapore à consistance sirupeuse la liqueur filtrée, on obtient par un repos

prolongé, dans un endroit froid, des aiguilles soyeuses et une masse gommeuse incristallisable; cette dernière est le sel barytique de l'acide monobasique, tandis que les aiguilles sont le sel barytique de l'acide bibasique.

L'acide monobasique $HO,C^{20}H^{12}AzO^5,S^2O^6$, obtenu à l'aide du sel barytique et cristallisé dans l'alcool absolu, se présente en larges tables quadrangulaires qui renferment 2 équivalents d'eau de cristallisation. Son sel de baryte a pour composition

$$BaO,C^{20}H^{12}AzO^5,S^2O^6 + 5\ aq;$$

il est incristallisable.

L'acide bibasique $2HO,C^{20}H^{11}AzO^4,S^2O^6$ n'a pas pu être isolé, faute de matière. Sa composition a été établie par celle de son sel de baryte :

$$2BaO,C^{20}H^{11}AzO^4,S^2O^6 + 5\ aq.$$

Celui-ci cristallise facilement; sa réaction est alcaline; il est insoluble dans l'eau bouillante et un peu dans l'eau froide.

Le chlorure ferrique colore en violet intense toutes ces combinaisons sulfuriques.

Sur de nouveaux dérivés de l'aniline, par MM. GRIESS et MARTIUS.

En 1864, M. Griess (1) avait décrit un certain nombre de composés azotés dérivés soit du diazobenzol (diazobenzine), soit de la benzidine.

L'azotate de diazobenzol (2) se prépare facilement, en faisant arriver un courant rapide de gaz nitreux dans une solution aqueuse saturée et froide d'azotate d'aniline. Lorsque l'addition d'une lessive de soude caustique ne produit plus de séparation d'aniline, on étend de 3 volumes d'alcool ainsi que d'une quantité suffisante d'éther, et on purifie les cristaux précipités, par dissolution dans l'alcool froid et précipitation par l'éther.

L'azotate de diazobenzol est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. Il est très-explosif, et ses solutions aqueuses et alcooliques se décomposent sous l'influence de la chaleur, avec dégagement de gaz, d'après les équations :

$$\underset{\text{Azotate de diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3} + H^2O = \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3}$$

$$\underset{\text{Azotate de diazobenzol.}}{2[C^6H^4Az^2,AzHO^3]} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Phénol dinitré.}}{C^6H^4(AzO^2)^2O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + Az^2 + H^2O$$

(1) Griess, *London roy. Soc. proc.*, t. XIII, p. 375.

(2) *Voy.* Azotate de diazobenzine, *Répert. de Chimie pure*, t. IV, p 282 (1862).

Le sulfate de diazobenzol, $C^6H^4Az^2,SH^2O^4$, se sépare à l'état liquide, en ajoutant, à la solution concentrée de l'azotate, de l'acide sulfurique, puis de l'alcool et de l'éther. Dans le vide, au-dessus d'acide sulfurique, le liquide cristallise en prismes déliquescents et faiblement détonants.

Le *bromure de diazobenzol*, $C^6H^4Az^2,HBr$, se forme en ajoutant du brome à du diazoamidobenzol en solution éthérée :

$$\underset{\text{Diazo-amidobenzol.}}{C^{12}H^{11}Az^3} + 6Br = \underset{\text{Bromure de diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2,HBr} + \underset{\text{Tribromaniline.}}{C^6H^4Br^3Az} + 2HBr$$

Ce bromure cristallise en paillettes blanches, qui rougissent à l'air et détonent fortement lorsqu'on les chauffe. En solution aqueuse ou alcoolique, il se décompose comme l'azotate.

Le *bromure de bibromodiazobenzol*, $C^6H^4Az^2,Br^2,HBr$, se produit à l'état d'une huile orangée, se concrétant en masse cristalline, en ajoutant de l'eau bromée à l'une des combinaisons précédentes.

Les sels doubles platinique

$$C^6H^4Az^2,HCl,PtCl^2$$

et aurique

$$C^6H^4Az^2,HCl,AuCl^3$$

de diazobenzol sont cristallisables.

Le sel de platine chauffé avec du carbonate sodique fournit du chlorobenzol :

$$C^6H^4Az^2,HCl,PtCl^2 = C^6H^5Cl + PtCl^2$$

et dans les mêmes circonstances, le bromure de dibromodiazobenzol se décompose en donnant naissance à du bromobenzol C^6H^5Br.

Le *diazobenzol potassique* $C^6H^4Az^2,KHO$ s'obtient en évaporant l'azotate de diazobenzol additionné d'un excès de potasse caustique, pressant la masse cristalline, dissolvant dans l'alcool et ajoutant à la solution de l'éther; cette combinaison constitue des paillettes blanches, qui prennent facilement une teinte rougeâtre.

Le *diazobenzol argentique* s'obtient par le mélange du composé précédent avec une solution d'azotate argentique, sous la forme d'un précipité blanc très-stable.

En neutralisant la solution aqueuse de diazobenzol potassique avec de l'acide acétique, le diazobenzol $C^6H^4Az^2$ se sépare sous la forme d'une huile jaunâtre épaisse, qui au bout de quelques instants se transforme, avec dégagement de gaz, en une masse rouge-brun poisseuse.

En faisant réagir sur l'azotate de diazobenzol, soit de l'aniline ou

d'autres bases homologues, soit des acides amidés, on obtient de nou velles bases doubles ou de nouveaux acides composés, par exemple :

$$\underset{\text{Azotate de diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3} + \underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^7Az} = \underset{\text{Diazo-amidobenzol.}}{C^{12}H^{11}Az^3} + \underset{\text{Azotate d'aniline.}}{C^6H^7Az,AzHO^3}$$

$$\underset{\text{Azotate de diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3} + \underset{\text{Acide amidobenzoïque.}}{2C^7H^7AzO^2} = \left.\begin{matrix}C^6H^4Az\\C^7H^7AzO^2\end{matrix}\right\}\underset{\text{Acide diazobenzo-amidobenzoïque.}}{} + \underset{\text{Azotate d'acide amidobenzoïque.}}{C^7H^7AzO^2,AzHO^3}$$

La *diazobenzolimide*, $C^6H^4(HAz^2)Az$, se forme par la réaction de l'ammoniaque aqueuse sur le dibromdiazobenzol :

$$\underset{\text{Dibrom-diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2HBr^3} + AzH^3 = \underset{\text{Diazo-benzolimide.}}{C^6H^5Az^3} + 3AzH^4Br$$

La diazobenzolimide se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, possédant une odeur ammoniacale aromatique particulière, qui détone lorsqu'on la chauffe, mais qui, néanmoins, peut être distillée dans le vide à l'aide d'un courant de vapeur.

En présence du zinc et de l'acide sulfurique, la diazobenzolimide se convertit en aniline et ammoniaque, d'après l'équation :

$$C^6H^5Az^3 + H^8 = C^6H^7Az + 2\,AzH^3.$$

L'*éthyldiazobenzolimide*, $C^6H^4(C^2H^5)Az^3$, se prépare d'une manière analogue.

En dissolvant le sulfate de diazobenzol dans une petite quantité d'acide sulfurique concentré, on obtient un nouvel acide copulé, l'acide *disulfophénylique* :

$$\underset{\text{Sulfate de diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2,SH^2O^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{Acide disulfophénylique.}}{C^6H^4,S^2H^4O^8} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2}.$$

Le sel de baryte de cet acide cristallise en prismes. L'acide libre peut être obtenu en masses mamelonnées déliquescentes.

En traitant une solution aqueuse d'azotate de diazobenzol par du carbonate barytique précipité, il se forme deux nouveaux corps, dont l'un, le *phénoldiazobenzol*, est assez soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'eau, et cristallise en croûtes jaunes ou en prismes rhombiques, tandis que le second, le *phénoldidiazobenzol*, est peu soluble dans l'alcool et cristallise en aiguilles orangées :

$$2\,[\underset{\text{Azotate de diazobenzol.}}{C^6H^4Az^2,AzHO^3}] + H^2O = \underset{\text{Phénoldiazobenzol.}}{C^{12}H^{10}Az^2O} + Az^2 + \underset{\text{Acide azotique.}}{2\,(AzHO^3)};$$

$$3\,[C^6H^4Az^2,AzHO^3] + H^2O = \underset{\text{Phénoldidiazobenzol.}}{C^{18}H^{14}Az^4O} + Az^2 + 3\,(AzHO^3).$$

Ces deux composés peuvent être considérés comme des combinaisons de 1 molécule de phénol avec 1 ou 2 molécules de diazobenzol. Ils se comportent comme des acides faibles, et le sel d'argent du phénoldiazobenzol constitue un précipité rouge de sang.

A ces composés se rattachent des corps analogues déjà entrevus par M. Griess, en 1862. En faisant réagir l'acide azoteux sur l'azotate de benzidine, il avait obtenu la *tétrazodiphényle*, $\cancel{C}^{12}H^6Az^4$.

Le sulfate de cette base, $2\cancel{C}^{12}H^6Az^4,3\cancel{S}H^2\cancel{O}^4$, cristallise en aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool concentré ou dans l'éther, et qui se décomposent par l'ébullition de leurs solutions aqueuses (*a*) ou alcooliques (*b*), d'après les équations :

$$(a)\ \underset{\substack{\text{Sulfate}\\\text{de tétrazodiphényle.}}}{2\cancel{C}^{12}H^6Az^4,3\cancel{S}H^2\cancel{O}^3} + \underset{\text{Eau.}}{4\,H^2\cancel{O}} = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{diphénylénique.}}}{2\cancel{C}^{12}H^{10}\cancel{O}^2} + Az^2 + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{sulfurique.}}}{3\cancel{S}H^2\cancel{O}^4};$$

$$(b)\ \underset{\substack{\text{Sulfate}\\\text{de tétrazodiphényle.}}}{2\cancel{C}^{12}H^6Az^4,3\cancel{S}H^2\cancel{O}^4} + \underset{\text{Alcool.}}{4\cancel{C}^2H^6\cancel{O}} = \underset{\text{Diphényle.}}{2\cancel{C}^{12}H^{10}} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{\cancel{C}^2H^4\cancel{O}}$$
$$+ 8\,Az + 3\,\cancel{S}H^2\cancel{O}^4.$$

En chauffant le sulfate de tétrazodiphényle avec un peu d'acide sulfurique concentré, il se forme de nouveaux sulfacides, dont la séparation repose sur la différence de solubilité de leurs sels de baryte.

Ces sulfacides prennent naissance d'après les équations suivantes :

$$\cancel{C}^{12}H^6Az^4 + 4\,\cancel{S}H^2\cancel{O}^4 = \cancel{C}^{12}H^6,\cancel{S}^4H^8\cancel{O}^{16} + Az^4;$$
$$\cancel{C}^{12}H^6Az^4 + 3\,\cancel{S}H^2\cancel{O}^4 = \cancel{C}^{12}H^6,\cancel{S}^3H^6\cancel{O}^{12} + Az^4.$$

Ce sont les acides *tétra-* et *trisulfodiphényliques*.

La combinaison de l'acide bromhydrique avec le tétrabromo-tétrazodiphényle, $\cancel{C}^{12}H^6Az^4,H^2Br^2,Br^4$, constitue des cristaux orangés et se décompose par l'ébullition avec l'alcool, d'après l'équation :

$$\underset{\text{Tétrabromide.}}{\cancel{C}^{12}H^6Az^4,H^2Br^6} = \underset{\text{Bromdiphényle.}}{\cancel{C}^{12}H^8Br^2} + Az^4 + Br^4.$$

Le bromodiphényle (obtenu aussi par M. Fittig par la réaction du brome sur le diphényle) cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en prismes, fusibles à 164° et sublimables sans altération.

Le sel de platine du tétrazodiphényle, $\cancel{C}^{12}H^6Az^4,H^2Cl^2,2PtCl^2$, constitue des paillettes jaunes qui, chauffées avec du carbonate de soude, fournissent du chlorodiphényle.

Le *tétrazodiphénylamidobenzol*, $\cancel{C}^{12}H^6Az^4,2\cancel{C}^6H^7Az$, se dépose sous la forme d'une masse jaune quand on mélange une solution aqueuse d'azotate de tétrazodiphényle avec de l'aniline. Cette masse, reprise par l'alcool ou par l'éther, cristallise en lamelles faiblement explosives.

La *tétrazodiphénylimide*, $C^{12}H^6,H^2Az^4,Az^2$, se forme d'après l'équation :

$$\underset{\text{Tétrazo-diphénylbromide.}}{C^{12}H^6Az^4,H^2Br^6} + 8AzH^3 = \underset{\text{Tétrazo-diphénylimide.}}{C^{12}H^8Az^6} + \underset{\text{Bromure d'ammonium.}}{6AzH^4Br}.$$

Cette combinaison cristallise, dans l'alcool ou dans l'éther bouillant, en lamelles jaunes et explosives. Elle ne se combine ni avec les bases, ni avec les acides.

MM. Martius et Griess (1) ont décrit récemment une base nouvelle, l'*amidodiphénylimide*, $C^{12}H^{11}Az^3$, isomérique avec le diazoamidobenzol déjà étudié par M. Griess, et que ce dernier supposait être identique avec le jaune d'aniline.

Le diazoamidobenzol, lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique, fournit du phénol, de l'aniline et de l'azote.

Le jaune d'aniline, traité de la même manière, fournit la nouvelle base, de l'acide oxalique et une petite quantité d'une substance résineuse insoluble. De cette solution chlorhydrique sursaturée par l'ammoniaque, l'amidodiphénylimide se précipite sous la forme d'une poudre jaune cristalline.

L'amidodiphénylimide et le diazoamidobenzol prennent tous les deux naissance par la réaction de l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'aniline. Le premier composé se forme lorsqu'on opère à une température élevée, le second lorsque l'acide azoteux réagit sur une solution froide. Les auteurs ont démontré que l'amidodiphénylimide est identique avec une matière colorante jaune, qui prend naissance par l'action du stannate de soude sur un sel d'aniline.

Pour opérer cette réaction on chauffe à 100° un mélange de 3 parties de stannate sodique avec 1 partie d'azotate d'aniline et 10 parties d'eau. En ajoutant ensuite peu à peu de la soude caustique, il se produit une réaction assez vive.

Dès qu'une goutte de la liqueur rendue acide prend une couleur rouge intense, on arrête l'opération et on laisse refroidir le tout.

Quand on dissout ensuite l'oxyde stannique séparé, au moyen de l'acide chlorhydrique, il se dépose en quantité notable une masse résineuse rouge-brun.

Cette dernière est mise en digestion avec un peu de soude caustique étendue (pour enlever des traces de phénol) puis traitée par l'acide chlorhydrique faible et bouillant. La solution qui en résulte, filtrée et additionnée d'ammoniaque, fournit l'*amidodiphénylimide*.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, mars 1866.

Toutes les solutions légèrement acides de cette base teignent la laine et la soie en jaune citron intense. Le picrate de la base teint la laine en une nuance qui se rapproche du rouge de cochenille.

Le fait le plus remarquable concernant ces couleurs, c'est qu'elles sont volatiles et peuvent être enlevées des tissus par l'action de la chaleur.

L'amidodiphénylimide chauffée avec de l'aniline fournit une matière colorante bleue.

La toluidine traitée par l'acide azoteux ou par le stannate sodique fournit une combinaison homologue de l'amidodiphénylimide.

MM. Martius et Griess ont aussi examiné l'*amidodinaphtylimide* et le *dinzoamidonaphtol*. Ce dernier se forme facilement par la réaction d'une solution étendue d'azotite sodique sur le chlorhydrate neutre et cristallisé de naphtylamine. Il se dépose d'une solution alcoolique en lames d'un jaune brunâtre qui, au bain-marie, fondent en une masse résineuse et détonent à une température plus élevée.

Sa formule est :

$$C^{20}H^{15}Az^3 = C^{10}H^9Az, C^{10}H^6Az^2.$$

Chauffé avec les acides, même très-étendus, il se décompose en naphtylamine et alcool naphtylique. Avec les acides minéraux énergiques il produit des couleurs violettes. L'amidodinaphtylimide n'est autre chose que la *nitrosonaphtyline* de MM. Church et Perkin.

Action des acides sur la naphtylamine, par M. CHAPMAN (1).

En faisant bouillir de la naphtylamine pendant environ une heure avec l'un quelconque des acides suivants : phosphorique, acétique, oxalique, tartrique, citrique, iodhydrique, sulfurique ou azotique (ces deux derniers étendus), il se produit une solution incolore, qui, dans la plupart des cas, fournit un précipité coloré en rouge lorsqu'on la sursature par un alcali ; quelquefois le précipité est blanc, et il faut alors reprendre par un acide et précipiter de nouveau par l'alcali pour obtenir la matière rouge. Cette dernière, une fois formée, devient violette par les acides. Le précipité coloré renferme de l'*azodinaphtyldiamine*. L'acide chlorhydrique n'agit pas comme les acides précités et ne donne point naissance à cette base.

Cette réaction n'est pas encore éclaircie.

$C^{10}H^9Az$ donnant naissance à $C^{20}H^{15}Az^3$, il est évident que 3 équiva-

(1) *Chemical News*, t. XIII, n° 338. Mai 1866, p. 246.

lents de $C^{10}H^9Az$ doivent entrer en jeu, et qu'il doit se former un autre produit non encore reconnu.

On sait que l'azodinaphtyldiamine peut encore prendre naissance par l'action de l'acide azoteux sur la naphtylamine, et d'après MM. Martius et Griess, on l'obtient facilement en opérant sur une solution alcoolique chaude de naphtylamine. Les auteurs ont, de plus, constaté que l'azodinaphtyldiamine se forme encore par la réaction du stannate de soude sur la naphtylamine.

Sur les combinaisons de la triéthylphosphine, par M. CARIUS (1).

La combinaison $(C^2H^5)^3PhO,ZnI$, obtenue par M. Hofmann en faisant agir sur l'iodure d'éthyle le phosphore et le zinc, s'obtient facilement en employant ces corps dans les rapports Ph : 3Zn : $4C^2H^5I$, ajoutant un peu d'eau et chassant l'air par l'ébullition, avant de fermer le tube; on chauffe ensuite peu à peu et très-lentement, à 160 ou 170°, jusqu'à ce que tout le phosphore soit dissous. En ouvrant les tubes, il s'en dégage un gaz qui est formé en grande partie d'hydrure d'éthyle.

L'iodure d'éthyle et le phosphore, rouge ou ordinaire, chauffés à 150° ou 170° dans des tubes fermés, réagissent facilement l'un sur l'autre; lorqu'on opère en l'absence complète d'humidité, dans les proportions de 2Ph à $4C^2H^5I$, il ne se forme probablement que la combinaison $(C^2H^5)^4Ph,PhI^3$; mais lorsqu'il y a une petite quantité d'eau en présence de cette combinaison, il s'en produit une autre, analogue à l'oxyde de triéthylphosphine. Dans tous les cas, le contenu du tube se transforme en une masse cristalline, d'un brun rouge, fusible, à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, avec production d'acide iodhydrique, d'acide phosphoreux, d'iodure de tétréthylphosphonium et d'oxyde de triéthylphosphine, ce dernier en quantité variable. La potasse produit la même décomposition très-facilement; on peut la représenter par l'équation

$$(C^2H^5)^4PhI,\ PhI^3 + 3H^2O = PhH^3O^3 + 3HI + (C^2H^5)^4PhI.$$

L'alcool dissout aussi cette masse cristalline, et par l'ébullition, donne lieu à la même décomposition, avec production d'iodure d'éthyle au lieu d'acide iodhydrique; si l'on opère dans des tubes fermés, à 150°, la décomposition est plus profonde et porte sur l'iodure de tétréthylphosphonium :

$$(C^2H^5)^4PhI + C^2H^6O = C^2H^5I + C^2H^5H + (C^2H^5)^3PhO.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 117, janvier 1866.

Cette réaction permet de préparer très-facilement l'oxyde de triéthylphosphine. On chauffe à 160° dans des tubes scellés, remplis au quart environ d'iodure d'éthyle et de phosphore rouge dans les proportions ci-dessus, jusqu'à ce que le tout se prenne en masse par le refroissement. On ouvre ensuite les tubes, on y ajoute 4 molécules d'alcool et on porte de nouveau à 160°; puis on distille au bain-marie, on neutralise le résidu par du carbonate de plomb, on filtre, et on évapore le liquide filtré et les eaux de lavage, d'abord au bain-marie, puis dans le vide. En distillant ensuite le résidu, il passe d'abord de l'eau, puis de l'oxyde de triéthylphosphine pur et cristallisable.

L'oxyde de triéthylphosphine, chauffé à 170° avec de l'acide azotique à 1,4 de densité, n'est pas altéré.

Sur la benzine trichlorée et la trichloraniline, par **M. LESIMPLE** (1).

On obtient facilement l'hexachlorure de benzine de Mitscherlich en faisant arriver le chlore dans la benzine en vapeur. A cet effet, on amène le chlore sec par le haut d'un ballon renfermant de la benzine en ébullition et munie d'un réfrigérant de Liebig renversé.

Après quelques heures, il s'est formé une abondante cristallisation d'hexachlorure. Ce composé, traité par la potasse alcoolique, se décompose avec élévation de température et formation de trichlorobenzine $C^6H^3Cl^3$, bouillant à 110°. L'acide azotique fumant transforme cette dernière, à l'ébullition, en *trichloronitrobenzine* $C^6H^2(AzO^2)Cl^3$, qui, par l'addition de l'eau, se sépare en un liquide visqueux se concrétant à la longue. Ce composé se dépose de l'alcool bouillant en aiguilles incolores fusibles au-dessous de 100°. Il bout presque sans décomposition à 273°,5. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais se dissout aisément dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. Il n'est pas attaqué par la potasse aqueuse, mais la potasse alcoolique et le sulfure ammonique le dissolvent en le décomposant. L'ammoniaque en solution alcoolique ne l'attaque pas à 120°.

La trichloronitrobenzine ne s'obtient pas par l'action du chlore sur la nitrobenzine liquide ou en vapeurs.

La trichloronitrobenzine, dissoute dans l'alcool et traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, est réduite. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles, et par l'addition de l'eau, il se forme un abondant précipité cristallin qu'on sépare des aiguilles déposées en premier; ce précipité cristallin est de la *trichloraniline* $C^6H^4Cl^3Az$, cris-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122 et 125, janv. 1866.

tallisable dans l'alcool en longues aiguilles brillantes. Cette base est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante; l'alcool, l'éther, la benzine la dissolvent facilement. Les acides minéraux étendus la dissolvent à froid, ainsi que les alcalis; l'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rose, sans l'altérer même à l'ébullition.

La trichloraniline fond à 96°,5, se concrète de nouveau à 86°,5 et distille à 270° en éprouvant une décomposition partielle; elle peut être distillée avec la vapeur d'eau. L'hypochlorite de chaux, l'acide carbonique produisent avec elle une coloration d'un rouge cinabre. Traitée par l'acide sulfurique, puis additionnée d'acide azotique, elle donne un liquide d'un bleu très-foncé qui, par l'addition de l'eau ou par la chaleur, devient d'un jaune rougeâtre. L'aniline, dans les mêmes circonstances, produit une coloration rouge. Le chlorate de potasse, en présence de l'acide chlorhydrique, la transforme en chloranile. Dirigée en vapeur sur la chaux incandescente, elle donne de l'ammoniaque et un liquide oléagineux ayant les caractères de l'aniline.

Action du trichlorure de phosphore sur les sels des monamines aromatiques, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

L'auteur, en étudiant les dérivés de l'aniline, avait préparé une grande quantité de phénylacétamide par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aniline, et il s'agissait de séparer, par l'action de la soude, l'aniline du chlorhydrate obtenu en abondance comme produit secondaire de la réaction.

Après la distillation de la majeure partie de l'aniline, il passe une huile visqueuse qui ne tarde pas à cristalliser.

Cette substance, purifiée par l'alcool, forme de belles lamelles blanches, fusibles à 137°, volatiles sans décomposition à une très-haute température, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud.

Ce corps se dissout dans les acides, et l'addition d'un alcali le précipite; il donne avec le bichlorure de platine un précipité cristallin peu soluble.

Sa formule la plus simple est C^7H^7Az (2), mais l'analyse du sel de platine et celle d'un azotate cristallisé, ainsi que son dédoublement en acide acétique et en aniline, conduisent à la représenter par la for-

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 729 (1866).
(2) $C = 12$; $O = 16$; $Az = 14$; $H = 1$.

mule doublée $C^{14}H^{14}Az^2$. Quant à sa production, elle s'explique par ce fait que le chlorure d'acétyle employé contenait du trichlorure de phosphore : de là son mode de préparation. On chauffe 2 parties d'aniline, 3 parties de phénylacétamide et 1 partie de trichlorure de phosphore :

$$3C^6H^7Az + 3C^8H^9AzO + PhCl^3 = 3C^{14}H^{14}Az^2 + H^3PhO^3 + 3HCl.$$

On l'obtient directement, sans employer la phénylacétamide, en chauffant 6 molécules d'aniline avec 3 molécules de chlorure d'acétyle et 1 molécule de chlorure de phosphore; on a, en effet :

$$6C^4H^7Az + 3C^2H^3OCl + PhCl^3 = 3C^{14}H^{14}Az^2 + H^3PhO^3 + 6HCl.$$

On la prépare plus simplement encore sans partir du chlorure d'acétyle; il suffit de chauffer 6 molécules d'aniline, 3 molécules d'acide acétique et 2 molécules de trichlorure de phosphore :

$$6C^6H^7Az + 3C^2H^4O^2 + 2PhCl^3 = 3C^{14}H^{14}Az^2 + 2H^3PhO^3 + 6HCl.$$

Il faut verser lentement le chlorure dans le mélange des deux autres matières entouré d'eau froide. La réaction est très-vive. Le liquide visqueux obtenu est ensuite chauffé à 160° pendant deux heures. Après le refroidissement on obtient une masse résineuse qu'on dissout dans l'eau bouillante, puis on verse dans la solution refroidie de la soude qui précipite la nouvelle base sous la forme d'une masse cristalline, qu'on lave et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Dans cette réaction, le trichlorure de phosphore fait naître de l'eau qu'il fixe ensuite. L'oxygène est fourni par la phénylacétamide. Il se produit une diamine où le groupe *trivalent* C^2H^3 fonctionne à côté de deux résidus phényliques *univalents* et d'un atome d'hydrogène typique. L'auteur nomme ce groupe $(C^2H^3)'''$ l'*éthényle*, et alors la nouvelle base est l'*éthényle-diphényldiamine*

$$C^{14}H^{14}Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^2H^3)''' \\ (C^6H^5)^2 \\ H\end{matrix}\right\}Az^2.$$

L'iodure d'éthyle n'agit sur ce corps qu'à 150°. Maintenu pendant 5 à 6 heures à cette température, le mélange abandonne, après refroidissement, de beaux cristaux d'un iodure; celui-ci a été transformé en chlorure par le chlorure d'argent et précipité à l'état de sel platinique. Cette combinaison ne renferme qu'un seul groupe éthylique, c'est l'*éthényle-éthyldiphényldiamine*

$$\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)''' \\ (C^6H^5)^2 \\ (C^2H^5)\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Ce composé éthylique est attaqué par l'iodure de méthyle et donne un iodure qui, décomposé par l'oxyde d'argent, fournit une solution *très-alcaline*, tandis que les bases précédentes *n'ont pas de réaction alcaline;* cette nouvelle base a pour formule :

$$(C^2H^3)'''(C^2H^5)(C^6H^5)^2Az^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O.$$

L'éthényl-diphényldiamine est très-stable; cependant elle est attaquée par l'acide sulfurique concentré. Il se dégage de l'acide acétique si l'on chauffe légèrement, et, par l'addition de l'eau, le liquide, faiblement coloré, se prend en une masse cristalline d'acide *sulfanilique :*

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\(C^6H^5)^2\\H\end{matrix}\right\}Az^2 + 2H^2SO^4 = \left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + 2(C^6H^7Az,SO^3).$$

La toluidine se comporte comme l'aniline. La réaction est moins simple avec la *naphtylamine;* le produit obtenu est toujours résineux; cependant l'analyse du sel platinique conduit à la formule :

$$C^{22}H^{18}Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\(C^{10}H^7)^2\\H\end{matrix}\right\}Az^2.$$

La diphénylamine (monamine secondaire) s'est comportée avec la phénylacétamide comme les monamines dont nous venons de parler. On a obtenu une base non cristallisée, à laquelle l'analyse du sel platinique assigne la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\(C^6H^5)^2\\(C^6H^5)\end{matrix}\right\}Az^2.$$

On est arrivé, au contraire, à un résultat tout-à-fait inattendu en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur un mélange d'acide acétique et de méthylaniline. On aurait pu penser que la réaction s'effectuerait suivant l'équation :

$$3\left[\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C\,H^3\\H\end{matrix}\right\}Az\right] + \left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\(C\,H^3)^3\\(C^6H^5)^3\end{matrix}\right\}Az^3.$$

Les choses ne se passent pas ainsi; la réaction est irrégulière, et dans les produits se trouve un chlorure dont la base est soluble dans l'eau avec réaction alcaline, c'est l'éthényle-diphényldiamine ayant fixé un double groupe méthylique,

$$[(C^2H^3)'''(C^6H^5)^2(CH^3)Az^2]\left\{\begin{matrix}(CH^3)\\H\end{matrix}\right\}O.$$

L'auteur a examiné ensuite quelques dérivés des acides valérique et benzoïque.

Quinténylidiphényldiamine. — Pour sa préparation, on a mélangé 3 molécules d'acide valérique avec 6 molécules d'aniline et l'on a ajouté lentement, après refroidissement, 2 molécules de trichlorure de phosphore. En soumettant ensuite le tout pendant deux heures à 150°, on a obtenu une masse visqueuse, soluble dans l'eau, qui, traitée par la soude, a donné un précipité d'un corps basique cristallin, presque insoluble dans l'eau, qu'on a fait cristalliser dans l'alcool. Cette base fond à 111°; l'analyse de son sel de platine conduit à la formule :

$$C^{17}H^{20}Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^5H^9)''' \\ (C^6H^5)^2 \\ H\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Benzyldiphényldiamine. — Si dans la dernière réaction on remplace l'acide valérique par l'acide benzoïque, on obtient la combinaison benzilique correspondante. La base, qui est excessivement faible, cristallise en aiguilles fines, satinées. Son analyse conduit à la formule :

$$C^{19}H^{16}Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^7H^5)''' \\ (C^6H^5)^2 \\ H\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Cette combinaison a été observée par Gerhardt; c'est la dernière recherche dont il s'est occupé. Les termes phényliques des groupes acétique et valérique étudiés ci-dessus se rattachent à un corps décrit antérieurement par M. Hofmann sous le nom de *formyldiphényldiamine*, qui devient, d'après la nomenclature employée dans ce mémoire, l *méthényldiphényldiamine*,

$$\left\{\begin{matrix}(CH)''' \\ (C^6H^5)^2 \\ H\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Ce corps est l'homologue des précédents, car si l'on expose la *phénylformamide* à l'action d'un mélange d'aniline et de trichlorure de phosphore, on obtient une proportion de ce composé bien plus considérable qu'avec le chloroforme qui a servi à M. Hofmann à le préparer autrefois (1).

M. Strecker (2), en traitant l'acétamide par l'acide chlorhydrique, a obtenu un corps qu'il a nommé *acédiamine*; suivant la nomenclature adoptée, il faudrait la nommer *éthényldiamine*. Quant à la *mé-*

(1) *Proceedings of the royal Society*, t. IX, p. 229.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 321.

thényldiamine, elle existe et n'est autre chose que le cyanure d'ammonium :

$$\text{méthényldiamine} \left\{ \begin{matrix} (CH)''' \\ H^2 \\ H \end{matrix} \right\} Az^2.$$

$$\text{méthényldiphényldiamine} \left\{ \begin{matrix} (CH)''' \\ (C^6H^5)^2 \\ H \end{matrix} \right\} Az^2.$$

On sait, enfin, que l'action de l'ammoniaque sur le chloroforme (trichlorure de méthényle) produit du cyanure d'ammonium, en vertu d'une réaction tout à fait semblable à celle qui donne naissance à la base phénylique analogue dans l'expérience correspondante faite avec l'aniline.

Sur un nouvel alcaloïde extrait de la graine de ricin, la ricinine, par **M. TUSON** (1).

La graine de ricin renferme un alcaloïde auquel l'auteur a donné le nom de *ricinine;* pour l'extraire, on fait bouillir les graines avec de l'eau, on évapore la liqueur filtrée, à consistance d'extrait; cet extrait, repris par l'alcool bouillant, donne une solution déposant par le refroidissement une matière résineuse qu'on sépare, puis la liqueur distillée fournit la ricinine cristallisée; il ne reste plus qu'à la décolorer.

La ricinine forme des prismes rectangulaires ou des tables; sa saveur est amère. Par la chaleur, elle fond en un liquide incolore, se concrétant en une masse cristalline. Elle se dissout mal dans l'éther et dans la benzine. L'acide sulfurique la dissout sans la noircir. L'acide azotique concentré la dissout sans dégagement de gaz, et cette solution se trouble par l'eau et donne des aiguilles incolores par l'évaporation.

Elle forme avec le chlorure de platine de beaux octaèdres d'un jaune orangé; avec le chlorure mercurique, elle donne de petits faisceaux cristallins brillants.

L'huile de ricin, agitée avec l'eau, lui cède de petites quantités de ricinine, mais ce n'est pas à celle-ci, ni à la résine qui l'accompagne, que sont dues les propriétés médicinales de cette huile.

L'huile de croton et ses semences donnent de même un alcaloïde ressemblant beaucoup au précédent, et qui est peut-être identique avec la ricinine, comme aussi celui extrait par M. Brandes de l'écorce de cascarille.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIV, p. 444.

CHIMIE ANIMALE ET PHYSIOLOGIQUE.

Sur les parties constituantes de la soie, par M. Émile CRAMER (1).

Roard, en 1807, avait trouvé dans la soie grège 75 à 76 p. % de matière fibrineuse, 23 à 24 de matière gélatineuse et 1/2 p. % de cire. M. Mulder a soumis la soie à une étude plus approfondie et l'a trouvée composée de :

	Soie jaune.	Soie blanche.
Fibroïne	53,37	54,04
Matière gélatineuse	20,66	19,08
Albumine	24,43	25,47
Cire	1,39	1,11
Matière colorante	0,05	»
Matière grasse et résine	0,10	0,30
	100,00	100,00

Il y a trouvé en outre un acide, qui est probablement de l'acide valérique ou de l'acide butyrique. L'auteur a soumis la soie à de nouvelles expériences; contrairement aux indications de M. Mulder, il n'y a pas trouvé d'albumine.

Fibroïne. — La fibroïne a été extraite en suivant le procédé de Mulder qui consiste à faire bouillir la soie avec de l'acide acétique concentré et à laver le résidu à l'eau, ou par le procédé de M. Staedeler (2). Enfin, l'auteur donne une troisième méthode : la soie grège jaune, séchée à 120°, fut épuisée six fois par l'eau dans la marmite de Papin, sous une pression de 3 atmosphères, c'est-à-dire à 133°; le résidu était d'un jaune pâle, doué d'un grand éclat et grinçait sous la pression des doigts; la matière colorante peut en être enlevée par l'alcool fort, et les matières grasses par l'éther, puis on soumet une dernière fois à une pression de 4 atmosphères avec de l'eau. La fibroïne ainsi obtenue constitue les 66/100 de la soie employée; elle ne possède plus l'élasticité de la soie, elle est facile à déchirer. Les analyses de cette fibroïne ont donné en moyenne 48,39 de carbone, 6,51 d'hydrogène, 18,40 d'azote et 26,70 d'oxygène, nombres qui ne s'éloignent guère de ceux que donne la fibroïne extraite par les méthodes de M. Mulder et de M. Staedeler. M. Mulder n'obtenant que 53 à 54 p. % de fibroïne; l'auteur a recherché si l'acide acétique enlevait quelque chose à sa fibroïne; celle-ci perdit environ 6 p. % de son poids. L'extrait acétique,

(1) *Journal für praktische Chemie*, XCVI, p. 76 (1865), n° 18.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 569 (1859).

soluble dans l'eau, est brun, amorphe et doué d'une odeur désagréable; la composition de la fibroïne résultant de ce traitement n'était pas sensiblement altérée; l'auteur en conclut que l'acide acétique n'extrait pas de substance particulière de la fibroïne, mais qu'il lui fait éprouver une décomposition partielle.

La composition de la fibroïne peut être exprimée par la formule :

$$C^{30}H^{23}Az^{5}O^{12}.$$

Ce corps, d'après les recherches de M. Staedeler, fournit de la tyrosine et de la leucine lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique; l'auteur a confirmé ce fait et il a trouvé, en outre, du glycocolle dans les produits résultant de cette action; mais ce corps, ainsi que la leucine, ne se produisent que par une ébullition prolongée avec l'acide sulfuriqne.

Matière gélatineuse de la soie. — Cette matière, que l'auteur nomme *séricine*, se rapproche de la gélatine en ce qu'elle fait gelée avec l'eau, mais elle s'en distingue par ses produits de décomposition. Pour l'obtenir, on fait bouillir la soie pendant 3 heures avec de l'eau, on précipite le liquide, exprimé et filtré, par le sous-acétate de plomb; on obtient ainsi des grumeaux faciles à laver à l'eau; on délaye ce précipité dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré en chauffant la liqueur; celle-ci, après filtration et concentration, est colorée par du sulfure de plomb, et l'hydrogène sulfuré la colore encore davantage sans produire de précipité. Pour la débarrasser des impuretés, on ajoute, après sa concentration, assez d'alcool pour produire un précipité permanent et pour que le liquide surnageant soit limpide; le précipité, dans ce cas, contient un peu de séricine, qui englobe le sulfure de plomb, et la majeure partie des sels minéraux existant dans la liqueur. On ajoute ensuite au liquide filtré une plus grande quantité d'alcool, qui précipite la séricine en flocons; on lave celle-ci à l'alcool, puis à l'éther; on la dessèche enfin à une douce chaleur et on la pulvérise.

Ainsi obtenue, la séricine est une poudre incolore, inodore et insipide, se gonflant par l'eau et plus soluble dans l'eau chaude que la gélatine. Une solution qui en renferme 1 p. $^0/_0$ fait gelée par le refroidissement, mais elle perd cette propriété par une ébullition prolongée, ainsi que par l'addition de l'acide acétique ou d'un alcali. Le tannin produit dans cette solution un abondant précipité floconneux; la solution acétique n'est pas précipitée par les cyanures jaune ou rouge. L'alun et les solutions métalliques donnent dans la solution de séricine des

précipités solubles en partie par l'ébullition ou dans un excès de précipitant.

Chauffée sur une lame de platine, la séricine se ramollit, se boursoufle et laisse un charbon très-poreux.

La substance enlevée par l'eau, dans le traitement de la soie à une haute pression, est précipitée par l'addition de l'alcool, mais elle ne fait plus gelée, et la composition du produit séché diffère de celle de la séricine; c'est évidemment un produit de décomposition de ce corps.

L'analyse de la séricine conduit à la formule $C^{30}H^{25}Az^{5}O^{16}$. D'après cette formule, la séricine différerait de la fibroïne par 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'oxygène en plus. La fibroïne, par une exposition prolongée à l'air, est facilement attaquée par l'eau et par l'acide acétique; ce fait pourrait s'expliquer par la transformation de la fibroïne en séricine, mais les produits de décomposition que fournit la fibroïne, ainsi modifiée, diffèrent de ceux que fournit la séricine par l'action de l'acide sulfurique étendu (1 volume d'acide et 4 volumes d'eau). La séricine produit par cette action une très-petite quantité de leucine, environ 5 p. % de tyrosine, 10 p. % d'un corps cristallisable que l'auteur nomme *sérine*, mais pas trace de glycocolle.

Sérine. — La préparation de ce corps s'effectue très-bien avec la séricine brute. On mélange la liqueur renfermant 7 à 8 p. % de ce produit avec 1/4 de son volume d'acide sulfurique et l'on porte à l'ébullition pendant 24 heures en faisant retomber les vapeurs condensées; on sature par de la chaux, on filtre la liqueur et on l'évapore en la maintenant à l'état de neutralité; il s'en sépare d'abord du sulfate de chaux et de la tyrosine, plus tard des mamelons cristallins de sérine; les eaux-mères sirupeuses fournissent finalement de la leucine. Pour purifier la sérine ainsi obtenue, on la redissout dans 40 parties d'eau froide, on filtre, on précipite la chaux qui se trouve en solution par l'addition de quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, enfin on évapore la liqueur filtrée jusqu'à cristallisation; si la sérine était encore colorée, on la redissoudrait dans l'eau, on ajouterait quelques gouttes de sous-acétate de plomb et on ferait passer un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb, en se précipitant, entraînerait ainsi la matière colorante.

La sérine pure forme des cristaux incolores, durs et cassants, assez volumineux, réunis généralement en croûtes ou en mamelons; ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. Elle se dissout à 10° dans 32 parties d'eau, et à 20° dans 24,2 parties; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est légère-

ment sucrée et neutre aux réactifs colorés. Par la chaleur, elle se boursoufle et répand une odeur de corne brûlée.

L'analyse de la sérine a conduit à la formule :

$$C^6H^7AzO^6;$$

elle diffère donc de l'alanine par 2O en plus. Comme cette dernière, elle se combine aux oxydes et aux acides.

Sa solution dissout à l'ébullition l'hydrate de cuivre, et la liqueur bleu foncé qu'on obtient donne, par le refroidissement, des cristaux très-colorés de *sérine cuivrique* ressemblant au glycocolle et à l'alanine cuivriques. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^6H^6CuAzO^6.$$

La *combinaison argentique* est difficile à obtenir pure; la lumière l'altère.

La sérine, bouillie avec du carbonate de baryte, met de l'acide carbonique en liberté, et l'on obtient la combinaison barytique; celle-ci ne présente pas une composition constante.

Les acides minéraux étendus dissolvent mieux la sérine que l'eau pure, mais la solution reste toujours acide; les combinaisons qu'elle forme ainsi sont cristallisables, mais se décomposent facilement.

Le *chlorhydrate* $C^6H^7AzO^6,HCl$ forme des aiguilles incolores, brillantes, groupées en étoiles; il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; l'eau lui enlève une partie de son acide; il ne paraît pas donner de chloroplatinate.

L'*azotate de sérine* $C^6H^7AzO^6,AzHO^6$ s'obtient en décomposant le sel précédent par l'azotate d'argent; il forme des aiguilles microscopiques lorsqu'on évapore sa solution dans le vide en présence de la chaux et de l'acide sulfurique,

L'auteur a aussi obtenu un sulfate cristallisé, mais point d'acétate.

La sérine se place évidemment à côté de l'alanine; elle renferme le radical triatomique de l'acide glycérique au lieu du radical diatomique de l'acide tartrique dans le type mixte, eau et ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ (C^6H^4O^2)'' \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \qquad\qquad Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ (C^6H^3O^2)''' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^4.$$

Alanine. Sérine.

En effet, traitée par l'acide azoteux, la sérine donne de l'acide glycérique comme l'analine donne de l'acide lactique.

La solution de sérine, convenablement refroidie, fut traitée par de l'acide azoteux jusqu'à ce qu'il ne s'en dégageât plus de gaz, puis on

fit évaporer jusqu'à consistance sirupeuse; le liquide sirupeux fut repris par l'alcool et la solution alcoolique évaporée à sec; l'acide resta à l'état visqueux, déliquescent, incristallisable; sa composition fut établie par l'analyse de son sel de chaux

$$C^6H^5CaO^8 + 2\,Aq.$$

Il présente, en un mot, tous les caractères de l'acide glycérique.

Il serait possible que par réduction on transformât la sérine en alanine, comme on transforme l'acide glycérique en acide lactique.

L'auteur fait enfin ressortir l'analogie de composition existant entre la sérine et la cystine; cette dernière ne diffère en effet de la sérine qu'en ce qu'une partie de l'oxygène y est remplacée par une quantité équivalente de soufre :

$$Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^6H^3O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^4 \qquad\qquad Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^6H^3S^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^4.$$

Sérine. Cystine.

Sur la présence de la xanthine dans le foie, par **M. A. ALMEN** (1).

La xanthine, dont on n'avait d'abord reconnu la présence que dans quelques calculs, a été successivement trouvée dans un grand nombre d'organes, accompagnée toujours d'une quantité plus ou moins notable de guanine et d'hypoxanthine. L'auteur l'a cherchée dans le foie de bœuf et a suivi pour cette recherche la méthode de M. Staedeler (2). La quantité de xanthine extraite de 5 kilogrammes de foie a été de 1gr,001, soit 0,02 p. %. Dans une autre expérience, 26 kilogrammes de foie fournirent 6gr,24, soit 0,024 p. % de xanthine. Pour purifier la xanthine telle que la fournit le procédé employé, l'auteur l'a dissoute dans l'ammoniaque et y a ajouté du carbonate d'ammoniaque; par ce traitement, on lui enlève des traces d'oxalate de chaux et de chaux; la solution filtrée, évaporée à une douce chaleur, fournit le produit en partie en croûtes, en partie à l'état d'une poudre jaune ou couleur de chair. La xanthine, extraite du foie ne renferme ni hypoxanthine ni guanine. Pour débarrasser la xanthine de la matière colorante qui l'accompagnait, on l'a dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, on a fait digérer la solution avec du noir animal, puis on l'a évaporée; on a obtenu ainsi des cristaux incolores de chlorhydrate de xanthine.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 98 (1865), n° 19.

(2) Voy. *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 160 (1861).

L'auteur a trouvé pour la solubilité de la xanthine dans l'eau à peu près les mêmes nombres que M. Langenbeck pour la solubilité de la xanthine des calculs urinaires : 1 partie de xanthine se dissout dans 14583 parties d'eau froide.

La composition du chlorhydrate de xanthine est représentée par

$$C^{10}H^4Az^4O^4,HCl\,;$$

elle a été déduite de la quantité d'acide qui se combine à la xanthine. Le chlorhydrate d'hypoxanthine renferme

$$C^{10}H^4Az^4O^2,HCl + 2Aq.$$

La xanthine et l'hypoxanthine pures se distinguent l'une de l'autre par l'action de la chaleur; l'hypoxanthine, chauffée sur une lame de platine, fond pendant sa décomposition, ce qui n'a pas lieu pour la xanthine.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la dureté de l'argent, par M. MATHEY (1).

Les orfévres se plaignent souvent de la dureté de l'argent, qui se laisse alors très-mal ciseler et présente une coupure mate et grise. Généralement on attribue ces propriétés à la présence d'un métal étranger; mais M. Mathey, essayeur à Locla, a fait voir que dans cet argent il ne se trouve ni étain, ni plomb, ni aucun autre métal nuisible. Il attribue cette propriété uniquement à la température élevée à laquelle on a coulé l'argent. Quand on laisse le creuset refroidir jusqu'à ce qu'il se forme une légère croûte solide à la surface du métal en fusion, si l'on coule à ce moment, on obtient un argent mou et dont la coupure est brillante.

Sur la production des couleurs de cobalt, par M. CALVET.

M. Calvet trouve avantageux, dans la production des couleurs de cobalt, d'opérer de façon à combiner à l'état naissant les oxydes qui donnent naissance à ces couleurs. Ainsi, pour obtenir le bleu de cobalt, il calcine un mélange de 5 parties d'alun ammoniacal et de 1 partie de

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, 1866, p. 244.

sulfate de cobalt. Ces deux sels se décomposent sous l'influence de la chaleur, et laissent comme résidu de l'alumine et de l'oxyde de cobalt. En opérant ainsi, c'est-à-dire en mettant en présence ces oxydes à l'état naissant, on obtient des nuances beaucoup plus vives que par les procédés ordinaires.

M. Calvet obtient un vert très-pur en remplaçant l'alun par du sulfate de zinc, et un brun d'une très-grande richesse en opérant sur un mélange de sulfate de cobalt, de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de fer. (*Brevet n°* 70,550.)

Extraction du sucre des mélasses, par **M. Louis WALKHOFF** (1).

La mélasse renferme, on le sait, une très-forte proportion de sucre cristallisable : l'extraction de ce sucre, par des moyens économiques, constituerait une découverte très-importante, aussi est-elle, depuis de longues années, l'objet de recherches incessantes.

M. Louis Walkhoff exploite, depuis 1864, dans l'usine de MM. Schrötter et Wellmann, à Berlin, un procédé qui paraît donner des résultats avantageux.

Il consiste à mettre en contact, dans des appareils disposés de façon à pouvoir être clos hermétiquement, une solution concentrée de mélasse avec un lait de chaux, et à traiter ce mélange par l'alcool. On agite le tout pendant une demi-heure environ; il se forme alors un abondant précipité de sucrate de calcium, qu'on recueille et qui, après filtration, est pressé et soumis à un lavage alcoolique. Toutes ces liqueurs alcooliques sont réunies et redistillées : on retrouve ainsi la majeure partie de l'alcool consommé. Le résidu de la distillation, renfermant une grande partie des impuretés de la mélasse, est rejeté.

Quant au sucrate de calcium, on le délaye dans l'eau et on le décompose par l'acide carbonique; cette décomposition, assez lente, demande quelques soins, car il est important de ne pas perdre l'alcool que ce sucrate contient encore; ce n'est qu'en évitant toute perte d'alcool que le procédé de M. Walkhoff peut être avantageux.

Quand le sucrate de calcium est totalement décomposé, on soumet le mélange à la distillation pour en retirer l'alcool qu'il renferme encore, puis on filtre, et, après la séparation du carbonate de calcium, on traite la solution sucrée par le noir animal et on l'évapore comme d'habitude.

(1) Voir, pour plus de détails : Dingler, *Polytech. Journ.*, 1866, p. 68.

Le procédé de M. Walkhoff donne des résultats industriels avantageux : il ne nous paraît cependant pas parfait; malgré tous les soins possibles, on doit perdre des quantités notables d'alcool, cela arrive forcément dans toute opération industrielle. Malgré les avantages du procédé de M. Walkhoff, la question nous paraît nécessiter encore d'autres recherches. Ch .L.

Sur un gris d'aniline, par **MM. DEPOUILLY.**

Jusqu'ici on ne connaissait pas de matière colorante grise. Les diverses nuances de gris si fréquemment usitées dans l'industrie de la teinture et de l'impression se produisent toujours soit par le mélange de plusieurs matières colorantes, dont l'association en proportions convenables donne à volonté des résultats très-variés, soit par l'application des mêmes moyens qui fournissent le noir; le gris étant, en effet, une dégradation du noir, il suffit, pour obtenir du gris, de fixer sur la fibre ou le tissu une proportion de matière colorante ou de mordant moindre que celle qui donnerait le noir.

MM. Depouilly ont cherché et ont réussi à produire une véritable *matière colorante grise*. Leur procédé consiste à faire réagir l'aldéhyde sur le violet d'aniline (1). On dissout 10 kilogrammes de violet d'aniline en pâte (violet dit au chromate) dans 11 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°; quand la dissolution est effectuée et le mélange refroidi, on y ajoute 6 kilogrammes d'aldéhyde commerciale. La réaction commence immédiatement et est terminée après quelques heures. On étend alors le mélange d'eau, et on précipite la matière colorante par l'un des moyens généralement employés dans la fabrication des couleurs d'aniline.

Ce gris d'aniline possède les propriétés ordinaires de cette classe de matières colorantes. Il teint en nuances d'un beau gris-bleu les fibres animales et peut teindre, sans l'intervention d'aucun mordant, les fibres végétales, ce qui le différencie des autres couleurs d'aniline. (*Brevet.*)

Sur un nouveau violet dérivé de la rosaniline, par **M. WANKLYN.**

L'idée d'introduire dans la rosaniline des radicaux alcooliques appartient à M. E. Kopp; sans donner son mode opératoire, il a indiqué,

(1) L'emploi de l'aldéhyde comme modificateur des couleurs d'aniline a été indiqué pour la première fois par M. Ch. Lauth, et est devenu la base de la fabrication du vert d'aniline. (*Rédaction.*)

il y a plusieurs années déjà, que l'introduction de ces radicaux dans la rosaniline détermine la formation de belles couleurs violettes et bleues. A la même époque, M. Ch. Lauth avait industriellement produit des violets de méthyl-rosaniline, sur lesquels il a donné de nombreux détails. Depuis, M. Hofmann réussit à faire adopter sur une large échelle ces nouveaux violets ; il donna leur composition et leur mode de formation. Suivant lui, ils résultent du remplacement d'une partie de l'hydrogène de la rosaniline par des radicaux alcooliques, éthyle, méthyle, etc. Plusieurs violets analogues ont été produits dans ces derniers temps. M. Wanklyn vient d'en faire connaître un nouveau, qu'il obtient en chauffant pendant plusieurs heures un mélange, par parties égales, de rosaniline ou d'un de ses sels, d'alcool et d'iodure d'isopropyle. Ce procédé, on le voit, ne diffère de celui pour lequel est breveté M. Hofmann que par le remplacement du radical alcoolique : il ne nous paraît présenter sur celui de M. Hofmann d'autre avantage que celui de pouvoir être fabriqué concurremment avec lui. (*Brevet* n° 69,137.) CH. L.

Sur un bleu de nuit employé dans l'apprêt des tissus (1).

D'après M. Kletzinsky, on emploie, sur une certaine échelle, dans l'apprêt des tissus légers, crêpes, tulles, etc., un bleu particulier dont la nuance n'est nullement modifiée par la lumière artificielle. Ce bleu est du sulfindigotate de cuivre. On le prépare en dissolvant l'indigo dans l'acide sulfurique de Nordhausen, à la température de 20° ; après 24 heures, on étend d'eau, on filtre et on sature la liqueur par du carbonate de cuivre. La solution filtrée est soumise à l'évaporation. CH. L.

Emploi de la paraffine purifiée pour rendre les tonneaux imperméables, par **M. H. VOHL** (2).

C'est un fait bien connu que par un séjour prolongé dans les tonneaux, les vins diminuent de volume; une certaine quantité d'eau filtre à travers les douves et vient s'évaporer à leur surface ; par suite, la teneur en alcool augmente et le vin absorbant de l'oxygène, est exposé à diverses altérations. Pour empêcher cette filtration et remédier aux inconvénients qui en résultent, l'auteur propose l'emploi de la paraffine purifiée pour enduire l'intérieur des tonneaux. Les quelques essais qu'il a tentés pour s'assurer de l'efficacité de cette méthode ont été

(1) Dingler, *Polytechn. Journal*, 1866, p. 405.

(2) Dingler, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXVIII, p. 68.

couronnés de succès : des vins, mis dans des tonneaux ainsi préparés depuis plus de trois ans, se sont conservés intacts, leur volume n'a pas diminué, le poids total des tonneaux est resté sensiblement le même et les meilleurs connaisseurs furent induits en erreur et crurent que ces vins avaient au plus une année de cave. Il serait à désirer qu'on fît encore d'autres essais avec de pareils tonneaux dans le but d'examiner pendant combien de temps les vins restent intacts.

La bière peut aussi être conservée dans des tonneaux enduits intérieurement de paraffine au lieu de poix ordinairement employée, et il est évident que cette boisson perdrait alors ce goût de poix que beaucoup de personnes n'aiment pas.

Conservation du lait, par **M. WILLIAMSON** (1).

L'auteur aurait constaté que les germes de vie animale ou végétale contenus dans le lait peuvent supporter sans altération l'ébullition sous la pression atmosphérique, mais qu'ils sont complétement détruits lorsqu'on fait bouillir sous la pression d'une atmosphère et demie; on peut alors conserver le lait indéfiniment dans des vases hermétiquement fermés. Il reste à savoir si la saveur n'est pas altérée.

On sait que pour les conserves alimentaires la température de 100° (qui n'est jamais de 100° dans l'intérieur des boîtes) ne suffit pas, au moins dans les localités où ces conserves se préparent en grand. C'est toujours sous pression que l'on emploie industriellement le système Appert.

Conservation des chardons à carder par **M. GOHIN** (2).

Le sulfate de cuivre appliqué à la conservation du bois et des cordages est proposé par M. Gohin pour la préparation des chardons à carder; il paraît que ce sel durcit le chardon sans le rendre cassant et augmente sa durée.

(1) *Les Mondes*, 2e sér., t. I, p. 46 (1866).
(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*. Octobre 1865.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par **M. L. JOULIN.**
— Suite (1). —

V

RÔLE QUE LES PRODUITS DE L'INDUSTRIE DE STASSFURT SONT APPELÉS A JOUER DANS L'AGRICULTURE.

1. — *Epuisement du sol.*

Les observations de Thompson et de Way sur les propriétés absorbantes de la terre arable, et les travaux de M. Liebig, de M. Stöckhardt, etc., ont pleinement démontré la nécessité des substances inorganiques pour le développement des plantes, et il est aujourd'hui reconnu que, pour que la fertilité du sol ne diminue pas, il faut lui restituer les matières minérales que les plantes se sont assimilées pendant la végétation. Pour se faire une idée des quantités de ces substances enlevées chaque année par la culture des plantes les plus usuelles, il suffit de jeter les yeux sur le tableau suivant, dont les chiffres ont été empruntés, en partie, à la Chimie agricole de M. Liebig. (*Voir le tableau au verso.*)

On voit que, sous le rapport de la quantité, la potasse et l'acide phosphorique sont les éléments les plus importants de certaines plantes fourragères et industrielles (betteraves, pommes de terre, trèfle, etc.), qui en enlèvent, chaque année, des quantités assez considérables pour que le sol doive s'épuiser rapidement et le développement de ces plantes ne plus se faire d'une manière normale, si ces matières ne sont pas restituées au sol.

Les recherches suivantes prouvent, en effet, que la diminution des récoltes et les maladies des plantes qui fixent beaucoup de potasse et d'acide phosphorique coïncident avec la diminution de ces deux éléments dans leurs cendres et dans la terre. Nous mentionnerons d'abord l'expérience faite en 1863 par M. Liebig au jardin botanique de Münich

(1) Voir les premières parties, *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), t. III, p. 323 et 401, t. IV, p. 329 (1865), et t. VI, p. 98 (1866).

		Betterave (Beta altissima).	Trèfle (Trifolium incarnatum).	Pommes de terre (Solanum tuberosum).	Colza (Brassica oleifera).	Choux blancs (Brassica campestris).	Pois (Pisum sativum).	Froment (Triticum vulgare).	Moût de vin.
Cendres p. °/₀..		7.32	7.76	5.03	4.03	1.60	2.61	2.34	0.65
Composition des cendres p. °/₀.	Potasse.....	23.54	23.66	57.44	22.70	18.00	40.84	29.98	57.12
	Soude.....	19.68	»	»	»	»	3.18	8.55	»
	Magnésie....	1.75	8.32	2.52	12.03	4.30	6.63	10.86	7.04
	Chaux.....	1.78	29.72	0.84	14.65	48.50	6.18	2.21	6.73
	Ac. phosphor.	5.89	5.94	16.67	48.57	9.20	32.73	48.14	»
	Ac. sulfur...	3 68	3.86	2.72	0.80	15.60	5.58	0.10	13.58
	Silice.....	2.22	17.09	0.53	»	4.39	1.26	0.11	0.14
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Récolte moyenne par hectare..		38.000	9.000	20.000	6.000	50.000	5.000	6.000	10.400
Quantités correspond. de	Cendres....	2.774	702	1.040	240	600	130	138	68
	Potasse....	651	165	593	53	108	52	41	38
	Ac. phosph.	163	42	171	195	54	42	66	»

dans le but de rechercher la cause de la maladie des pommes de terre (1).

Trois caisses de 1m,50 de long, 1m,20 de large et 0m,40 de haut furent remplies de terre végétale tourbeuse; dans la caisse n° 2, on mélangea intimement à la terre 860 gr. phosphate, 378 gr. carbonate et 383 gr. sulfate d'ammoniaque; dans la caisse n° 3, on mit 600 gr. phosphate de soude, 250 gr. phosphate de potasse et 500 gr. gypse; le 9 mai on planta dans chacune des caisses 9 pommes de terre, et le 3 octobre on fit la récolte, qui donna les résultats suivants :

	Caisse n° 1	Caisse n° 2	Caisse n° 3
Tubercules	2520gr	3062gr	7201gr
Partie foliacée	1837	3525	2870

des pommes de terre des caisses 1 et 2 devinrent malades au bout de

(1) Voir le mémoire de M. Liebig intitulé : *Ueber die Pflanzenkrankheiten, Vegetationsversuche mit Kartoffeln*, Munich, 1863.

très-peu de temps; celles de la caisse n° 3 demeurèrent parfaitement saines. M. Grouven a été amené aux mêmes conclusions par des analyses faites en 1864 sur des betteraves et sur du trèfle sains et malades :

		Cendres de betteraves		
		Saines.	Assez malades.	Très-malades.
Potasse	p. %	30,50	26,8	19,0
Carbonate de soude		2,2	0,7	3,4
Sulfate de magnésie		1,8	0,4	0,4

		Trèfle	
		Sain.	Malade.
Eau	p. %	16,2	16,2
Protéine		16,7	11,7
Matière grasse		3,6	2,8
— sucrée		7,0	18,5
Matières azotées		17,9	11,3
Ligneux		31,7	31,4
Cendres		6,9	8,1

		Cendres de trèfle	
		Sain.	Malade.
Potasse	p. %	35,8	3,32
Soude		3,5	0,87
Chaux		35,9	55,71
Magnésie		5,5	13,08
Chlore		2,0	2,76
Acide sulfurique		2,8	13,46
— phosphorique		9,6	5,99
— silicique		4,3	4,88

Nous trouvons aussi dans, une note lue à la Société d'agriculture d'Halberstadt par M. de Rimpau, que trois pièces de terre du domaine de Schlaustädt, qui donnent de maigres récoltes de trèfle, renferment en sels solubles sur 100,000 parties :

	Désignation des champs.		
	Erdfallbreite.	Bartelsbreite.	Eibsdorf.
Potasse	4,0	8,5	10,0
Soude	5,3	4,0	5,5

tandis que les célèbres terres à trèfle de Saint-Martin contiennent :

Potasse	13,1
Soude	8,3

La restitution de ces substances inorganiques se fait par la décomposition des roches qui constituent le sol et par les engrais. La pro-

portion des sels alcalins renfermés dans le sol, à un état où les plantes peuvent les absorber, est toujours faible, bien que l'analyse chimique en révèle de grandes quantités; les agents atmosphériques produisent la décomposition de ces roches et en séparent des sels alcalins solubles et assimilables; mais leur action est extrêmement lente, et si l'on pouvait autrefois l'utiliser en laissant reposer la terre, il ne peut plus en être ainsi aujourd'hui que l'élévation du prix de la terre et des frais de culture, et l'accroissement des besoins matériels, exigent une culture intensive. C'est donc aux engrais qu'il faut demander la restitution d'une grande partie des substances minérales enlevées par les plantes. Le fumier de ferme, combiné avec un labourage tantôt profond, tantôt superficiel, et avec la culture des plantes à longues racines qui ramènent à la surface les substances minérales assimilables, donne, pour les céréales surtout, d'excellents résultats; il apporte en effet au sol, indépendamment des matières azotées, une quantité notable de sels alcalins renfermés à la fois dans les déjections animales et dans la paille, qui contient, on le sait, la plus grande partie des sels enlevés par la récolte précédente. Mais pour les plantes très-épuisantes, cet engrais ne fournit pas une restitution suffisante, et il faut employer encore des engrais minéraux qui, pour la betterave par exemple, devraient être formés des résidus salins des fabrications auxquelles elle donne naissance; cependant les sources de potasse ont été jusqu'ici assez faibles pour que l'industrie ait dû conserver pour ses propres besoins ces sels, qui sont ainsi complétement perdus pour l'agriculture. Ajoutons qu'une partie des substances salines enlevées à la terre et contenues dans les déjections animales sont également perdues dans beaucoup de contrées où l'on répugne encore à utiliser l'engrais humain.

Parmi les engrais minéraux employés par l'agriculture se placent au premier rang les substances phosphatées minérales et animales, l'apatite de Norwége et d'Estramadure, les os en poudre, le guano naturel et artificiel. Ces engrais ont la composition suivante :

	Os en poudre.	Guano.	Superphosphate de guano.	Bakerguano.
Potasse	1,0	2,0	1,0	1,0
Chaux	30,0	11,0	29,0	40,0
Magnésie	»	2,5	»	»
Acide phosphorique	25,0	13,0	26,0	39,5
Acide sulfurique	»	1,0	26,0	»

Si l'on rapproche ces nombres de ceux renfermés dans le tableau de la composition des cendres des végétaux, on reconnaît que la propor-

tion de potasse contenue dans ces engrais ne s'élève pas au 1/100e de la quantité de cet alcali qui correspond à un même poids de phosphore dans les cendres des plantes, et qu'ils ne renferment pas de magnésie. Quoi qu'il en soit, ces engrais donnent d'abord de bons résultats parce que non-seulement ils apportent aux plantes une partie de leurs éléments, mais encore parce qu'ils agissent sur le sol et rendent assimilables les substances salines nécessaires aux plantes. Il arrive cependant un moment où le sol, ayant fourni tout ce qu'il renfermait d'éléments susceptibles de produire des substances assimilables par les végétaux, ne donne plus que de maigres récoltes. Les engrais phosphatés sont donc incapables de communiquer par eux-mêmes au sol une fertilité durable, et pour prévenir l'épuisement rapide que leur usage entraîne, il faut leur ajouter, dans les proportions réalisées par l'assimilation végétale, les autres substances nécessaires aux plantes : potasse, soude, magnésie, et surtout le premier de ces corps pour la culture de la betterave, des pommes de terre, etc. Or, tandis que les ossements des animaux, et les phosphates minéraux découverts en différents endroits, assurent à l'agriculture une restitution suffisante d'acide phosphorique, avant la découverte du gîte de Stassfurt, la cendre de bois était presque la seule substance alcaline dont l'agriculture pût disposer, en quantités bien insuffisantes du reste, et qui diminuaient tous les jours.

Cet enlèvement continuel de sels alcalins et l'insuffisance de la restitution ont produit un épuisement du sol que l'on a signalé de tous côtés. En Allemagne, les agriculteurs se plaignent depuis plusieurs années que les terres sont fatiguées de betteraves et de trèfle; en France, il est un fait constant, c'est que la fertilité des terres à betteraves a considérablement diminué dans les contrées qui les premières ont pratiqué cette culture; et les fabricants de sucre ont observé depuis longtemps que lorsqu'une betterave contient peu de potasse elle ne renferme que peu de sucre. Les terres noires de la Petite-Russie, qui sont tellement riches que toute fumure est inutile, sont épuisées par une culture prolongée de betterave; enfin, dans le Palatinat, des terres qui autrefois produisaient de la vigne et du tabac ne peuvent plus en fournir aujourd'hui. Tous ces faits s'accordent pour mettre en évidence l'épuisement du sol, principalement en potasse, amené par la culture actuelle; nous allons voir comment l'industrie de Stassfurt s'est préparée à utiliser l'immense gisement de carnallite dont elle dispose, pour fournir à la culture l'alcali dont elle a un si pressant besoin.

2. — *Engrais salins préparés à Stassfurt.*

Les expériences faites tout d'abord en vue d'utiliser directement la carnallite comme engrais ont donné, dans la plupart des cas, de mauvais résultats, ce qui tient aussi bien à la composition chimique des sels bruts qu'à leurs propriétés physiques. Ces sels renferment, en effet, une quantité considérable de chlorure de magnésium, qui est nuisible au développement des plantes et qui rend, du reste, l'*abraumsalz* tellement déliquescent qu'il est impossible de le transporter et de le répandre uniformément sur le sol.

Engrais préparés par M. Frank. — M. Frank est le premier qui se soit occupé de la fabrication des engrais salins à Stassfurt. Dans ses recherches il s'est attaché à conserver toutes les substances utiles de l'*abraumsalz* et à préparer un engrais d'un prix peu élevé, facile à répandre à la main ou avec des machines. Le *rohes schwefelsaures kali* (sulfate de potasse brut) provient de la calcination d'un mélange des deux produits accessoires de la fabrication du chlorure de potassium, les résidus de la dissolution du *kalisalz* et les sels déposés pendant la concentration des eaux-mères, auquels on ajoute la quantité de sulfate de potasse nécessaire pour que le produit renferme 18 à 20 p. % de sulfate de potasse. Cet engrais salin, qui est sous la forme d'une poudre sèche, se compose de :

Sulfate de potasse	18 à 20 p. %.
Sulfate de magnésie	18
Sulfate de chaux	5
Chlorure de sodium	42
Chlorure de magnésium	3
Humidité, sable, etc.	6

On a choisi la combinaison de la potasse avec l'acide sulfurique, parce que, contrairement aux conclusions de M. Way et de M. Liebig, plusieurs praticiens préfèrent encore, pour la betterave surtout, les combinaisons sulfatées des alcalis aux chlorures; des expériences récentes semblent, du reste, montrer que les plantes absorbent le sulfate en plus forte proportion que le chlorure. Le sulfate de magnésie a une importance directe pour les plantes, dont toutes les cendres contiennent, on le sait, une forte proportion de magnésie; indirectement, ce sel, en présence d'un mélange de fumier de ferme et d'engrais salin, fixe l'ammoniaque et forme, avec les phosphates, le phosphate ammoniaco-magnésien; MM. Krop et Bodenbender ont, en outre, montré que le sulfate de magnésie produit, d'une manière frappante, la dissémination

du sulfate de potasse dans le sol. L'efficacité du sulfate de chaux est reconnue depuis longtemps; la quantité de chlorure de magnésium est trop faible pour présenter des inconvénients, et l'enlèvement complet de ce sel élèverait inutilement le prix de l'engrais. Enfin M. Liebig a montré que le chlorure de sodium jouit de la propriété de rendre solubles et assimilables les phosphates du sol, et d'ameublir la terre; il résulte, en outre, d'expériences récentes de M. Frank, que le sel marin diminue l'absorption de la potasse et de l'acide phosphorique des engrais par les couches supérieures du sol, et fait ainsi pénétrer ces substances dans les couches plus profondes où les racines vont puiser leur nourriture, couches dans lesquelles on reconnaît surtout l'appauvrissement en éléments minéraux.

Engrais préparés par MM. Vorster et Grüneberg. — MM. Vorster et Grüneberg offrent également aux agriculteurs deux engrais à bon marché, dont nous ne connaissons du reste qu'imparfaitement la préparation. Le premier, appelé *kalisalz*, s'obtiendrait en calcinant les résidus de la dissolution des sels bruts avec la moitié de leur poids de carnallite; sa composition varie de la manière suivante :

Sulfate de potasse	18 à 20 %.
Sulfate de magnésie	15 à 20
Chlorure de sodium	50 à 55

Le deuxième produit, désigné sous le nom de *kalidünger* (engrais de potasse), provient de la calcination d'un mélange du sel qui se dépose dans les chaudières d'évaporation et de kiéserite brute, dont la proportion dépend évidemment de la composition des deux sels; il renferme :

Sulfate de potasse	18 à 22 %.
Sulfate de magnésie	14 à 18
Sulfate de chaux	20 à 24
Chlorure de sodium	12 à 18

Engrais concentrés. — Les engrais concentrés, préparés à Stassfurt, sont précisément ces sels, chlorure et sulfate de potasse à différents degrés de pureté, dont nous avons donné plus haut la préparation : le kalisalz 3 fois concentré renferme 50 à 55 p. % de chlorure de potassium, le kalisalz 5 fois concentré, 80 à 85 p. %; les sulfates de potasse raffinés, dont la teneur varie de 75 à 80 p. %, s'obtiennent, ainsi que nous l'avons dit plus haut, soit par la réaction du chlorure de potassium et de la kiesérite, c'est le *schwefelsaures kali-magnesia;* soit par la réaction du chlorure de potassium et du sulfate de soude recueilli pendant l'hiver, c'est le *schwefelsaures kali-natron*, que l'on emploie d'ordinaire mélangé avec du sulfate de magnésie.

Engrais phosphatés-potassiques. — On prépare aussi un engrais appelé *kalisuperphosphat*, en mélangeant du *superphosphate* de chaux (obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique sur le phosphate de chaux des os), avec du sulfate de potasse. Le *kalisuperphosphat* de MM. Vorster et Grüneberg contient au moins 13 p. % d'acide phosphorique soluble, correspondant à 28 p. % de phosphate de chaux basique, et 19 p. % d'oxyde de potassium soluble correspondant à 40 p. % de sulfate de potasse.

D'après les prix-courants de MM. Vorster et Grüneberg et de M. Frank, la valeur vénale de ces différents engrais à la fin de 1865 et au commencement de l'année courante étaient les suivants :

	Prix par 100 kil. fr.	Teneur en oxyde de potassium.
Rohes schwefelsaures kali	3,75	10-11 %.
Kalisalz	3,75	10-11
Kalidünger	4,25	10-11
Kalisalz 3 fois concentré	15,25	30-33
Kalisalz 5 fois concentré	22,50	50-52
Sulfate de potasse raffiné	31,75	39-42
Kalisuperphosphat	28,15	19

Si l'on cherche à comparer les prix de la potasse contenue dans quelques-uns de ces engrais, on voit que dans le sulfate raffiné le 1 p. % coûte 0fr,80, tandis que dans le *rohes schwefelsaures kali* il ne revient qu'à 0fr,37, et l'on a gratuitement le sulfate de magnésie, le chlorure de sodium et le sulfate de chaux. On ne doit donc recommander l'emploi des sels concentrés, qui sous le même poids renferment 3 et 5 fois plus de potasse que les sels non concentrés, que dans les pays éloignés de Stassfurt ; on calcule facilement que c'est lorsque les frais de transport atteignent 5 fr. qu'il y a avantage à employer les sels concentrés. Nous ferons également remarquer que la potasse renfermée dans le *rohes schwefelsaures kali* revient à peu près à la moitié du prix de celle contenue dans les salins de betterave qui se vendent aujourd'hui 0fr,65 le degré, et que, 100 kil. de la meilleure cendre de bois ne renfermant que 3 à 6 kil. de potasse, 100 kil. des engrais non concentrés correspondent à 200 kil. de cendres, 100 kil. de sels 3 fois concentrés à 600, et 100 kil. de sels 5 fois concentrés à 1000 kil. de cendres.

3. — *Résultats des expériences faites en Allemagne sur les engrais salins de Stassfurt.*

a. — *Culture de la betterave.*

C'est dans la culture de la betterave que l'on a fait les principales expériences sur l'utilisation des sels de potasse comme engrais. Dans

certaines exploitations agricoles, on a comparé avec le plus grand soin les effets de ces amendements à ceux du fumier de ferme et des engrais phosphatés. Ces expériences sont de deux sortes : celles qui depuis trois ans se font dans les champs de la fabrique de sucre de Waldau près Bernburg et à l'École d'agriculture de Coethen, avec l'*abraumsalz*, les engrais préparés par M. Frank et les engrais phosphatés; celles qui ont été faites en 1865 à la fois dans la Saxe prussienne, en Silésie et sur le Rhin, d'après un programme arrêté par M. Grouven, dans le but de comparer les effets du fumier de ferme, des engrais phosphatés et des engrais potassiques concentrés. Ces expériences ont été rapportées avec de grands détails dans les journaux d'agriculture allemands; nous nous bornerons à donner ici les principaux résultats.

Expériences faites à la fabrique de sucre de Waldau en 1864. — Au milieu de pièces de terre de 10 à 12 hectares, fumées uniformément avec du fumier ordinaire, on a séparé certaines parcelles, que l'on a *surengraissées* avec des quantités de *rohes schwefelsaures kali* qui ont varié de 200 à 300 kilogr. par hectare. Il suffira de jeter les yeux sur le tableau A (*page* 186), pour voir que l'addition aux engrais phosphatés de l'engrais préparé par M. Frank a constamment produit une augmentation notable du rendement en sucre de la betterave (*tableau A*).

Des résultats tout aussi satisfaisants ont été obtenus dans la même année par M. de Krozick dans les champs de la fabrique de sucre de Rothmansdorf; et c'est dans le cas seulement où l'engrais potassique a été répandu trop tard sur de jeunes pousses, pour lesquelles il est évidemment trop mordant, que le rendement en sucre ne s'est pas trouvé augmenté.

Expériences faites à l'École d'agriculture de Coethen en 1865. — Ces expériences ont été dirigées par M. Heidepriem. Les parcelles étaient de 12 ares; les prix des 100 kil. des engrais employés étaient :

	fr.		fr.
Guano	33,75	*Rohes schwefelsaures kali*	3,75
Superphosphate	22,70	*Kalisalz* 3 fois concentré	14,40
Abraumsalz	2,12	*Kalisalz* 5 fois concentré	22,50

Les résultats obtenus, réunis dans le tableau B (*page* 187), montrent que l'*abraumsalz* a donné de mauvais résultats; que le *rohes schwefelsaures kali*, employé seul ou avec le guano, a donné le rendement le plus favorable, et que l'emploi de cet engrais n'augmente pas la quantité de sels contenus dans la betterave.

TABLEAU A. — *Résultats des expériences faites dans les champs dépendant de la fabrique de sucre de Waldau, en 1864.*

Nos des expériences.	Désignation des champs.	Culture antérieure.	Quantités d'engrais par hectare.	Quantités d'engrais potassique	Poids du jus d'après Brix.	Richesse saccharine du jus, p. %.	Matière non sucrée contenue dans le jus, p. %.	Rapport du sucre à la matière non sucrée.	Production moyenne de sucre par hectare.	Augmentation de la quantité de sucre due à l'engrais potassique.	Augmentation des frais d'engrais par hectare. (Le sel de potasse revenait à 4 fr. 50 c. à la ferme.)
			kil.	kil.					kil.	kil.	fr.
1	Mittelstrenzer. .	seigle. .	600 guano.	»	16°	12.42	3.58	100 : 29	»	»	»
2				200	16.5	14.04	2.46	100 : 17	»	»	»
3			600 superphosphate	»	15.5	12.83	2.67	100 : 20.8	3.202	»	»
4				200	17.5	16.20	0.30	100 : 8.0	4.040	938	9.00
9	Kammerhofirift.	orge. . .	600 superphosphate.	»	15	13.17	1.83	100 : 14	3.288	»	»
10				200	16.25	15.25	1.00	100 : 6.5	3.644	356	9.00
14	Bullerstedt.....	orge. . .	600 guano.	»	17	14.44	2.56	100 : 17.7	3.600	»	»
15			2.000 superphosphate.	500	18	15.65	2.35	100 : 15	3.906	356	22.50
17	Warthe.....	orge. . .	»	»	15	13.30	1.70	100 : 12.8	3.320	»	»
18				200	15.5	14.38	1.12	100 : 7.8	3.590	270	9.00

TABLEAU B. — *Résultats des expériences faites à l'École d'agriculture de Coethen en 1865.*

Nos des expériences.	Nature et quantités d'engrais par hectare.	Récolte par hectare.	Le jus des betteraves contenait p. %		Quantités de matières non sucrées p. % de sucre.	Quantités de sels p. % de sucre.	Quantités de sucre par hectare.	Prix de l'engrais par hectare.
			sucre.	matière non sucrée.				
		kil.					kil.	fr. c.
1	Non fumé	23.600	13.5	2.0	14.8	5.01	3.058	»
2	100 kil. guano 100 kil. superphosphate	20.400	13.5	1.7	12.6	»	2.642	56.45
3	500 kil. abraumsalz 400 kil. abraumsalz	20.400	13.5	2.5	18.5	5 53	2.642	10 50
4	100 kil. guano 100 kil. superphosphate 800 kil. abraumsalz	24.000	12.9	2.1	16.4	»	2.992	64.93
5	100 kil. guano 100 kil. superphosphate	20.200	13.1	1.9	14.5	»	2.620	73.51
6	600 kil. rohes schwefelsaures kali 600 kil. rohes schwefelsaures kali	23.600	14.4	1.6	11.1	3.40	3.362	22.50
7	100 kil. guano 100 kil. superphosphate	23 500	15.3	1.9	12.4	»	3.450	78.95
8	200 kil. kalisalz 3 fois concentré 200 kil. kalisalz 3 fois concentré	23.200	13.9	1.8	12.9	»	3.094	28.80
9	100 kil. guano 100 kil. superphosphate	23.200	14.4	1.8	12.5	»	3.270	85.25
10	140 kil. 5 fois concentré 140 kil. 5 fois concentré	21.200	15.6	1.9	12.1	»	3.174	31.50
11	100 kil. guano 100 kil. superphosphate	21.600	14.9	1.7	11.4	»	3.088	87.95

D'autres expériences, faites dans la plaine de Magdebourg par MM. Baumann et Maquet, ont confirmé les bons effets d'un mélange de 400 kil. de *rohes schwefelsaures kali*, 50 kil. superphosphate et 25 kil. guano par hectare. On a également remarqué que l'engrais potassique préserve les betteraves du ver gris, soit que l'engrais agisse directement sur cet insecte, soit que les plantes rendues plus fortes aient mieux résisté aux attaques du ver.

Expériences faites en 1865 d'après le programme de M. Grouven. — Le journal de l'Association des fabricants de sucre du Zollverein a publié les résultats de ces expériences, qui ont été faites dans les champs énumérés ci-après :

Champ A à Salzmünde, près Halle;
— B à Friedberg, sur la Saale;
— C à Ermsleben, dans le Hartz;
— D à Weinzenroda, en Silésie;
— E à Haeringen, près Cologne.

Les dispositions prises dans chacun des champs d'expérimentation étaient sommairement les suivantes : le champ avait un sol un peu maigre; on le divisait en 12 parcelles de 2 ares 50 centiares; 4 parcelles restaient non fumées, les autres recevaient une fumure dont le poids était calculé de manière à représenter une valeur de 175 fr.; l'engrais fut enfoui à $0^m,08$ de profondeur; l'ensemencement se fit le 14 mai, à la distance de $0^m,36$, soit 1200 plants par parcelle; la récolte eut lieu le 15 octobre, et 30 betteraves par parcelle furent réservées pour l'analyse des jus, qui se fit au polarimètre le lendemain de la récolte. La fumure et la division des parcelles avait été faite de la manière suivante :

		Kilogr.	
Parcelle	*a*	400,0	Bon engrais de bétail;
—	*b*	Non	fumée;
—	*c*	13,3	Guano du Pérou (14,5 p. % d'azote);
—	*d*	21,2	Superphosphate de guano de la fabrique de M. E. Güssefeld à Hambourg (13,1 d'acide phosphorique soluble);
—	*e*	Non	fumée;
—	*f*	13,3	Sulfate de potasse à 80 p. %;
—	*g*		Superphosphate de potasse (12,4 acide phosphorique soluble, 15,2 d'oxyde de potassium soluble);
—	*h*	10,6	Superphosphate de guano;
—		6,7	Guano du Pérou;
—	*i*	7,05	Superphosphate de guano;
		4,45	Guano du Pérou;
		4,45	Sulfate de potasse à 80 p. %;
—	*k*	Non	fumée;

Parcelle *l* 7,05 Superphosphate de guano;
— 4,45 Guano du Pérou;
— 5,2 Chlorure de potassium à 81,8 p. % (51,7 d'oxyde de potassium);
— *m* Non fumée.

Toutes les circonstances qui ont accompagné la végétation (qualité du sol, cultures antérieures, pluies, températures, etc.) sont relatées dans le mémoire; mais il serait trop long de les signaler ici, et nous nous contenterons de donner les résultats.

Pour chaque champ on a fait la moyenne des résultats donnés par les parcelles non fumées *b*, *e*, *k*, *m*; ces moyennes, réunies dans le tableau qui suit, ont servi à former le résultat moyen des 20 parcelles non fumées :

TABLEAU C.

Désignation des champs.	Nombre des betteraves récoltées.	Poids des betteraves lavées (par livre).	Poids des feuilles (par livre).	α Poids des jus selon Brix p. 100.	β Richesse saccharine du jus p. 100.	Quotient $\frac{\beta}{\alpha}$
A	1.612	1.576	511	16.6	14.5	87.5
B	1.084	1.970	760	15.2	12.5	82.2
C	1.269	1 650	490	17.4	14.3	81.8
D	1.360	1.146	475	16.0	13.4	83.8
E	1.667	2.116	595	15.3	13.0	84.8
Moyenne	1.798	1.682	562	16.10	15.50	83.8

Le tableau D (*page* 190) donne les résultats moyens des parcelles qui ont reçu la même fumure dans les cinq champs (*tableau D*) : en prenant pour unité les résultats obtenus dans les parcelles non fumées, on obtient un nouveau tableau E qui montre l'influence des différents engrais sur la culture de la betterave (*tableau E*, *page* 191).

Nous remarquerons d'une manière générale que la sécheresse exceptionnelle de l'été de 1865 a été préjudiciable à l'efficacité des phosphates et du sulfate de potasse, qui ont besoin d'une assez grande quantité d'eau pour se dissoudre; c'est pour cette raison que l'on n'a pas obtenu avec les superphosphates de potasse et le guano une récolte de betteraves aussi bonne que celle que l'on obtient d'ordinaire. Si maintenant on examine ces tableaux, on voit que sous le rapport du rendement en betteraves les combinaisons d'engrais *h*, *i*, *l* ont donné les meilleurs résultats. Quant à la qualité du jus sucré, il est évident qu'elle est défavorablement influencée par une fumure

TABLEAU D.

PARCELLES.	Designation des champs.	Nombre des betteraves récoltées.	Poids des betteraves lavées kil.	Poids des feuilles kil.	α Poids du jus selon Brix p. 100.	β Richesse sacchar. des jus p. 100.	Quotient $\frac{\beta}{\alpha}$
a Fumier de gros bétail.	A	1.648	894	376	17.0	15.4	90.6
	B	1.041	996	513	16.5	11.4	69.0
	C	1.474	825	225	17.7	14.5	81.9
	D	1.540	711	245	16.0	12.3	76.9
	E	1.616	1.210	370	15.3	12.9	84.3
Moyenne.....		1.464	927	254	16.50	13.30	80.60
c Guano du Pérou.	A	1.752	904	377	16.5	14.6	88.5
	B	858	910	564	14.5	11.3	77.9
	C	1.020	770	325	18.2	14.9	81.8
	D	1.690	846	310	16.5	13.0	78.8
	E	1.687	1.285	362	14.8	12.5	84.4
Moyenne.....		1.401	943	386	16.10	13.26	82.36
d Superphosphate de guano.	A	1.611	817	268	19.9	15.1	89.3
	B	1.070	1.098	442	14.3	12.2	85.3
	C	1.352	765	225	18.2	15.0	82.4
	D	1.557	676	195	17.5	14.2	81.1
	E	1.708	1.144	297	15.4	13.1	85.1
Moyenne.....		1.460	900	285	16.46	13.92	87.57
f Sulfate de potase.	A	1.529	604	191	16.5	15.5	93.9
	B	1.070	1.071	399	5.7	12.8	81.5
	C	1.464	770	250	17.5	14.0	80.0
	D	1.379	548	225	16.5	12.9	78.2
	E	1.737	1.127	316	16.2	14.9	87.0
Moyenne.....		1.428	825	276	16.48	13.86	84.10
g Superphosphate de potasse.	A	1.603	530	268	17.4	15.1	86.8
	B	949	849	375	16.9	13.8	81.6
	C	1.450	825	275	17.8	14.9	83.7
	D	1.590	761	217	17.0	14.6	86.0
	E	1.764	1.183	357	15.5	12.9	85.2
Moyenne.....		1.471	735	298	17.92	14.26	84.30
h Phosphate de guano et de guano du Pérou.	A	1.720	850	317	16.1	15.0	93.1
	B	1.062	979	441	15.0	12.5	83.3
	C	1.499	990	305	17.8	14.8	81.4
	D	1.690	830	256	17.0	13.4	78.3
	E	1.757	1.206	354	15.6	13.2	83.7
Moyenne.....		15.38	971	332	16.30	13.68	83.93
i Superphosphate de guano, guano du Pérou et sulf. de pot.	A	1.564	752	263	16.1	14.9	92.5
	B	1.095	1.086	447	15.3	12.8	83.6
	C	1.336	910	280	18.3	15.2	83.1
	D	1.613	824	267	16.0	14.6	78.8
	E	1.756	1.235	336	15.4	12.9	83.7
Moyenne.....		1.473	964	319	16.25	13.58	84.34
l Superphosphate de guano, guano du Pérou et chlor. de pot.	A	1.672	909	372	17.2	15.4	89.5
	B	1.061	1.005	227	16.5	14.8	89.7
	C	1.210	810	300	18.2	15.3	84.6
	D	1.503	739	200	16.0	15.4	85.8
	E	1.711	1.149	318	15.8	13.4	82.9
Moyenne.....		1.431	935	311	16.74	14.40	86.00

TABLEAU E. — *Résultats obtenus dans les parcelles fumées avec les différents engrais. (Les résultats moyens des parcelles non fumées sont pris pour unité.)*

	PARCELLES FUMÉES avec :	Poids des betteraves récoltées.				Poids du jus selon Brix.		Richesse en sucre cristallisé.		Quotient $\frac{\beta}{\alpha}$ c'est-à-dire pureté du sucre.	
		plus grand.		plus petit.		plus grand.	plus petit.	plus grande.	plus petite.	plus grand.	plus petit.
		kil.	p. 0/0.	kil.	p. 0/0.	p. 0/0.		p. 0/0.		p. 0/0.	
a	Fumier de bétail	86	10.4	»	»	0.40	»	»	0.20	»	3 .00
c	Guano du Pérou	12	12.1	»	»	»	»	»	0.24	»	1.44
d	Superphosphate de guano	59	7.0	»	»	0.36	»	0.42	»	0.77	»
f	Sulfate de potasse	»	»	14	20	0.38	»	0.42	»	0.30	»
g	Superphosphate de potasse	47	5.6	»	»	0.82	»	0.76	»	0.50	»
h	Superphosphate de guano et guano du Pérou	130	15.4	»	»	0.20	»	0.18	»	0.13	»
i	Superphosphate de guano, guano du Pérou et sulfate de potasse	123	14.6	»	»	0.12	»	0.18	»	0.54	»
l	Superphosphate de guano, guano du Pérou et chlorure de potassium	94	11.2	»	»	0.64	»	0.90	»	2.20	»

uniquement azotée : les parcelles qui ont été fumées avec du guano et du fumier de bétail ont donné un quotient $\frac{\beta}{\alpha}$ inférieur de plusieurs centièmes à celui des parcelles non fumées; la parcelle *h* qui a reçu avec du superphosphate la plus grande quantité d'engrais azoté, et les parcelles *d*, *g*, *i* qui ont reçu du superphosphate de guano et de potasse, sont intermédiaires, mais le quotient $\frac{\beta}{\alpha}$ est toujours supérieur à la moyenne des parcelles non fumées, et surpasse de 2 à 3 $^1/_2$ p. $^0/_0$ celui des parcelles *a* et *c*. Le quotient $\frac{\beta}{\alpha}$ des parcelles *l* fumées avec du superphosphate de guano, guano du Pérou et chlorure de potassium, est remarquable : il surpasse de 2 p. $^0/_0$ celui du fumier de bétail, ce qui tient, sans doute, à la grande solubilité du chlorure de potassium, qui a pu se dissoudre malgré la sécheresse de l'été. En résumé, le rendement le plus élevé en racines et la plus grande richesse saccharine se rencontrent dans toutes les parcelles qui ont reçu la plus grande quantité d'acide phosphorique; au contraire, la richesse saccharine a été moindre partout où les parcelles ont reçu un engrais azoté, et cette richesse décroît en raison inverse de la quantité de fumure azotée que les parcelles ont reçue.

b. — *Autres cultures.*

Les engrais potassiques ont été déjà expérimentés dans presque toutes les cultures, et il résulte des rapports adressés à différents industriels de Stassfurt que les résultats sont généralement très-satisfaisants.

M. Henze, propriétaire à Weichnitz (Silésie), a, dès 1863, employé le *rohes schwefelsaures kali* pour la culture des pommes de terre : trois parcelles de 25 ares chacune ont été isolées au milieu d'une pièce de 12 hectares fumée en automne, avec de l'engrais de ferme; la première parcelle donna 91 $^1/_2$ boisseaux de pommes de terre contenant 21 p. $^0/_0$ de matière amylacée; la deuxième parcelle fut surengraissée avec 100 kil. d'engrais potassique, et la récolte fut de 94 boisseaux 1/2 de pommes de terre contenant 21,5 p. $^0/_0$ de matière amylacée; enfin la troisième parcelle reçut 150 kil. d'engrais potassique et donna 102 boisseaux 1/4 de pommes de terre contenant 21,66 p. $^0/_0$ d'amidon; en outre, les pommes de terre des deux dernières parcelles demeurèrent parfaitement saines, tandis que celles de la première devinrent rapidement malades. Ces expériences ont été répétées sur

d'autres points de la Silésie et en Saxe, et les résultats ont été publiés à diverses reprises dans les revues agricoles.

Pour le colza, la navette, l'emploi de l'engrais potassique a donné des graines pesant 1 ou 2 kilogr. de plus par boisseau; le lin est devenu plus fort, et les terres fatiguées de trèfle ont éprouvé de bons effets de cet amendement; un agronome très-distingué de Dresde, M. le conseiller Neuning, a obtenu de très-bons résultats en amendant ses prairies avec les sels de potasse; enfin il a été employé, en 1865, une assez grande quantité de sels bruts dans la culture des céréales, de la vigne et du tabac.

c. — *Conclusions.*

En nous résumant, nous pouvons tirer des expériences faites jusqu'à ce jour, les conséquences générales suivantes : On obtient de bons effets en employant comme engrais, dans la culture des plantes qui absorbent beaucoup de potasse, un mélange de guano et de sels de potasse; cet engrais a pour effet d'augmenter la proportion de sucre dans les betteraves et celle de la matière amylacée dans les pommes de terre; de plus les engrais potassiques sont un remède contre certaines maladies provenant de l'appauvrissement du sol en potasse, dont sont atteints ces végétaux.

Les engrais non concentrés peuvent être employés seuls en quantités qui varient de 3 à 600 kilos par hectare. Les sels concentrés, sulfate ou chlorure, s'emploient en proportions correspondantes aux poids de potasse contenus dans les quantités ci-dessus d'engrais non concentré; il est bon de les mélanger avec du sel marin. L'engrais le plus rationnel est un mélange de guano et de sels concentrés ou non, dans les proportions réalisées dans chaque culture par l'assimilation végétale; cet engrais contient, en effet, deux substances qui manquent au sol : l'azote et le phosphore; en outre du sulfate de magnésie qui retient l'ammoniaque du guano, et du sel marin qui rend les phosphates solubles, et fait pénétrer les sels jusqu'au sous-sol, qui est d'ordinaire le plus épuisé; la proportion employée avec succès dans la culture de la betterave a été de 300 à 600 kilogr. de sel non concentré et 150 à 300 kilogr. de guano par hectare.

L'engrais salin doit être employé avant les semailles et enfoui avec la charrue profonde dans les terres fortes, à la herse dans les terres légères. Si l'engrais doit être mis à la surface, on devra le répandre en automne ou au commencement de l'hiver, parce qu'il est trop mordant pour les jeunes pousses. (*La fin à un prochain fascicule.*)

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les phénomènes de diffusion, par **M. HOPPE-SEYLER** (1).

L'auteur signale trois difficultés pratiques dans la recherche des lois de diffusion : 1° on ne parvient qu'avec peine à superposer deux liquides de nature différente sans les mélanger mécaniquement ; 2° par le fait même de la diffusion, le rapport de composition entre les deux couches limites ne reste pas constant ; 3° les moyens employés jusqu'à présent pour mesurer la marche de la diffusion sont de nature à provoquer des mouvements perturbateurs dans le liquide. Pour éviter la troisième cause d'erreur, qui est la plus grande, l'auteur propose d'utiliser les propriétés physiques et surtout les caractères optiques des couches liquides, telles que : colorimétrie, réfrangibilité, dispersion et pouvoir rotatoire. Ces caractères peuvent être déterminés sans toucher au liquide et permettent de conclure à la composition des couches.

Jusqu'à présent l'auteur n'a appliqué ces idées qu'à la diffusion de substances actives, douées du pouvoir rotatoire. L'appareil se compose d'un prisme quadrangulaire creux formé de glaces transparentes mastiquées et formant un réservoir qui repose verticalement sur un support muni de vis calantes. Les parois supérieure et inférieure offrent chacune un orifice circulaire central, dans lequel sont fixés des tubes courbés à angle droit, munis de tubes en caoutchouc avec une *pince-robinet*. Un polariscope mobile dans le sens vertical (lampe, polarisateur et analyseur) permet de mesurer successivement la rotation produite par les diverses couches. Le récipient étant rempli d'eau, on fait arriver avec précaution le liquide à étudier au fond du vase, au moyen du tube inférieur, tandis que l'excès d'eau s'écoule par l'orifice supérieur.

Les expériences ont porté sur des solutions de sucre de canne, de

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, publiées par M. Hoppe-Seyler. 1er cahier, p. 1.

sucre de raisin, d'albumine et de gomme. Voici les principales conclusions que M. Hoppe-Seyler tire des résultats obtenus :

1° Abstraction faite de l'affinité chimique et de la cohésion des particules, la rapidité du mouvement de diffusion d'un liquide dans un autre liquide dépend, presque uniquement, des différences de composition des couches juxtaposées. Les actions à distance et les actions de masse sont très-peu sensibles.

2° Vu la rapidité avec laquelle le mouvement diffusif décroît, deux couches superposées de compositions différentes ne parviennent à s'égaliser qu'au bout d'un temps très-long si leur épaisseur respective atteint 1 à 1,5 décimètre.

3° Le sucre de canne et le sucre de raisin ont donné à peu près la même vitesse de diffusion dans l'eau ; l'albumine du sérum et la gomme se diffusent avec une lenteur extraordinaire.

4° Le mouvement des particules de sucre ne paraît pas être gêné par la viscosité plus ou moins grande du liquide.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la préparation de l'oxygène par le chlorure de chaux, par M. W. REINSCH (1).

L'auteur modifie le procédé de M. Fleitmann (2) en faisant une bouillie de chlorure de chaux, décantant la liqueur claire et la chauffant à 30 ou 40°, en y ajoutant un fragment de chlorure de cobalt. Lorsque tout le chlorure de chaux employé est épuisé, on laisse déposer le peroxyde de cobalt formé, on décante le liquide et on ajoute de nouveau du chlorure de chaux au contact du peroxyde de cobalt. D'après l'auteur, le peroxyde de nickel se comporte comme le peroxyde de cobalt. Avec les sels de cuivre il faut chauffer plus fort, et le chlorure de chaux ne donne pas autant d'oxygène qu'avec le peroxyde de cobalt.

Les chlorures de mercure et de zinc ne dégagent pas d'oxygène lorsqu'on les chauffe en présence du chlorure de chaux.

(1) *N. Jahrb. für Pharm.*, t. XXIV, p. 94.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 104 (1865).

Le sesquichlorure de manganèse ne donne que des traces d'oxygène, mais la liqueur prend une belle teinte d'un violet foncé qui permet de reconnaître la présence de petites quantités de manganèse, dans l'oxyde ferrique, par exemple.

Action de l'azote sur les siliciures de magnésium et de calcium et sur un nouveau degré d'oxydation du silicium

par **M. A. GEUTHER** (1).

Le silicium possède une affinité assez faible pour l'azote, et cette affinité ne se manifeste qu'à une température voisine de son point de fusion. L'auteur a pensé que la combinaison s'effectuerait plus facilement en faisant agir l'azote sur le siliciure de calcium et surtout sur le siliciure de magnésium, le magnésium ayant lui-même une grande affinité par l'azote.

Le siliciure de calcium de M. Wœhler, chauffé au rouge-blanc dans un courant d'azote, a augmenté de 5,2 p. % de son poids; mais la surface seulement du siliciure avait été attaquée, il s'était formé un peu d'azoture de calcium et le silicium s'était séparé. Le siliciure de magnésium cristallisé, traité de même, a donné une masse noire qui se comporte comme un mélange de siliciure et d'azoture de magnésium; par l'action de l'eau, elle donne de l'ammoniaque et de la magnésie, qui se dissout alors par une addition d'acide chlorhydrique en laissant du silicium pur; ainsi, dans ce cas encore, l'azote ne s'était fixé que sur le métal.

L'auteur a préparé le siliciure de magnésium par l'action du magnésium sur le fluosilicate de sodium. On met au fond d'un creuset de Hesse une couche de chlorure de sodium fondu et pulvérisé, puis un mélange de 7 grammes de fluosilicate de sodium avec 2 grammes 1/2 de chlorure de sodium, et par-dessus ce mélange 2 grammes 1/2 de magnésium en morceaux; on remue le tout, on recouvre de chlorure de sodium fondu, et l'on chauffe rapidement le creuset dans un bon fourneau à vent; lorsque la réaction, qui est très-vive, est calmée, on laisse encore le creuset pendant 5 minutes au feu, puis on le retire et on remue la masse avec une spatule d'argile, on couvre le creuset et on laisse refroidir. Pendant que le creuset est ouvert, une partie du magnésium brûle à l'air en donnant de la magnésie et de l'azoture de magnésium; le culot métallique contenu dans le creuset est plus ou moins riche en siliciure de magnésium; lorsqu'il contient

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 424 (1865), n° 15.

un grand excès de magnésium, ce qui arrive lorsque la température s'est élevée trop lentement; on peut faire servir ce culot à une nouvelle opération en le considérant comme du magnésium. On traite ce culot d'abord par l'eau pour enlever les scories, puis, à froid, par une dissolution étendue de sel ammoniac qui dissout le magnésium. On obtient facilement des cristaux métalliques qu'on sépare mécaniquement de la silice par le frottement; ils représentent généralement les 10 p. % du poids du magnésium employé. Ces cristaux sont du siliciure de magnésium; ils sont d'un gris de plomb et paraissent formés d'octaèdres réguliers. Une dissolution de sel ammoniac les attaque à chaud en dégageant de l'hydrogène accompagné d'hydrogène silicié, et en laissant un résidu de silice. L'acide chlorhydrique les attaque complétement à froid en donnant de l'hydrogène, de l'hydrogène silicié, et un résidu blanc ayant conservé la forme des cristaux et constituant un oxyde de silicium dont il sera parlé plus bas. La composition du siliciure de magnésium cristallisé est exprimée par la formule :

$$Mg^5Si^2 \quad (Si = 41,2;\ Mg = 58,8\ p.\ \%)\ (1).$$

L'auteur pense que le siliciure auquel M. Woehler a assigné la formule

$$Mg^2Si \quad (Si = 30,6;\ Mg = 52,9\ p.\ \%)$$

était impur et renfermait de la silice.

Les scories formées dans la préparation de ce siliciure renferment un autre produit, cristallisé en cubes, insoluble dans l'eau et qui es un fluorure double de sodium et de magnésium :

$$NaFl,2MgFl$$

que l'on obtient aussi en fondant du chlorure de magnésium avec du fluorure de sodium en excès et du chlorure de sodium. On peut débarrasser ces cristaux du silicium qui les accompagne en les traitant par un mélange d'acides fluorhydrique et azotique.

Oxyde de silicium. — Cet oxyde, qui se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium, a déjà été indiqué par M. Woehler, qui l'avait obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure, mais sans en indiquer la composition. Préparé avec du siliciure pur, il est parfaitement blanc et possède toutes les propriétés indiquées par M. Woehler. Traité par la potasse, il donne un déga-

(1) L'auteur prend Si = 21; Mg = 12. En prenant Si = 28 et Mg = 24, cette formule devient Mg^5Si^3. Ed. W.

gement d'hydrogène. Chauffé dans un tube, il laisse du silicium amorphe et fournit un gaz qui fume à l'air. Il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré et bouillant. L'acide azotique l'attaque lentement. La composition de cet oxyde est

$$3SiO^2,2HO \quad \text{ou} \quad 4SiO^2,3HO.$$

En opérant avec beaucoup de précautions, et en ayant soin que la température ne dépasse pas 0° lorsqu'on attaque le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique, on obtient un oxyde hydraté qui a pour composition :

$$2SiO^2,HO \text{ (1)}.$$

D'après l'auteur, ces corps sont très-différents du *leucon* de M. Woehler. Le leucon est beaucoup plus riche en hydrogène et en silicium que le composé précédent; c'est, d'après M. Geuther et d'après M. Th. Scheerer, un hydrate :

$$SiO,HO \text{ (2)}.$$

Après une discussion qu'il serait difficile de résumer ici, l'auteur conclut à l'existence de 4 oxydes de silicium :

$$Si^2O - SiO - SiO^2 - SiO^3 \text{ (3)};$$

il admet que l'hydrogène silicié est H^3Si^2 et que le siliciure de magnésium Mg^5Si^2 doit être envisagé comme une combinaison de deux siliciures

$$3Mg^5Si^2 = 4Mg^3Si + Mg^3Si^2,$$

le siliciure Mg^3Si^2 prenant seul part à la réaction qui produit l'hydrogène silicié, tandis que le siliciure Mg^3Si donne naissance à l'hydrate $2SiO^2,HO$.

Sur le fluosilicate de baryum, par **M. Fr. STOLBA** (4).

Pour obtenir ce sel exempt de sulfate de baryte et de silice, on ajoute d'abord à l'acide hydro-fluosilicique une petite quantité de baryte, et l'on sépare le précipité obtenu; l'acide filtré ne contient plus

(1) En prenant Si = 28, O = 16, ces formules deviennent

$$3Si^3O^4,4H^2O; \quad 2Si^3O^4,3H^2O \quad \text{et} \quad Si^3O^4,H^2O.$$

(2) Soit $Si^3O^2,2H^2O$.

(3) Ou avec Si = 28 et O = 16 : Si^3O; Si^3O^2; Si^3O^4, SiO^2; et pour l'hydrogène silicié SiH^2; le siliciure Mg^5Si^2 devient $Mg^5Si^3 = 2Mg^2Si + MgSi$. Ed. W.

(4) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 22 (1865).

alors ni acide sulfurique ni silice, et donne, par la saturation avec l'hydrate de baryte, un sel pur.

Le fluosilicate de baryum pur présente de petits prismes microscopiques lorsqu'il a été obtenu à l'ébullition, avec des liqueurs très-étendues; ces prismes sont réunis en faisceaux ou disposés en étoiles.

Sa densité à 21° = 4,2772 (en moyenne). Il se dissout à 21° dans 3262 à 3319 parties d'eau, et dans 3731 parties d'eau à 17°; l'eau bouillante en dissout environ 3 fois plus (il en faut environ 1200 parties).

Les acides le dissolvent plus facilement, et quelques sels augmentent aussi sa solubilité. Il se dissout à 22° dans 272 parties d'acide azotique (renfermant 8 p. % Az^2O^5) et dans 448 parties d'acide chlorhydrique à 4,25 p. % de HCl.

Il exige pour se dissoudre :

563	parties	d'une solution	concentrée et bouillante de sel marin;
349	—	—	bouillante de sel marin renfermant 10 p. % de ce sel;
2185	—	—	à 10 p. % de sel marin à 20°;
1140	—	—	à 5 p. % à 20°;
306	—	—	de sel ammoniac saturée à 22°;
361	—	—	— à 15 p. %, à 22°.

L'acide sulfurique étendu décompose lentement le fluosilicate de baryum à froid, rapidement à chaud. On peut utiliser cette propriété pour préparer l'acide hydrofluosilicique pur; pour cela, on fait digérer à chaud le fluosilicate de baryum, très-divisé, avec les 9 dixièmes de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour le décomposer totalement, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne renferme plus traces d'acide sulfurique.

Les sulfates décomposent de même rapidement le fluosilicate de baryum, mais d'une manière incomplète. Mis en ébullition avec les carbonates alcalins, il se décompose en laissant un mélange de silice et de carbonate de baryum. Calciné, il donne, comme on sait, un résidu de fluorure de baryum; mais il se produit en même temps de la silice qui adhère très-fortement aux parois du vase. Calciné avec du sel ammoniac, il se transforme en grande partie en chlorure de baryum, mais sa transformation complète est très-difficile.

La solution aqueuse de fluorure de baryum est l'un des meilleurs réactifs pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique dans les solutions d'acide hydrofluosilicique ou de fluosilicates; il est préférable au sulfate de strontiane.

Sur le pyrophosphate ferrico-sodique, par **M. W. H. MILCK** (1).

Une solution de 6 parties de pyrophosphate de soude (dans 120 parties d'eau), additionnée de 13 parties d'une solution de chlorure ferrique à 1,44 de densité et étendue de 78 parties d'eau, donne un précipité soluble à chaud dans une solution de 4 parties de pyrophosphate de soude dans 36 parties d'eau. Cette solution, évaporée à 70° jusqu'à formation d'une pellicule, donne, par une addition d'alcool fort, un précipité gélatineux et transparent. Desséché à l'air, ce précipité forme des écailles dures, jaunâtres et transparentes. Sa composition est exprimée par la formule :

$$2(2NaO,PhO^5) + [2(Fe^2O^3)3PhO^5] + 20HO \text{ (2)}.$$

Ce sel fournit une dissolution légèrement acide, précipitable par le chlorure de sodium. Les acides en précipitent du pyrophosphate de fer. La solution ne donne aucune réaction avec les cyanures jaune et rouge. Le sulfocyanure de potassium y donne un précipité blanc gélatineux. L'ammoniaque la colore en rouge, même lorsqu'elle est très-étendue, et la solution étant alors évaporée à une douce chaleur donne un pyrophosphate ammoniacal triple très-soluble. L'action de l'hydrogène sulfuré et du sulfure d'ammonium est celle qu'avait indiquée autrefois M. Persoz.

Sur les sulfocyanures métalliques, par **M. W. Z. CLASEN** (3).

La préparation des sulfocyanures par double décomposition ne donnant pas de produits purs, l'auteur a préparé quelques sulfocyanures métalliques en combinant directement les oxydes avec l'acide sulfocyanhydrique obtenu par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le sulfocyanure de potassium. En distillant, on obtient des résultats très-variables; il y a production d'acide cyanhydrique, d'hydrogène sulfuré

(1) *Pharm. Zeitschrift für Russl.*, t. IV, p. 54. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 28 (1866).

(2) En faisant $\cancel{O} = 16$; $(Fe^2)^{VI} = 112$, et en représentant l'acide pyrophosphorique par

$$\cancel{H}^4Ph^2\cancel{O}^7,$$

la formule de ce sel, qui dérive de 5 molécules d'acide pyrophosphorique, devien

$$2(Fe^2)^{VI}\left\{\begin{matrix}Na^8\\5\,Ph^2\cancel{O}^7\end{matrix}\right.$$ Ed. W.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 349 (1865), n° 22.

et d'une quantité plus ou moins considérable de sulfure de carbone; tous ces produits volatils peuvent être enlevés à l'acide sulfocyanhydrique par une simple exposition de quelques jours à l'air. L'acide sulfocyanhydrique que l'on obtient ainsi est un liquide aqueux à peu près inodore, de 1,0013 de densité, retenant une trace de sulfure de carbone et souvent coloré en rouge par une trace de fer.

Sulfocyanure de chrome $Cr^2,3CyS^2$. — L'oxyde chromique, récemment précipité, se dissout dans l'acide sulfocyanhydrique aqueux; la solution d'un vert violacé devient d'un vert intense par la chaleur. Faite à froid et évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, elle abandonne un résidu vitreux, amorphe, noir verdâtre, déliquescent et soluble avec une coloration d'un vert rougeâtre. Par la calcination il se boursoufle et laisse de l'oxyde de chrome pur; il présente, d'ailleurs, les caractères des sulfocyanures; à l'analyse, il a donné des nombres s'accordant avec la formule $Cr^2,3CyS^2$.

Sulfocyanure stanneux. — Le protoxyde d'étain récemment précipité, mis en présence de l'acide sulfocyanhydrique, s'y dissout en partie, en laissant un résidu floconneux orangé. Ce résidu, que l'on obtient en petite quantité, renferme de l'acide sulfocyanhydrique qu'on peut isoler; l'auteur pense qu'il constitue un sulfocyanure basique

$$SnCyS^2,SnO.$$

La liqueur filtrée est incolore; elle se trouble à l'air, surtout à l'ébullition, en mettant en liberté de l'hydrate stanneux.

Par l'évaporation au bain-marie, il s'en sépare un précipité gris (anhydride stanneux), et le reste de la liqueur finit par donner de beaux cristaux d'un jaune citron, stables, de *sulfocyanure stanneux*, solubles dans l'eau et donnant une solution incolore légèrement bleuâtre par réflexion. La composition de ces cristaux répond à la formule :

$$SnCyS^2.$$

Chauffés, ces cristaux deviennent bruns, puis noirs, sans perdre leur forme. Ils sont solubles dans l'alcool absolu; la potasse les dissout également en mettant en liberté de l'oxyde stanneux anhydre, et la solution donne par l'évaporation des cristaux tabulaires incolores d'un sel double potassique, dont l'auteur n'a pas fait l'analyse, faute de matière.

Chauffé avec une solution de sulfocyanure potassique, ce composé donne du sulfure d'étain, et la solution fournit les sulfocyanures stanneux et potassique cristallisés séparément. Le sulfocyanure stanneux ne peut pas être préparé par double décomposition.

L'*hydrate stannique* récemment précipité ne se dissout pas du tout dans l'acide sulfocyanhydrique.

Acide sulfocyanhydrique et hydrate d'oxyde antimonieux. — L'hydrate d'oxyde antimonieux récemment précipité ne se dissout pas, ou seulement en très-petites quantités, dans l'acide sulfocyanhydrique; on n'obtient pas davantage le sulfocyanure antimonieux par double décomposition.

Sur les azotates de fer, par **M. J. ORDWAY** (1).

L'azotate de fer $Fe^2O^3,3AzO^5+12HO$ s'obtient facilement en cristaux cubiques lorsqu'il est dissous dans l'acide azotique $AzO^5,3HO$, dans lequel il est très-peu soluble à une basse température; si la solution renferme plus d'eau que l'acide précité, le sel cubique est mélangé de cristaux rhomboïdaux du sel $Fe^2O^3,3AzO^5+18HO$; on chauffe dans ce cas ce dernier sel jusqu'à ce qu'il ait perdu 14 p. % de son poids (6HO), puis on y ajoute de l'acide azotique $AzO^5,3HO$, ou bien on chauffe l'azotate ordinaire jusqu'à fusion et on y ajoute un peu plus de 2 équivalents d'acide azotique monohydraté. Pendant la cristallisation il faut éviter l'action de l'humidité.

L'azotate ferrique à 12 molécules d'eau fond plus facilement que celui qui contient 18HO; la même chose a lieu pour les chlorures ferriques; le chlorure $FeCl^3,6HO$ fond à 31°, et le chlorure $Fe^2Cl^3,12HO$ fond à 35°,5.

On obtient un azotate ferreux $FeO,AzO^5,6HO$ en dissolvant, à la température ordinaire, du sulfure de fer dans l'acide azotique d'une densité inférieure à 1,12. Malgré le peu de stabilité de ce sel, on peut néanmoins concentrer sa dissolution à la température de 60°; plus la solution est concentrée et plus elle renferme d'acide libre, moins il faut élever la température pour sa concentration; par un refroidissement convenable, le sel cristallise. Lorsque les cristaux de cet azotate sont humides, on peut les conserver sans altération; mais s'ils sont privés de leurs eaux-mères, ils se transforment rapidement en azotate ferrique basique rouge. L'azotate ferreux se dissout à 0° dans la moitié de son poids d'eau. Une solution saturée à 15° a pour densité 1,48 et renferme 71 p. % d'azotate cristallisé. A 25° elle en renferme 75 p. % et a pour densité 1,50.

(1) *Amer. Journ. of Science and Arts*, 2e sér., t. XL, p. 316. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 22.

Action du thallium sur quelques solutions métalliques, par **M. W. C. REID** (1).

Une lame de thallium, plongée dans une solution d'azotate, de sulfate ou d'acétate de cuivre, en sépare du cuivre métallique; le thallium agit de même sur les dissolutions d'argent et d'or. Le thallium, en présence d'une dissolution de sulfate mercurique, en sépare des globules de mercure. Il déplace le plomb à l'état cristallisé, comme il est lui-même déplacé par le zinc. Le thallium, plongé dans une solution d'azotate de cobalt, se recouvre d'une couche bleue qui devient verte à l'air.

Action du sulfure d'ammonium sur le sulfure de cuivre récemment précipité, par **M. BLOXAM** (2).

Le sulfure de cuivre, récemment précipité et bien lavé, porté à l'ébullition pendant quelques minutes avec du sulfure d'ammonium incolore ou chargé de soufre, se dissout en quantité notable; l'acide chlorhydrique donne dans cette solution un précipité d'un jaune orangé ressemblant au sulfure d'antimoine. La même solution, conservée dans des flacons bien bouchés, dépose au bout de quelque temps des aiguilles d'un rouge écarlate, réunies en faisceaux. Ces aiguilles se décomposent par le lavage à l'eau pure; la liqueur filtrée est colorée en jaune et donne par l'ébullition un précipité de sulfure de cuivre. Séchés rapidement, ces cristaux prennent une nuance cuivrée et se conservent sans altération; mais à l'état humide, ils noircissent et perdent de l'ammoniaque. Chauffés, ces cristaux donnent des traces d'eau, du sulfure d'ammonium et un résidu noir qui, chauffé plus fort, abandonne du soufre. Chauffés avec de l'eau, ils se dissolvent en partie en laissant un résidu noir. La solution est jaune, mais devient peu à peu vert foncé en se troublant. L'acide chlorhydrique y produit un précipité noir.

L'acide chlorhydrique n'agit pas à froid sur les cristaux ; à chaud, il en dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse un résidu noir, sans soufre libre. L'acide azotique les oxyde à chaud. Leur composition répond assez exactement à la formule brute $Cu^2AzH^4S^7$ qui peut être envisagée comme $2CuS^3,AzH^4S$ ou $2CuS,AzH^4S^5$; l'auteur penche pour la première de ces formules rationnelles, à cause de l'action de la chaleur

(1) *Chemical News*, n° 311, p. 242.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 94.

sur les cristaux et à cause de l'action de l'acide chlorhydrique, qui ne les décompose qu'à chaud et sans mettre de soufre en liberté.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la séparation du lanthane et du didyme, par M. Cl. WINKLER (1).

La séparation du cérium d'avec le lanthane et le didyme ne présente guère de difficultés; il n'en est pas de même de la séparation mutuelle de ces deux derniers métaux. L'auteur a proposé récemment de séparer et de doser le cérium par le bioxyde de mercure et le permanganate de potasse; il a reconnu depuis que le cérium n'est pas précipité seul, dans ce cas, à l'état de peroxyde, mais que le didyme l'accompagne, tandis que le lanthane reste en dissolution. Le dosage de l'oxyde de cérium n'en est guère altéré, car il gagne par son oxydation 5,88 p. $^0/_0$ de son poids, tandis que le didyme, en passant de l'état de protoxyde à l'état de peroxyde ($Di^{32}O^{33}$), n'en gagne que 0,38 p. $^0/_0$. Quoi qu'il en soit, le moyen est très-bon pour séparer le didyme du lanthane.

Pour retrouver le didyme qui accompagne le cérium dans sa précipitation par le permanganate de potasse, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, après l'avoir calciné longtemps pour le débarrasser de l'oxyde de mercure; on évapore la solution chlorhydrique à sec en présence de l'acide sulfurique, on reprend par l'eau le résidu de sulfate et on y ajoute du sulfate de potasse. Après 24 heures, il se sépare du sulfate double, insoluble dans le sulfate de potasse

$$KO,SO^3 + \left.\begin{matrix}Ce\\Di\end{matrix}\right\}O,SO^3.$$

On dissout ce précipité dans l'eau et on transforme les sulfates en oxalates qu'on calcine pour obtenir les oxydes de cérium et de didyme, qu'on sépare alors par les moyens connus.

Pour retrouver le lanthane dans la liqueur filtrée, on traite d'abord celle-ci par l'hydrogène sulfuré pour séparer l'oxyde de mercure, puis on précipite le lanthane à l'état d'oxalate, que l'on calcine. L'oxyde de lanthane ne renferme plus alors que fort peu de didyme.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCV, p. 410 (1865), n° 15.

Sur la transformation de l'acide picrique en acide picramique, et sur la recherche du sucre de raisin, par **M. C. D. BRAUN** (1).

La transformation de l'acide picrique en acide picramique, d'abord effectuée par M. Woehler, à l'aide du sulfate ferreux en présence d'une terre alcaline, puis par MM. Pugh, A. Girard, C. Lea, à l'aide du chlorure ferreux, du chlorure stanneux, du zinc, etc., peut aussi, d'après les expériences de l'auteur, être produite par d'autres corps, notamment par le ferrocyanure de potassium et par le sucre de raisin.

Lorsqu'on chauffe une solution d'acide picrique avec une solution de ferrocyanure, il se précipite d'abord du picrate de potasse, mais ce précipité disparaît rapidement par une addition d'ammoniaque, et, par une ébullition prolongée, la liqueur se colore en rouge par suite de la formation d'acide picramique.

Une solution alcaline de sucre de raisin possède cette propriété réductrice encore à un plus haut degré; lorsque, dans une semblable solution, qui se colore en jaune par la chaleur, on fait tomber quelques gouttes d'une solution picrique, et qu'on porte à l'ébullition, elle se colore immédiatement en rouge de sang. (Si l'alcalinité du sucre est due à l'ammoniaque, la réduction de l'acide picrique n'a pas lieu.) Pensant que dans cette réaction le sucre de raisin ou le glucose est transformé en gomme et en acide gummique, comme il l'est par la liqueur cuproso-potassique, d'après les recherches de M. Reichard, l'auteur représente cette action par les équations :

$$\underset{\text{Acide picrique.}}{10(\text{C}^6\text{H}^3\text{X}^2\text{Az}\text{O}^2,\text{O})} + 10\text{H}^2 = \underset{\text{Acide picramique.}}{10(\text{C}^6\text{H}^5\text{X}^2\text{Az},\text{O})} + 10\text{O}^2 \text{ (2)}$$

$$\underset{\text{Sucre de raisin.}}{4\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^{12}} + 10\text{O}^2 = \underset{\text{Gomme.}}{2\text{C}^{12}\text{H}^{26}\text{O}^{13}} + \underset{\text{Acide gommique.}}{8\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^5} + 2\text{H}^2\text{O}$$

$$\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^{12} + 5\text{O}^2 = 4\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^5 + 2\text{H}^2\text{O}.$$

Cette réaction peut servir à caractériser le glucose. A cet effet, on fait une dissolution de 1 partie d'acide picrique dans 250 parties d'eau; on chauffe la solution renfermant le glucose à 90°, avec un peu de soude, on y ajoute quelques gouttes de la solution picrique, et l'on porte à l'ébullition; la présence du glucose se manifeste par une coloration rouge. Le sucre de canne ne produit pas cette réduction.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 411 (1865), n° 23.
(2) $\text{X} = \text{Az}\text{O}^2$.

Sur le dosage de l'amygdaline dans les amandes amères,
par **M. RIECKHER** (1).

Ce dosage est fondé sur ce que l'amygdaline, par son ébullition avec la potasse ou la baryte, perd tout son azote à l'état d'ammoniaque; ce fait a été établi par des expériences directes. Voici comment l'auteur recommande d'utiliser cette propriété : on exprime convenablement les amandes entre deux plaques chauffées, on les traite ensuite par l'eau bouillante; on éclaircit la liqueur par du blanc d'œuf ou de la colle, et on l'acidule avec un peu d'acide acétique ou sulfurique; il se produit un précipité volumineux, qu'on laisse déposer, puis qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave; enfin, on fait bouillir ce précipité avec de la baryte et l'on recueille l'ammoniaque de manière à pouvoir la doser.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'oxyde de carbone sur le sodium-éthyle,
par **M. J. A. WANKLYN** (2).

On sait que le sodium-éthyle fixe le gaz acide carbonique avec formation de propionate de sodium.

Le gaz oxyde de carbone est absorbé de même par le sodium-éthyle, mais plus lentement; il se forme un liquide volatil

$$C^5H^{10}O \text{ (3)}$$

que l'auteur nomme *propione*. Ce corps résulte de l'union de l'oxyde de carbone avec l'éthyle

$$C^5H^{10}O = CO(C^2H^5)^2.$$

Pour réaliser cette belle synthèse, l'auteur opère comme il suit :

Il prépare le sodium-éthyle dans des tubes qui reçoivent 12 grammes de zinc-éthyle et 1 gramme de sodium. Lorsque le sodium-éthyle est formé et combiné avec l'excès de zinc-éthyle, chaque tube est coupé

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 30.
(2) *Philosophical Magazine*, t. XXXI, p. 505.
3) C = 12; O = 16; H = 1.

par le sommet et engagé dans le goulot d'un flacon de 3 litres, rempli d'oxyde de carbone sec. Les flacons étant retournés, le contenu des tubes y tombe à l'aide de quelques secousses. Ces flacons sont ensuite bouchés et chauffés vers 100°.

On remarque alors la formation d'un dépôt noir qui est du zinc métallique mêlé probablement de sodium; en même temps le gaz oxyde de carbone est absorbé, et il se forme un liquide volatil doué d'une odeur irritante. C'est la propione. Elle est formée en vertu de la réaction suivante :

$$CO + 2[Na(C^2H^5)] = Na^2 + CO(C^2H^5)^2.$$

En vertu d'une réaction secondaire, le sodium mis en liberté décompose le zinc-éthyle avec dépôt de zinc métallique.

Le liquide formé dans cette réaction semble identique avec la propione; il possède la même odeur, le même point d'ébullition. Il ne se combine pas avec le bisulfite de soude, caractère négatif qu'il partage avec la propione que M. Morley a préparée avec le propionate de baryte, et avec celle que M. Freund a obtenue par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de propionyle.

Chauffée avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, la substance s'oxyde avec formation d'acides propionique et acétique, résultat qui confirme son identité avec la propione normale. En effet, celle-ci doit se dédoubler par l'oxydation en deux groupes carboniques, renfermant l'un C^3 et l'autre C^2.

$$\underset{\text{Propione.}}{\left.\begin{matrix}CO,C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}} + O^3 = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}.$$

Sur la réaction du zinc-éthyle sur le sulfure de carbone,
par le Comte **A. GRABOWSKI** (1).

En traitant le sulfure de carbone par le zinc-éthyle, M. Frankland a obtenu des composés sulfurés riches en carbone, et qui possèdent toutes les propriétés des mercaptans. L'auteur a repris l'étude de cette réaction. Lorsqu'on mélange les deux corps, le liquide brunit et devient opaque; bientôt il s'échauffe, et la réaction finit par devenir très-violente. On la modère en introduisant les deux liquides dans un long tube, que l'on refroidit d'abord et que l'on chauffe ensuite gra-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 165. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

duellement jusqu'à 100°, après l'avoir scellé, lorsque le dégagement de gaz a cessé. Au bout d'une heure, le contenu du tube est devenu solide. On laisse alors refroidir, on ouvre le tube et on chasse l'excès de sulfure de carbone. Il reste une masse brune, sèche, brillante, friable, qui semble être une combinaison

$$\cancel{C}^5H^{10}\cancel{S}^2\cancel{Z}n.$$

Soumise à la distillation sèche ou traitée par l'acide chlorhydrique, elle fournit un liquide dont le point d'ébullition varie de 80 à 180°. La plus grande partie passe entre 130 et 150°, et possède la composition du sulfure d'amylène

$$\cancel{C}^5H^{10}\cancel{S}.$$

C'est un corps oléagineux qui forme, avec le sublimé corrosif, un composé cristallin

$$\cancel{C}^5H^{10}\cancel{S},\cancel{H}gCl^2,\cancel{H}g\cancel{S}.$$

Avec l'azotate d'argent, il forme une combinaison cristalline qui renferme

$$\cancel{C}^5H^{10}\cancel{O} + Ag^2\cancel{O} + AzAg\cancel{O}^3.$$

La formule

$$\cancel{C}^5H^{10}\cancel{S},$$

qui appartient au composé sulfuré, semble indiquer que la réaction qui lui donne naissance s'accomplit de la manière suivante :

$$\cancel{C}\cancel{S}^2 + (\cancel{C}^2H^5)^2\cancel{Z}n = \cancel{C}^5H^{10}\cancel{S},\cancel{Z}n\cancel{S}.$$

D'après cela, la constitution du composé sulfuré serait exprimée par la formule

$$\cancel{C}\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\ \cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{S} \quad \text{ou} \quad {}^{IV}\cancel{C}\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\ \cancel{C}^2H^5\\ \cancel{S}\end{matrix}\right.$$

On se rappelle que MM. Rieth et Beilstein ont obtenu, en traitant le chloroforme par le zinc-éthyle, un hydrocarbure

$$\cancel{C}^5H^{10},$$

qui pourrait se former par un procédé analogue à celui qui donne naissance au composé sulfuré en question, savoir par la combinaison de 1 atome de carbone avec 2 atomes d'éthyle.

Faits pour servir à l'histoire des séries acétylénique et glycolique, par M. A. BAUER (1).

L'auteur a obtenu récemment (2) le *rutylène*, carbure qui est au diamylène ce que le valérylène de M. Reboul est à l'amylène; il obtient aujourd'hui encore un nouveau carbure de la série acétylique $\mathrm{C}^4\mathrm{H}^{2n-2}$ dans les conditions suivantes :

Le *bromure de triamylène* $\mathrm{C}^{15}\mathrm{H}^{30}\mathrm{Br}^2$, obtenu par l'action du brome sur une solution éthérée de triamylène, refroidie à — 17°, réagit énergiquement sur l'acétate d'argent; on régularise l'action en ajoutant de l'acide acétique cristallisable au mélange et en maintenant celui-ci à 100° jusqu'à ce que tout l'acétate d'argent soit transformé en bromure; en reprenant alors par l'éther, distillant et traitant le résidu par la potasse, on obtient par la distillation deux couches : la couche inférieure est de l'eau, la couche supérieure est un liquide distillant entre 230 et 240°, et qui n'est pas l'oxyde de triamylène que l'auteur pensait obtenir, mais un hydrocarbure $\mathrm{C}^{15}\mathrm{H}^{28}$ appartenant à la série de l'acétylène et auquel il donne le nom de *bénylène* pour rappeler ses rapports de composition avec l'acide bénique de Walter $\mathrm{C}^{15}\mathrm{H}^{30}\mathrm{O}^2$; cet hydrocarbure est d'ailleurs à l'acide *cimicique* (3) $\mathrm{C}^{15}\mathrm{H}^{28}\mathrm{O}^2$ ce que le crotonylène est à l'acide crotonique et le rutylène à l'acide compholique.

Le bénylène est un liquide visqueux plus léger que l'eau, incolore et presque inodore; il se combine au brome avec élévation de température; si l'on refroidit, la réaction se fait sans dégagement d'acide bromhydrique.

Sa formation par le bromure de triamylène s'explique par l'action trop énergique que la potasse exerce sur l'acétate de triamylène, action qui s'exerce sur le triamylène lui-même :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^{15}\mathrm{H}^{30}\\ 2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2}_{\text{Diacétate de triamylène.}} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = 2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2\right] + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O} + \underbrace{\mathrm{C}^{15}\mathrm{H}^{28}}_{\text{Bénylène.}}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 249. Février 1866.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 265 (1865).

(3) L'acide cimicique est un acide de la série $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-2}\mathrm{O}^2$ que M. Carius a extrait, par un traitement à l'alcool et à l'éther, d'une espèce de punaise de forêt (*Rhaphigaster punctipennis Illig.*). C'est un corps cristallin d'une odeur rance, jaunâtre, fusible à 44°, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool avec réaction acide, très-soluble dans l'éther, d'où il cristallise en prismes radiés (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 147). Ed. W.

La potasse n'agit donc pas de la même manière sur tous les acétates de la série des glycols. Ainsi, tandis qu'elle décompose le diacétate d'éthylène en donnant du glycol

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\2(\cancel{C}^2H^3\cancel{O})\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 + 2\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\cancel{O} = 2\left[\left.\begin{matrix}K\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}\cancel{O}\right] + \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2,$$

elle produit de l'oxyde de diamylène en agissant sur l'acétate de diamylglycol

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^{10}H^{20}\\2(\cancel{C}^2H^3\cancel{O})\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 + 2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O} = 2\left[\left.\begin{matrix}K\\\cancel{C}^2H^3\cancel{O}\end{matrix}\right\}\cancel{O}\right] + \cancel{C}^{10}H^{20}\cancel{O} + H^2\cancel{O},$$

et enfin un hydrocarbure, le bénylène, en agissant sur l'acétate de triamylène :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^{15}H^{30}\\2(\cancel{C}^2H^3\cancel{O})\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 + 2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O} = 2\left[\left.\begin{matrix}K\\\cancel{C}^2H^3\cancel{O}\end{matrix}\right\}\cancel{O}\right] + \cancel{C}^{15}H^{28} + 2H^2\cancel{O}.$$

Cette réaction laisse peu d'espoir d'obtenir les glycols à carbures fortement condensés.

Recherches sur le xylène, par **M. DEUMELANDT** (1).

Nitroxylène. — Le xylène bouillant à 140° est très-facilement attaqué par l'acide azotique, seulement il se forme des quantités notables de produits di- et trinitrés. Pour purifier le produit obtenu, on le lave à l'ammoniaque et on le distille à 240° dans un courant d'acide carbonique; si l'on dépassait cette température, il y aurait explosion. Le nitroxylène bout exactement à 240°.

Xylidine. — Lorsqu'on traite le nitroxylène par l'étain, en présence de l'acide chlorhydrique, le mélange se prend en masse par le refroidissement, par suite de la formation d'un sel double qu'on peut faire cristalliser dans l'acide chlorhydrique et qui renferme

$$\cancel{C}^8H^{11}Az,HCl,2SnCl;$$

ce composé traité par l'hydrogène sulfuré donne, après filtration et évaporation, le chlorhydrate de *xylidine* $\cancel{C}^8H^{11}Az,HCl$ cristallisé; celui-ci est moins soluble que les autres chlorhydrates du même ordre. Son chloroplatinate est très-instable.

La xylidine libre $\cancel{C}^8H^{11}Az$ peut être obtenue à l'aide de ce sel, ou directement par la réduction du nitroxylène par le fer et l'acide acétique. C'est un liquide incolore, plus dense que l'eau, bouillant entre 214 et 216°. Il n'est pas coloré par l'hypochlorite de chaux.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 21.

L'*azotate de xylidine* cristallise en lamelles blanches et soyeuses. Le *sulfate* cristallise aussi facilement, ainsi que l'*oxalate*.

Acide xylyle-sulfamique $\cancel{C}^8H^{11}Az\cancel{S}\cancel{O}^3$. — Cet acide s'obtient en faisant cristalliser dans l'eau bouillante le produit de l'action, à chaud, de l'acide sulfurique sur le sulfate de xylidine. Il est très-peu soluble dans l'eau froide et cristallise en aiguilles. Son sel de baryte est très-soluble et forme des cristaux mamelonnés; il a pour composition

$$\cancel{C}^8H^{10}BaAz,\cancel{S}\cancel{O}^3.$$

Nouveau mode de formation du dioxyméthylène,
par **M. W. HEINTZ** (1).

On sait que M. Boutlerow a obtenu le dioxyméthylène en chauffant pendant longtemps du méthylglycol acétique avec de l'eau à 100°, ou en faisant réagir l'iodure de méthylène sur l'oxalate d'argent, ou bien encore par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure de méthylène (2). Ce corps se forme en outre par l'action de l'iodure de phosphore sur la mannite. Enfin l'auteur l'a signalé lui-même parmi les produits de décomposition de l'acide éthylglycolique (éthoxacétique), et l'a obtenu en chauffant l'acide triglycolamidique avec de l'acide sulfurique (3). Il indique aujourd'hui une nouvelle réaction qui donne naissance à ce corps et qui peut être mise à profit pour sa préparation.

Le dioxyméthylène se forme par l'action de l'acide sulfurique sur le glycolate et sur le diglycolate de chaux :

$$\underset{\text{Glycolate de calcium.}}{\cancel{C}^4H^6\cancel{C}a\cancel{O}^6} + 3(H^2\cancel{S}\cancel{O}^4) = 2\cancel{C}\cancel{O} + \underset{\text{Hydrate d'acide sulfurique.}}{2(H^4\cancel{S}\cancel{O}^5)} + \cancel{C}a\cancel{S}\cancel{O}^4 + \underset{\text{Dioxy-méthylène.}}{\cancel{C}^2H^4\cancel{O}^2}$$

$$\underset{\text{Diglycolate de calcium.}}{\cancel{C}^4H^4\cancel{C}a\cancel{O}^5} + 2(H^2\cancel{S}\cancel{O}^4) = 2\cancel{C}\cancel{O} + \underset{\text{Hydrate d'acide sulfurique.}}{H^4\cancel{S}\cancel{O}^5} + \cancel{S}\cancel{C}a\cancel{O}^4 + \underset{\text{Dioxy-méthylène.}}{\cancel{C}^2H^4\cancel{O}^2}.$$

On introduit le sel de chaux, préalablement desséché à 190°, dans une grande cornue tubulée avec 6 à 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré. On mêle, puis on introduit, par la tubulure, un thermomètre dans le mélange; on chauffe de 170 à 180°. On a soin de maintenir le dôme de la cornue assez chaud pour empêcher le dépôt du dioxyméthylène qui se condenserait dans ce dôme et dans le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 40. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

(2) *Répertoire de chimie pure*, t. I, p. 507 (1859).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 377 (1866).

col. On interrompt l'opération lorsqu'on voit apparaître des gouttes de liquide dans le col. On rassemble les cristaux sublimés, on les lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et on les sublime de nouveau. Ils présentent les propriétés et la composition du dioxyméthylène :

$$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2.$$

Action de l'oxyde d'argent sur le dioxyméthylène,
par **M. W. HEINTZ** (1).

Si le dioxyméthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ était l'aldéhyde de l'acide glycolique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$, il devrait fournir cet acide par l'action des corps oxydants; or l'oxyde d'argent ne fournit que de l'acide formique et de la méthylénitane, ainsi que l'auteur le constate. L'hypothèse précédente n'est donc pas fondée.

Sur les chlorures de phényle, par **M. SOKOLOFF** (2).

Il existe de grandes divergences entre les opinions émises sur la nature des chlorures de phényle obtenus l'un par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol, l'autre par l'action du chlorure d'iode sur la benzine. Ces deux chlorures sont-ils ou non identiques? C'est ce que l'auteur s'est proposé d'éclaircir. Il a préparé ces deux composés et a opéré sur les parties du produit distillant au-dessous de 145°, et les a purifiées l'une et l'autre de la même manière. Ces produits restent tous les deux liquides à — 15°. Le chlorure de phényle obtenu par le phénol bout à 136°, l'autre à 132°,5 (à la pression de $0^m,767$).

La densité du premier à $0° = 1,1199$, et à $30° = 1,092$; la densité du chlorure obtenu par la benzine est beaucoup plus forte; à 0° elle est $= 1,1499$, et à $+ 30° = 1,1188$.

Les propriétés chimiques de ces deux chlorures sont en partie les mêmes; ni l'un ni l'autre n'est décomposé par la potasse, car, pour leur purification même ils ont été distillés sur des fragments de ce corps; la potasse alcoolique, même sous pression à 170°, n'agit pas sur eux; l'auteur en cela est d'accord avec M. Riche (3).

L'action de l'acide azotique sur ces deux chlorures est, au contraire, très-différente. Le chlorure obtenu par le phénol (10 grammes), mêlé

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 322 [Nouv. sér., t. LXII.] Juin 1866.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 465 (1866), n° 24. (Extrait du *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*.)

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 13 (1862).

à froid avec de l'acide azotique à 1,49 de densité, s'en sépare; il ne se produit ni élévation de température ni vapeurs rouges, et les deux couches subsistent encore après 24 heures de contact. Mais elles se mélangent par l'agitation. Le mélange, versé dans l'eau, donne une huile jaune visqueuse (15 grammes), d'une odeur rappelant à la fois la nitrobenzine et le chlorure de phényle, accompagnée d'une très-petite quantité d'un produit cristallin ($0^{gr},5$). Le chlorure obtenu par la benzine (21 grammes), traité de même, fournit au contraire une grande quantité de produit cristallisé (21 grammes) et beaucoup moins de produit liquide (9 grammes).

Le produit liquide obtenu, dans ce dernier cas, est inattaquable par l'acide azotique, à chaud, tandis que celui que l'on obtient par le chlorure de phénol est attaqué vivement et transformé en un produit cristallisé identique avec le précédent.

Le produit cristallisé, obtenu dans ces différentes circonstances, est du chloronitrophényle $C^6H^4(AzO^2)Cl$ fusible à 85° et se concrétant à 75°.

Dans les deux cas, comme on le voit, les produits définitifs sont les mêmes; mais tandis que le chlorure du phénol (chlorure de phényle) est à peine attaqué par l'acide azotique à froid, celui de la benzine (monochlorobenzine) se transforme totalement, dans les mêmes circonstances, en produits nitrés.

En employant l'acide azotique bouillant, à 1,49 de densité, on remarque des différences du même genre; la quantité du produit cristallisé (composé mononitré) fournie par le chlorure de la benzine est faible (9 grammes sur 20), et celle fournie par le chlorure du phénol est tout à fait nulle.

L'auteur conclut de ces faits (différence des propriétés physiques et différence d'action de l'acide azotique) que les deux chlorures ne sont pas identiques, mais seulement isomères; il admet l'identité des produits nitrés qui dérivent de l'un et de l'autre.

Sur un nouveau mode de formation des corps organométalliques, par M. WANKLYN (1).

Les composés organométalliques renfermant les métaux les plus électropositifs, tels que le sodium-éthyle, sont attaqués par le mercure ou par les amalgames : il se forme un amalgame du métal électropositif.

(1) *Journal of the Chemical Society*, nouv sér., t. IV, p. 128.

Ainsi le mercure décompose le sodium-éthyle, en présence du zinc avec formation de zinc-éthyle et d'amalgame de sodium :

$$\text{Hg} + \text{Zn} + 2(\text{Na},\text{C}^2\text{H}^5) = \text{HgNa}^2 + \text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{ (1)}.$$

Lorsqu'on chauffe le sodium-éthyle, ou plutôt la combinaison cristalline de sodium-éthyle et de zinc-éthyle, avec du mercure et du magnésium en fils, il se forme du magnésium-éthyle :

$$\text{Hg} + \text{Mg} + 2(\text{Na}\text{C}^2\text{H}^5) = \text{HgNa}^2 + \text{Mg}(\text{C}^2\text{H}^5)^2.$$

Le magnésium-éthyle reste uni au zinc-éthyle qui était contenu dans les cristaux.

Le mercure décompose de même le sodium-éthyle en présence du cuivre, du fer, de l'argent, sans que ces métaux prennent une part active à la réaction. Il se forme, comme dans les cas précédents, un amalgame de sodium. Ainsi, ce composé de sodium et d'éthyle possède la singulière propriété de céder le sodium au mercure.

En terminant, l'auteur exprime l'opinion que la facilité avec laquelle les composés organo-métalliques sont attaqués par le mercure peut jeter quelque incertitude sur les résultats obtenus par MM. Odling et Bukton (2), concernant les densités de vapeur de l'aluminium-éthyle et de l'aluminium-méthyle. Ces densités de vapeur ont été déterminées, en effet, à l'aide de la méthode de Gay-Lussac, et il est possible que le mercure ait exercé une action décomposante analogue à celle qu'il exerce sur le sodium-éthyle.

Sur la constitution de l'alcool anisique, par **M. S. CANNIZZARO** (3).

L'alcool anisique préparé par MM. Cannizzaro et Bertagnini a été envisagé comme le représentant d'une classe particulière d'alcools à radical oxygéné. Après la découverte du glycol, on a pu le ranger dans cette dernière classe de combinaisons, en y admettant un radical diatomique

$$\text{C}^8\text{H}^8,$$

peut-être identique avec le cinnamène. Toutefois, le bromure de cinnamène $\text{C}^8\text{H}^8\text{Br}^2$ ne peut pas être converti en alcool anisique. De plus, l'alcool anisique présente une si grande analogie de propriétés avec

(1) C = 12; H = 1.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 37 (1865).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 244. [Nouv. sér., t. LXI.] Février 1866.

l'alcool benzylique, qu'on ne saurait mettre en doute l'existence d'un radical oxygéné

$$(\cancel{C}^8H^9\cancel{O})$$

dans le premier. On peut même isoler ce radical. Son cyanure donne un acide qui est homologue, par sa composition, avec l'acide anisique. L'auteur admet que l'acide anisique contient un radical *oxyméthyle*

$\cancel{C}^7H^8\cancel{O}$ Alcool benzylique.	$\cancel{C}^7H^7(\cancel{C}H^3\cancel{O})\cancel{O}$ Alcool anisique ou oxyméthylbenzylique.
$\cancel{C}^7H^6\cancel{O}^2$ Acide benzoïque.	$\cancel{C}^7H^5(\cancel{C}H^3\cancel{O})\cancel{O}^2$ Acide anisique ou oxyméthylbenzoïque (1).

Pour vérifier cette hypothèse, l'auteur a entrepris quelques expériences en commun avec M. H. Rossi. Il a été guidé par les considérations suivantes :

Le toluène bichloré peut être envisagé comme le chlorure de benzyle chloré

$$\cancel{C}^7H^6Cl,Cl.$$

En remplaçant le chlore du radical par l'*oxyméthyle*

$$\cancel{C}H^3\cancel{O},$$

on obtiendrait le chlorure d'*aniséthyle* (éther chlorhydrique de l'alcool anisique). Le remplacement de 2 atomes de chlore par deux groupes oxyméthyle donnerait l'éther mixte *méthyl-aniséthylique.*

$\cancel{C}^7H^7Cl$ (chlorure de benzyle).
$\cancel{C}^7H^6Cl,Cl$ (chlorure de chlorobenzyle).
$\cancel{C}^7H^6(\cancel{C}H^3\cancel{O})Cl$ (chlorure d'aniséthyle).
$\cancel{C}^7H^6(\cancel{C}H^3\cancel{O})\cancel{C}H^3\cancel{O}$ (éther mixte méthyl-aniséthylique).

On n'a pas réussi à opérer la substitution successive de l'oxyméthyle au chlore. Mais on a pu préparer le second produit de substitution, soit à l'aide du chlorure de benzyle chloré, soit avec le toluène bichloré, et le comparer avec l'éther mixte méthyl-aniséthylique.

Ether mixte méthyl-aniséthylique (oxyde mixte de méthyle et d'aniséthyle).

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^8H^9\cancel{O}\\ \cancel{C}H^3\end{matrix}\right\}\cancel{O}.$$

On a préparé ce corps en faisant réagir le chlorure d'anisyle

$$\cancel{C}^8H^9\cancel{O}Cl$$

(1) Par l'action de l'acide iodhydrique, l'acide anisique donne, non pas de l'acide oxybenzoïque, mais de l'acide paroxybenzoïque. (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 257, 1866). A. W.

sur le méthylate de sodium. Les deux corps ayant été chauffés pendant plusieurs jours au bain-marie, il s'est formé du chlorure de sodium. L'excès d'esprit de bois ayant été distillé, on a ajouté de l'eau au résidu. L'éther mixte s'est séparé. A l'état de pureté, il bout à 225°,5, sous la pression de 758 millimètres.

Toluène dioxyméthylé $\cancel{C}^7H^6\left\{\begin{matrix}\cancel{C}H^3\cancel{O}\\ \cancel{C}H^3\cancel{O}\end{matrix}\right.$ (*éther méthyl-benzolique*). — On l'a préparé en faisant réagir le chlorobenzol ou le toluène bichloré sur le méthylate de sodium. Les produits obtenus n'ont pas présenté un point d'ébullition assez constant pour qu'on puisse conclure à leur identité, mais ils diffèrent certainement de l'éther mixte méthyl-aniséthylique, car leur point d'ébullition est situé vers 200°.

Lorsqu'on les chauffe pendant une heure avec de l'acide acétique, ils se dédoublent en essence d'amandes amères et en acétate de méthyle

$$\underset{\text{Éther méthyl-benzolique.}}{\cancel{C}^7H^6\left\{\begin{matrix}\cancel{C}H^3\cancel{O}\\ \cancel{C}H^3\cancel{O}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^3\cancel{O},H\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^3\cancel{O},H\cancel{O}\end{matrix}\right.}$$

$$= \underset{\text{Essence d'amandes amères.}}{\cancel{C}^7H^6\cancel{O}} + \underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^3\cancel{O},\cancel{C}H^3\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^3\cancel{O},\cancel{C}H^3\cancel{O}\end{matrix}\right.} + H^2\cancel{O}.$$

L'acide chlorhydrique convertit de même l'éther méthyl-benzolique en essence d'amandes amères.

L'éther mixte méthylaniséthylique ne donne pas d'essence d'amandes amères par l'action des acides acétique ou chlorhydrique.

Ces expériences démontrent que les éthers dérivés de l'alcool anisique diffèrent des composés isomériques que l'on peut obtenir avec le chlorobenzol et le toluène bichloré. Ainsi, l'espoir de passer de la série benzoïque à la série anisique, conçu en entreprenant ces expériences, ne s'est pas réalisé.

Nouvelle synthèse de l'acétone, par **M. Ed. LINNEMANN** (1).

Lorsqu'on traite le propylène monobromé par l'acide hypochloreux et l'oxyde de mercure et qu'on agite, il se forme immédiatement un corps doué d'une odeur très-irritante; c'est de l'acétone monochlorée. Ce corps bout entre 118 et 120°. Sa densité et 16° est égale

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 122. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

à 1,18. Traité par l'acide chlorhydrique et le zinc, il se convertit en acétone. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\cancel{C}^3H^5Br + HgCl\cancel{O} = HgBr + \underset{\text{Mono-chloracétone.}}{\cancel{C}^3H^5Cl\cancel{O}}.$$

Le propylène monochloré (point d'ébullition, 23°, sous la pression de $0^m,738$; densité à $+ 9° = 0,918$) se convertit de même en acétone monochlorée, sous l'influence de l'acide hypochloreux et de l'oxyde de mercure.

L'auteur a réussi à convertir directement le propylène monochloré ou monobromé en acétone. Pour cela, il a distillé le propylène monobromé avec de l'acétate de mercure et de l'eau : il se forme du bromure de mercure, de l'acide acétique et de l'acétone

$$\cancel{C}^3H^5Br + \cancel{C}^2H^3Hg\cancel{O}^2 + H^2\cancel{O} = HgBr + \cancel{C}^2H^4\cancel{O}^2 + \cancel{C}^3H^6\cancel{O}.$$

L'acétate de mercure se comporte en cette circonstance comme un hydrate de mercure.

Ces expériences démontrent que les premiers produits de substitution de l'acétone ne sont pas identiques avec le chlorure et le bromure d'allyle.

Sur l'éther phénylique, par **M. C. LESIMPLE** (1).

Lorsqu'on distille du phosphate d'oxyde de phényle, $3(C^{12}H^5O)PhO^5$, avec un excès de chaux vive, il se produit une vive réaction ; il se volatilise une matière huileuse ; une partie du phosphate est décomposée complétement. On fait bouillir le produit de la distillation avec de la potasse concentrée qui dissout les traces de phosphate entraînées, on lave à l'eau et on exprime entre des doubles de papier joseph la masse butyreuse ; on fait cristalliser dans l'alcool, et on obtient de petits cristaux incolores, fusibles à 80° centigr. et se solidifiant à 51° centigr., qui sont de l'éther phénylique

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

MM. List et Limpricht avaient déjà signalé la présence en faible proportion d'une matière huileuse bouillant à 260° dans le produit de la distillation du benzoate de cuivre ; ces chimistes lui avaient attribué la formule $C^{22}H^9O^2$, que M. Limpricht changea plus tard en $C^{24}H^{10}O^2$ (éther phénylique). Les observations de l'auteur ne s'accordent pas

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 375. [Nouv. sér., t. LXII.] Juin 1866.

avec cette interprétation; il est présumable, suivant lui, que le composé de MM. List et Limpricht soit l'oxyde du radical *benzyle* $C^{12}H^5$ admis par M. Kolbe dans l'acide benzoïque.

Action du sodium sur l'éther valérique, par MM. GEUTHER et GREINER (1).

Le sodium, en présence de l'éther valérique, soit seul, soit en solution éthérée, s'y dissout en ne dégageant que fort peu d'hydrogène; après quelque temps, il se sépare un sel cristallisé parfaitement blanc. Peu à peu le liquide jaunit et l'action du sodium s'affaiblit; lorsqu'elle est tout à fait terminée, on distille l'éther ajouté et on reprend le résidu par l'eau; il s'en sépare un produit oléagineux et la solution aqueuse renferme le sel de soude d'un acide cristallisable. Pour séparer cet acide, on ajoute de l'acide acétique à la liqueur, puis on l'agite avec de l'éther, qui dissout le nouvel acide et l'abandonne ensuite à l'état cristallisé; l'évaporation et une nouvelle cristallisation dans l'alcool fournissent ensuite l'acide en cristaux volumineux et incolores. M. Wanklyn, qui a aussi étudié l'action du sodium sur le valérate d'éthyle, n'a pas observé la formation de ce corps, dont les auteurs poursuivent l'étude.

Le produit oléagineux, qui se forme en même temps, donne, à la distillation, un produit bouillant vers 100° (probablement de l'aldéhyde valérique), de l'éther valérique non décomposé, et un liquide bouillant de 240 à 250° et qui paraît être du valérate d'amyle.

Éther propargylique obtenu avec la trichlorhydrine, par M. A. BÆYER (2).

On sait que M. Lieberman a obtenu l'éther propargylique $\left.\begin{matrix}\cancel{C}^3H^3\\ \cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{O}$ en distillant le tribromure d'allyle avec de la potasse alcoolique. On obtient plus facilement le même corps en chauffant la trichlorhydrine avec trois fois son poids de potasse caustique et une assez grande quantité d'alcool. L'alcool qui passe donne, avec l'azotate d'argent, même sans addition d'ammoniaque, un précipité d'un blanc éclatant d'éther propargylargentique

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^3AgH^2\\ \cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{O}.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 10.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 196. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

Sur la constitution de quelques composés carbonés,
par **M. H. DEBUS** (1).

Le dibromacétate d'argent donne, lorsqu'on le chauffe en présence de l'eau, du bromure d'argent et de l'acide monobromoglycolique, et ce dernier acide se convertit dans les mêmes circonstances en un acide auquel MM. Perkin et Duppa attribuent la formule $C^2H^4O^4$ (2) :

$$\underset{\text{Dibromoacétate d'argent.}}{C^2HBr^2AgO^2} + H^2O = \underset{\text{Acide bromoglycolique.}}{C^2H^3BrO^3} + AgBr.$$

$$\underset{\text{Bromoglycolate d'argent.}}{C^2H^2BrAgO^3} + H^2O = \underset{\text{Nouvel acide.}}{C^2H^4O^4} + AgBr.$$

L'analyse de ce nouvel acide n'ayant pas été faite, il se pourrait qu'il n'eût pas la constitution ci-dessus. En effet, le bromoglycolate pourrait se dédoubler suivant l'équation :

$$C^2H^2BrAgO^3 = C^2H^2O^3 + AgBr.$$

Le nouvel acide posséderait, dans ce cas, la composition de l'acide glyoxylique.

Il en est réellement ainsi. L'auteur a converti l'acide dibromacétique en acide bromoglycolique, et ce dernier en un acide qui a donné avec la chaux un sel caractéristique et qui présentait la composition et les propriétés de l'acide glyoxylique $C^2H^2O^3$.

L'auteur rattache à ce fait des considérations théoriques dont nous allons indiquer la substance.

Si l'on considère les composés dérivés de l'hydrure d'éthyle par l'addition graduelle de l'oxygène, on est frappé de ce fait que chaque mode de réaction peut s'accomplir deux fois.

Que l'on représente l'hydrure d'éthyle par la formule

$$C^2\left\{\begin{matrix}HHH\\HHH\end{matrix}\right.$$

le groupe *hydroxyle* par $\dot{H}$, les composés oxygénés en question formeront la série suivante :

Alcool	$C^2\left\{\begin{matrix}HH\dot{H}\\HHH\end{matrix}\right.$
Aldéhyde	$C^2\left\{\begin{matrix}OH\\HHH\end{matrix}\right.$

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. IV, p. 17.
(2) C = 12; O = 16; H = 1.

Acide acétique	$C^2\left\{\begin{matrix}O\dot{H}\\HHH\end{matrix}\right.$
Acide glycolique	$C^2\left\{\begin{matrix}O\dot{H}\\HH\dot{H}\end{matrix}\right.$
Acide glyoxylique	$C^2\left\{\begin{matrix}O\dot{H}\\OH\end{matrix}\right.$
Acide oxalique	$C^2\left\{\begin{matrix}O\dot{H}\\O\dot{H}\end{matrix}\right.$

Ces corps oxygénés sont engendrés aux dépens de la molécule d'hydrure d'éthyle par les procédés suivants : 1° addition de 1 atome d'oxygène : il en résulte de l'alcool ; 2° perte de 2 atomes d'hydrogène remplacés par de l'oxygène : il en résulte de l'aldéhyde ; 3° addition de 1 atome d'oxygène à la molécule ainsi modifiée : il en résulte de l'acide acétique.

La répétition de ces procédés engendre les acides glycolique, glyoxylique, oxalique.

Lorsque ces procédés d'oxydation s'accomplissent à la fois dans les deux chaînes CH^3, on arrive aux composés suivants :

Hydrure d'éthyle	$C^2\left\{\begin{matrix}HHH\\HHH\end{matrix}\right.$
Glycol	$C^2\left\{\begin{matrix}HH\dot{H}\\HH\dot{H}\end{matrix}\right.$
Glyoxal	$C^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
Acide oxalique	$C^2\left\{\begin{matrix}O\dot{H}\\O\dot{H}\end{matrix}\right.$

Lorsque les deux groupes méthyliques $\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$, dont se compose l'hydrure d'éthyle perdent chacun 1 atome d'hydrogène, il en résulte de l'éthylène $\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right.$. L'acétylène $\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.$ résulte de la soustraction de deux nouveaux atomes d'hydrogène.

L'auteur ajoute quelques développements à ces vues qui reposent sur la notion de la tétratomicité du carbone ; il donne les formules développées des dérivés chlorés de l'hydrure d'éthyle (chlorure d'éthyle) et du chlorure d'éthylène.

Considérant la série des alcools qui se rattachent à chaque hydrocarbure saturé, il établit que dans aucun de ces composés le nombre

des groupes hydroxyle HO ne dépasse celui des atomes de carbone. Le tableau suivant fait voir qu'il en est ainsi.

Série méthylique.	Série éthylique.	Série propylique.	Série butylique.
$CH^3\dot{H}$	$C^2H^5\dot{H}$	$C^3H^7\dot{H}$	$C^4H^9\dot{H}$
	$C^2H^4\dot{H}\dot{H}$	$C^3H^6\dot{H}\dot{H}$	$C^4H^8\dot{H}\dot{H}$
		$C^3H^5\dot{H}\dot{H}\dot{H}$	$C^4H^6\dot{H}\dot{H}\dot{H}\dot{H}$. (Érythrite.)

La propylphycite $\left.\begin{matrix}C^3H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$, récemment décrite par M. Carius, semble constituer une exception à cette règle. Mais elle se présente sous la forme d'un corps amorphe et pourrait constituer un hydrate analogue à ceux que forme l'alcool pseudopropylique.

Comparons maintenant les formules de constitution des acides formique, acétique et oxalique :

Acide formique	$H,CO\dot{H}$
Acide acétique	$CH^3,CO\dot{H}$
Acide oxalique	$CO\dot{H},CO\dot{H}$.

Nous remarquerons que l'hydrogène basique est celui qui fait partie de la chaîne $CO\dot{H}$ (1), et que la basicité de l'acide est indiquée par le nombre de groupes ou chaînes $CO\dot{H}$ qu'il renferme. Cette règle est confirmée par les formules des acides suivants :

Acide propionique	$CH^3,CH^2,CO\dot{H}$ (monobasique).
Acide malonique	$CO\dot{H},CH^2,CO\dot{H}$ (bibasique).
Acide mésoxalique	$CO\dot{H},CO,CO\dot{H}$ (bibasique).
Acide tartrique	$CO\dot{H},CH\dot{H},CH\dot{H},CO\dot{H}$ (bibas. et tétrat.).

L'acide citrique est tribasique, et son hydrocarbure correspondant est représenté par la formule C^6H^{14}. Ce dernier pourrait être dérivé de 6 molécules de gaz des marais :

$$CH^3,CH^2,CH^2,CH^2,CH^2,CH^3.$$

Mais cette chaîne, ne renfermant que deux groupes CH^3, ne pourrait donner par l'oxydation que deux groupes $CO\dot{H}$, et par conséquent des acides bibasiques. L'hydrocarbure primitif doit donc renfermer trois groupes CH^3, et l'un d'eux doit y être contenu sous forme de chaîne latérale :

$$\text{Hydrocarbure } CH^3,CH^2,CH^2,CH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

(1) Voir le Mémoire de M. Kekulé, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. VI, p. 40 (1866).

$$\text{Ac. citrique } \mathrm{COH,CH^2,CH^2,CH} \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{COH} \\ \mathrm{COH} \end{array} \right.$$

Sous l'influence du bioxyde de manganèse, les trois groupes COH sont oxydés et le résidu $\mathrm{CH^2,CH^2,CH}$ fixe 1 atome d'hydrogène pour former de l'acétone.

En terminant, l'auteur donne la série des corps oxygénés qu'on peut rattacher à l'hydrure de butyle. Cette série est la suivante :

$\mathrm{CH^3,CH^2,CH^2,CH^3}$	hydrure de butyle.
$\mathrm{CH^3,CH^2,CH^2,CH^2H}$	alcool butylique.
$\mathrm{CH^3,CH^2,CH^2,COH}$	acide butyrique.
$\mathrm{CH^2H,CH^2,CH^2,CH^2H}$	butylglycol.
$\mathrm{CH^2H,CH^2,CH^2,COH}$	acide butyllactique.
$\mathrm{COH,CH^2,CH^2,COH}$	acide succinique.
$\mathrm{COH,CHH,CH^2,COH}$	acide malique.
$\mathrm{COH,CHH,CHH,COH}$	acide tartrique.

Recherches sur quelques acides organiques monobasiques,
par **M. GEUTHER** (1).

L'éther acétique pur, bouillant à 72°,68, dissout du sodium lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène; il se produit un composé brun sirupeux, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Ce composé, qui est un sel de soude, renferme $\mathrm{\cancel{C}^6H^9Na\cancel{O}^3}$; il cristallise dans l'alcool absolu en cristaux plumeux. Il se forme en même temps de l'éthylate de soude, suivant l'équation :

$$2(\mathrm{\cancel{C}^2H^3(\cancel{C}^2H^5)\cancel{O}^2}) + 2\mathrm{Na} = \mathrm{\cancel{C}^2H^5Na\cancel{O}} + \mathrm{\cancel{C}^6H^9Na\cancel{O}^3} + \mathrm{H^2}.$$

L'auteur, dans un premier mémoire, envisageait cette combinaison comme du *diméthyléne-carbonéthylénate* de sodium

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{\cancel{C}H^2,\cancel{C}\cancel{O}} \\ \mathrm{\cancel{C}H^2,\cancel{C}\cancel{O}} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \mathrm{HNa\cancel{O}} \\ \mathrm{\cancel{C}^2H^4} \end{array};$$

traitée par l'iodure d'éthyle, elle donne de l'iodure de sodium, et un composé qui renferme

$$\mathrm{\cancel{C}^8H^{14}\cancel{O}^3} = \left.\begin{array}{l} \mathrm{\cancel{C}H^2,\cancel{C}\cancel{O}} \\ \mathrm{\cancel{C}H^2,\cancel{C}\cancel{O}} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{array} \Big\} \mathrm{\cancel{O}} \begin{array}{l} \mathrm{\cancel{C}^2H^4} \\ \mathrm{\cancel{C}^2H^4} \end{array}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 5. — L'auteur a déjà publié un premier travail sur ce sujet en 1863, dont aucun extrait n'a été donné dans le Bulletin. Nous avons réparé cette omission en intercalant ici les résultats obtenus précédemment et qui se trouvent consignés dans le *Jahresbericht* (1863), p. 323. — L'auteur a adopté la notation $\mathrm{\cancel{C}} = 12$ et $\mathrm{O} = 8$; nous avons posé dans les formules $\mathrm{\cancel{O}} = 16$. Ed. W.

et qui est l'*éther diméthylène-carbonéthylénique*. Ce composé est un liquide éthéré bouillant à 198°, un peu soluble dans l'eau, indécomposable par les alcalis; sa densité à 12° = 0,998.

L'iodure de méthyle donne de même avec la combinaison sodique un composé mixte $\cancel{C}^7H^{12}\cancel{O}^3$, qui est le composé précédent dont 1 d'éthylène est remplacé par du méthylène. Celui-ci bout à 183°.

L'auteur désigne maintenant la combinaison sodique précédente sous le nom d'*éthyldiacétate de soude*. Distillé avec de l'eau, ce sel se décompose en donnant un dégagement d'acide carbonique, de l'acétone, de l'alcool, et un résidu de carbonate de soude mélangé d'un peu d'acétate, qui est sans doute accidentel.

L'*acide éthyldiacétique* $\cancel{C}^6H^{10}\cancel{O}^3$ libre s'obtient en traitant le sel de soude, lavé à l'éther, par un courant de gaz acide chlorhydrique sec, en chauffant un peu pour le séparer du chlorure de sodium formé; on lave le produit distillé, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie; par la distillation, on en sépare de l'éther acétique et un acide cristallisable bouillant au-dessus de 260° (voir plus loin : *acide déhydracétique*). Il vaut mieux traiter le sel de soude par une très-petite quantité d'eau, y ajouter une quantité calculée d'acide acétique cristallisable et agiter avec de l'éther, qui dissout l'acide éthyldiacétique. On peut aussi chauffer le sel de soude à 180°, dans un courant d'acide carbonique sec; l'acide distille. Il bout à 180°,8 (corrigé); sa densité à 5° = 1,03; il possède une odeur de fraise; il est en partie soluble dans l'eau, et sa solution colore le chlorure ferrique en violet. Les acides forts et les alcalis, ainsi que l'eau à 150°, lui font éprouver la même décomposition qu'au sel de soude. Dans son premier mémoire, l'auteur désignait cet acide sous le nom de *d'éther éthylénique de l'acide carbométhylénique* et l'écrivait :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}H^2,\cancel{C}\cancel{O}\\ \cancel{C}H^2,\cancel{C}\cancel{O}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}H\\ H,\cancel{C}^2H^4\end{matrix}\right\}\cancel{O}.$$

L'*éthyldiacétate de baryte*, qui s'obtient à l'aide de l'acide libre, fournit, après dessiccation dans le vide, une masse incolore et transparente.

Le *sel de cuivre* s'obtient par double décomposition avec le sel précédent; il forme de petites aiguilles microscopiques d'un vert pâle, brillantes, insolubles dans l'eau et déflagrant par la chaleur; il renferme $\cancel{C}^6H^9Cu\cancel{O}^3$; il est ordinairement accompagné de carbonate de cuivre. Chauffé rapidement, il fond et donne un sublimé blanc cotonneux qui n'a pas été examiné. Il se décompose par l'ébullition avec l'eau.

Le *sel d'argent* est très-altérable.

L'*éther éthyldiacétique* $\mathfrak{C}^8H^{14}\mathfrak{O}^3$ (*éther diméthylène-carbonéthylénique*) s'obtient, comme on l'a vu plus haut, par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel de soude; il faut chauffer pendant deux jours à 160°. C'est un liquide bouillant entre 195 et 196°. Il donne une coloration *bleue* avec le chlorure ferrique.

L'*éther méthyldiacétique* $\mathfrak{C}^7H^{12}\mathfrak{O}^3$ s'obtient de même en remplaçant l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle; il bout à 186°,8.

Action de l'ammoniaque sur l'éther éthyldiacétique. — L'ammoniaque concentrée, en agissant sur cet éther, produit une combinaison soluble dans l'eau $\mathfrak{C}^6H^{11}Az\mathfrak{O}^2$, et une autre insoluble $\mathfrak{C}^8H^{15}Az\mathfrak{O}^2$. Ces combinaisons ont été précédemment décrites par l'auteur.

La combinaison insoluble a une odeur de menthe; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle cristallise en tables du système monoclinique, fusibles à 59°,5; elle peut être considérée comme l'*amide éthylée* de l'acide éthyldiacétique.

La combinaison soluble $\mathfrak{C}^6H^{11}Az\mathfrak{O}^2$ est inodore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle fond à 90° et se sublime à 100° en longues aiguilles feutrées. C'est l'amide de l'acide éthyldiacétique.

Acide déhydracétique. — C'est le nom que l'auteur donne à l'acide bouillant vers 290° et qui se forme dans la préparation de l'acide éthyldiacétique. Pour le préparer, on chauffe l'éthyldiacétate de soude dans un courant d'acide carbonique, on traite le produit de l'opération par l'eau et on agite la solution aqueuse avec de l'éther pour la décolorer. En ajoutant alors avec précaution de l'acide acétique à la solution, on en sépare des cristaux. On agite de nouveau avec de l'éther, qui dissout ces cristaux avec un reste de résine, et par l'évaporation de l'éther, il reste une masse qui devient cristalline par le refroidissement. Pour purifier cet acide, il faut le faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau ou le distiller plusieurs fois.

La composition de cet acide s'accorde avec la formule $\mathfrak{C}^2H^2\mathfrak{O}$, mais, d'après la composition de ses sels, il faut l'écrire $\mathfrak{C}^8H^8\mathfrak{O}^4$.

L'acide *déhydracétique* cristallise de sa solution aqueuse bouillante, ou par sublimation, en aiguilles ou en tables rhomboïdales; il fond à 108°,5 ou 109° en commençant à se sublimer et, bout à 269°,6; il émet des vapeurs irritantes. Il se dissout à 6° dans environ 100 parties d'eau, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. L'éther et l'alcool, surtout bouillants, le dissolvent également avec facilité.

Sa solution, saturée exactement par la baryte, fournit, après évaporation, des tables rhomboïdales du sel barytique $\mathfrak{C}^8H^7Ba\mathfrak{O}^4 + H^2\mathfrak{O}$.

Si l'on fait bouillir cette dissolution, elle brunit et dépose du carbonate de baryte.

Le *déhydracétate de soude* $\overline{C}^8H^7Na\overline{O}^4 + 2H^2\overline{O}$ forme de longues aiguilles très-solubles ; on l'obtient directement.

Le *sel de chaux* $\overline{C}^8H^7Ca\overline{O}^4$ forme de gros prismes rhomboïdaux.

Le *déhydracétate de baryte* donne avec l'*acétate de zinc* un précipité cristallin blanc, peu soluble dans l'eau bouillante et formé de prismes rhomboïdaux microscopiques; avec l'*acétate de cuivre*, il forme un précipité vert qui se transforme par l'ébullition en petites aiguilles réunies en faisceaux, d'un violet pâle ; avec l'*azotate d'argent*, un précipité plumeux blanc qui ne se forme qu'après quelque temps ; il ne précipite pas l'acétate de plomb et ne colore pas le chlorure ferrique.

Dans la préparation de l'acide déhydracétique il se produit deux corps résineux, l'un soluble dans l'éther et l'autre insoluble; ils sont tous les deux solubles dans les alcalis et précipitables par les acides. Celui qui est insoluble dans l'éther contient plus de carbone que l'acide déhydracétique; il renferme C = 59,2 p. $^0/_0$; H = 4,9; le produit soluble dans l'éther, séparé de sa combinaison barytique par un acide, renferme 66,0 p. $^0/_0$ de carbone et 5,5 d'hydrogène.

Le produit obtenu par Fehling, en faisant réagir le potassium sur l'éther succinique, renferme, d'après ce chimiste, $\overline{C}^6H^4\overline{O}^3$; l'auteur pense qu'il faut l'écrire $\overline{C}^{12}H^{16}\overline{O}^6$ et l'envisager comme de l'acide *diéthyldisuccinique*, qui est à l'acide succinique ce que l'acide éthyldiacétique est à l'acide acétique.

L'auteur émet des doutes sur l'identité des acides, obtenus synthétiquement par MM. Frankland et Duppa avec les acides butyrique et caproïque (1); il pense qu'il y a seulement isomérie et que ces acides dérivent de l'acide éthyldiacétique. Les produits obtenus par ces chimistes, en faisant réagir la baryte sur les éthers méthylique et éthylique de l'acide éthyldiacétique, sont probablement de la *méthylacétone* $\overline{C}^4H^8\overline{O}$ et de l'*éthylacétone* $\overline{C}^5H^{10}\overline{O}$.

Présence de l'acide diméthylène-carbonéthylénique dans l'organisme. — Gerhardt a remarqué qu'une urine de diabétique possédait la propriété de colorer le chlorure ferrique en brun-rouge. M. Alsberg a examiné cette urine, dont l'odeur rappelait celle du pain frais, pour y constater la présence de l'acétone, présence qui avait déjà été signalée par MM. Peters et Kaulich ; il y a, en effet, reconnu l'existence de ce corps et celle de l'alcool. M. Geuther pense que l'urine en

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 208 (1865).

question renfermait primitivement de l'acide diméthylène-carbonéthylénique, dont la décomposition avait donné naissance à de l'acétone et à de l'alcool.

Action du brome et de l'hydrogène sur l'acide crotonique,
par **M. W. KOERNER** (1).

L'acide crotonique $\mathrm{C^4H^6O^2}$ n'a pas encore été transformé en acide plus hydrogéné ou en composé bromé par substitution d'un acide de ce genre; cependant M. Cahours a pu fixer 1 molécule de brome sur un acide ayant la composition de l'acide crotonique monobromé (2), et M. Kekulé a transformé l'acide bromé de M. Cahours en acide butyrique, par l'action de l'amalgame de sodium. Il était probable que l'acide crotonique lui-même éprouverait une transformation analogue.

L'acide crotonique, préparé par le cyanure d'allyle, s'unit directement à 1 molécule de brome; il s'échauffe jusqu'à fusion, et après le refroidissement il se prend en une masse cristalline jaune ayant la composition de l'acide butyrique bibromé $\mathrm{C^4H^6Br^2O^2}$ et qui paraît identique avec l'acide obtenu par M. Cahours en faisant réagir le brome sur l'itaconate de potasse.

Ce produit bromé cristallise facilement dans l'éther; il fond à 90° et est moins soluble dans l'eau que l'acide crotonique.

Par l'action des alcalis, il se transforme en acide monobromocrotonique ou bien éprouve une décomposition plus profonde en perdant de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique; dans ce cas, il donne une huile bromée $\mathrm{C^3H^5Br}$. L'auteur rappelle que, dans la fixation du brome sur l'acide angélique, M. Jaffé a observé la formation d'un corps bromé $\mathrm{C^4H^7Br}$ avec production d'acide carbonique; de même, M. Beilstein a obtenu de l'acétylène bromé à l'aide de l'acide bromomucique.

L'acide crotonique monobromé qui se forme d'après l'équation

$$\mathrm{C^4H^6Br^2O^2} = \mathrm{C^4H^5BrO^2} + \mathrm{HBr}$$

est identique avec l'acide obtenu par M. Kekulé à l'aide de l'acide bibromocitropyrotartrique.

L'acide crotonique, soumis à l'action de l'amalgame de sodium, ne

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 233. Février 1866.

(2) L'acide monobromé de M. Cahours se forme par l'action de la potasse sur l'acide bibromocitraconique $\mathrm{C^5H^6Br^2O^4}$. — *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 184 (1862).

se transforme pas en acide butyrique comme on aurait pu s'y attendre; il reste inaltéré.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Kékulé.

Sur les produits de réduction de l'acide méconique et de ses dérivés, par **M.** le baron **J. de KORFF** (1).

Les acides méconique, coménique et pyroméconique sont réduits par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, et fournissent des acides plus riches en hydrogène, parmi lesquels l'auteur a étudié les acides *hydroméconique* et *hydrocoménique*.

Acide hydroméconique. — Il se forme, avec dégagement de chaleur, lorsqu'on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à de l'acide méconique délayé dans l'eau. L'action est terminée lorsqu'une portion de la liqueur, neutralisée par un acide, ne se colore plus en rouge par le perchlorure de fer. On neutralise alors tout le liquide par l'acide acétique, on filtre, et l'on précipite par le sous-acétate de plomb, additionné de quelques gouttes d'ammoniaque. Le précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une solution d'acide hydroméconique, qu'on obtient par l'évaporation sous la forme d'un liquide sirupeux, à la fois acide et astringent.

L'acide hydroméconique est très-stable. Il n'est attaqué ni par le brome, ni par l'acide azotique. Soumis à la distillation sèche, il se décompose entièrement. Il est bibasique et forme des sels incristallisables. L'hydroméconate d'argent forme un précipité blanc grenu. Son analyse conduit à la formule $\mathrm{C^7H^8Ag^2O^7} + \mathrm{Aq}$. Les hydroméconates de plomb $\mathrm{C^7H^8Pb^2O^7} + \mathrm{Pb^2O} + 3\mathrm{Aq}$ et de baryum $\mathrm{C^7H^8Ba^2O^7}$ sont des précipités amorphes. La composition de ces sels rend probable que l'acide hydroméconique dérive de l'acide méconique par l'addition de $\mathrm{H^6}$. Sa composition serait donc exprimée par la formule $\mathrm{C^7H^{10}O^7}$.

Acide hydrocoménique. — Cet acide, préparé comme le précédent, se présente sous la forme d'un sirop jaunâtre. Comme l'acide hydroméconique, il ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Son sel d'argent est un précipité amorphe qui renferme $\mathrm{C^6H^6Ag^2O^5}$. Cet acide se forme donc par la fixation de 4 atomes d'hydrogène sur l'acide coménique et offre la composition $\mathrm{C^6H^8O^5}$, d'après l'analyse du sel d'argent.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 191. [Nouv. sér., t. LXII.]

Sur l'acide quinique, par **M. C. GRÆBE** (1).

L'auteur admet que l'acide quinique possède une constitution analogue à celle de l'hydrate d'amylène. Ce serait un acide benzoïque, (oxybenzoïque) uni d'une manière peu intime à d'autres éléments représentant 6 unités d'affinités :

Hydrate d'amylène (2) $C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right.$

Acide quinique $C^7H^6O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\(HO)^3\end{matrix}\right.$

L'auteur a fait les expériences suivantes, dans le but de soumettre cette idée à une vérification expérimentale.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide quinique. — Lorsqu'on chauffe cet acide avec 5 équivalents de perchlorure de phosphore, on n'observe aucune action à froid. Lorsqu'on chauffe doucement, le mélange se liquéfie et dégage des torrents de gaz chlorhydrique. En distillant, on obtient d'abord de l'oxychlorure de phosphore, et puis, vers 200°, un chlorure fortement réfringent. Ce dernier est du chlorure de benzoyle chloré $C^7H^4Cl^2O$. Par l'action de l'eau bouillante ou des alcalis, il se dédouble en acide chlorhydrique et acide monochlorobenzoïque $C^7H^5ClO^2$. Séparé de son sel de chaux, ce dernier acide fond à 154°. Le chlorure de benzoyle chloré prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^7H^6O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\(HO)^3\end{matrix}\right. + 5PhCl^5 = C^7H^4Cl^2O + 5PhOCl^3 + 8HCl.$$

On peut admettre qu'il se forme d'abord, dans cette réaction, le chlorure

$$C^7H^4Cl^2O\left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right.$$

qui se dédouble ensuite en 3HCl et en $C^7H^4Cl^2O$. La transformation de l'acide quinique en acide benzoïque, par l'acide iodhydrique, peut être interprétée de la même manière :

$$C^7H^6O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\(HO)^3\end{matrix}\right. + 4HI = C^7H^5IO^2\left\{\begin{matrix}H^3\\I^3\end{matrix}\right. + 4H^2O.$$

Le triiodhydrate d'acide iodobenzoïque se dédouble ensuite en 3HI et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 197. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

(2) C = 12; O = 16; H = 1.

en $C^7H^5IO^2$, qui se change en acide benzoïque sous l'influence de l'acide iodhydrique.

Action de la potasse sur l'acide quinique. — L'acide quinique a été fondu avec trois à quatre fois son poids de potasse, jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cessât. Le tout a été sursaturé avec de l'acide sulfurique faible. Cette liqueur a été agitée avec de l'éther, qui a abandonné, après l'évaporation, une masse cristalline. La substance purifiée présente tous les caractères de l'acide carbhydroquinonique

$$C^7H^6O^4,H^2O.$$

Le point de fusion a été trouvé à 195°. M. Hesse indique 201°.

La réaction qui donne naissance à l'acide carbhydroquinonique est la suivante :

$$C^7H^6O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\(HO)^3\end{matrix}\right. = C^7H^6O^4 + 2H^2O + H^2.$$

Action de l'acide azoteux sur les acides glycolamidiques,
par **M. W. HEINTZ** (1).

I. M. Strecker a avancé qu'en traitant le glycocolle par l'acide azoteux (2) il se formait probablement de l'acide glycolique; l'auteur a vérifié cette assertion par l'expérience, et a analysé le sel de chaux en y dosant la base et l'eau.

II. Lorsqu'on fait dissoudre de l'acide diglycolamidique dans l'acide azotique concentré et qu'on ajoute de l'azotite de chaux jusqu'à ce que le liquide (qui ne dégage pas de gaz) prenne une coloration verte persistante, il se forme de l'*acide nitrosodiglycolamidique* :

$$2(\underline{C}^4H^7Az\underline{O}^4) + Az^2\underline{O}^3 = 2(\underline{C}^4H^6Az^2\underline{O}^5) + H^2\underline{O}.$$

On étend d'eau, on chauffe modérément pendant quelque temps et on sature par la chaux; on évapore au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool, qui ne dissout que l'azotate de chaux. On obtient le sel de chaux pur et cristallisé en traitant le résidu par l'eau et évaporant.

Pour obtenir l'acide pur, on transforme le sel de chaux, au moyen de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, en sel ammoniacal qui, à son tour, fournit le sel de baryte avec l'hydrate de baryte. Celui-ci, enfin, est décomposé par l'acide sulfurique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 300. [Nouv. sér., t. LXII.] Juin 1866. — Voyez un précédent mémoire, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 377 (1866).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 55.

L'acide nitrosodiglycolamidique constitue de petites tables rectangulaires ou hexagonales qui paraissent être des prismes rhombiques dont les faces terminales forment un angle de 140° environ. Pour l'acide diglycolamidique, qui ressemble au précédent par la forme cristalline, ce même angle est de 109°,48'.

L'acide nitrosodiglycolamidique est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide diglycolamidique; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à une température supérieure à 100° en un liquide jaune, qui se boursouffle, émet des vapeurs, noircit et laisse du charbon. Il est coloré en jaune pâle, et sa dissolution aqueuse est également jaunâtre; il est sans odeur.

Le *nitrosodiglycolamidate de chaux* constitue des croûtes cristallines formées d'aiguilles incolores, ayant souvent l'apparence de longues tables rectangulaires. Il est peu soluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante; il est presque insoluble dans l'alcool. Le sel obtenu par l'évaporation de la solution aqueuse

$$\cancel{C}^4H^4\cancel{C}aAz^2\cancel{O}^5 + H^2\cancel{O}$$

renferme 1 molécule d'eau qu'il ne perd pas à 180°; il se décompose à 200°; cristallisé dans le vide, il renferme plus d'eau, mais se transforme à l'air, à la longue, en

$$2(\cancel{C}^4H^6\cancel{C}aAz^2\cancel{O}^6) + H^2\cancel{O};$$

cette dernière molécule d'eau est chassée vers 160°.

Le *nitrosodiglycolamidate de baryte* constitue des prismes rhombiques microscopiques d'un angle de 49° à 49°,5 agglomérés en croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau froide ou bouillante, insolubles dans l'alcool.

Un fait remarquable, c'est que le sel de baryte cristallisé dans une dissolution bouillante

$$2(\cancel{C}^4H^4\cancel{B}aAz^2\cancel{O}^5) + H^2\cancel{O}$$

retient plus avidement son eau d'hydratation que le sel cristallisé à une basse température

$$\cancel{C}^4H^4\cancel{B}aAz^2\cancel{O}^5 + 2H^2\cancel{O};$$

le premier ne la perd qu'entre 180 et 190°, le second vers 125°.

Le *nitrosodiglycolamidate d'argent* $\cancel{C}^4H^4Ag^2Az^2\cancel{O}^5$ cristallise en petits prismes rhomboïdaux obliques, incolores, souvent hémitropes, par le refroidissement d'un mélange de dissolutions bouillantes diluées de nitrosodiglycolamidate de chaux et d'azotate d'argent. Ce sel est peu

soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante; il détone faiblement par l'action de la chaleur.

L'auteur fait remarquer l'analogie qui existe entre les réactions de l'acide azoteux sur l'éthylamine et l'acide glycolamidique d'une part, et sur la diéthylamine et l'acide diglycolamidique d'autre part.

L'éthylamine, suivant M. A. W. Hofmann (1), fournit de l'azote et de l'éther azoteux. La diéthylamine, suivant M. Geuther (2), fournit dans les mêmes circonstances de la *nitrosodiéthyline*, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$2(\mathrm{C}^4\mathrm{H}^{11}\mathrm{Az}) + \mathrm{Az}^2\mathrm{O}^3 = 2(\mathrm{C}^4\mathrm{H}^{10}\mathrm{Az}^2\mathrm{O}) + \mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

L'analogie se continue pour la triéthylamine comparée à l'acide triglycolamidique; ni l'un ni l'autre de ces corps ne sont décomposés par l'acide azoteux; sur ce point l'auteur ne se trouve pas d'accord avec M. Geuther (3) qui avait cru remarquer qu'il se formait dans ce cas de la nitrosodiéthyline. (*Voir le mémoire suivant.*)

M. Heintz trouve dans ces faits la confirmation de son opinion sur la constitution des acides glycolamidiques, à savoir : que ce sont des ammoniaques dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par de l'*acéglycolyle*. Il établit aussi la loi suivante : l'acide azoteux transforme les amides en composés renfermant le radical précité et appartenant au type $\mathrm{H}^2\mathrm{O}$; il transforme les imides en combinaisons azoteuses, et il n'a pas d'action sur les nitriles. Feraient exception à cette règle : 1° les diamines, etc., qui renferment une plus grande quantité d'hydrogène en dehors du radical que les monamines; 2° les amides à radical renfermant de l'hydrogène facilement oxydable; $\mathrm{Az}^2\mathrm{O}^3$ est décomposé à l'état d'azote et d'eau, et il se forme les *azo-combinaisons* de M. Griess. L'action de l'acide azoteux peut donc permettre de distinguer les amides, les imides et les nitriles. En raison de cette nouvelle loi, l'auteur modifie la formule de l'acide hippurique, qui se comporte à l'égard de $\mathrm{Az}^2\mathrm{O}^3$ comme une amide, car il se transforme en acide benzoglycolique.

Sa constitution serait exprimée par

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^2\mathrm{H}(\mathrm{C}^7\mathrm{H}^5\mathrm{O})\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 362.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 151.

(3) *Archiv. der Pharmacie*, 2e sér., t. CXXIII, p. 200.

et non par

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\ \mathrm{C}^7\mathrm{H}^5\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

L'auteur pense que le radical *nitrosyle* remplace dans l'acide nitrosodiglycolamidique un atome d'hydrogène en dehors du radical; car s'il n'en était pas ainsi, on ne comprendrait pas pourquoi il n'y a qu'un *seul atome* d'hydrogène remplacé par AzO, et pourquoi l'acide triglycolamidique ne formerait pas aussi des *nitroso*-combinaisons. La formule de l'acide nitrosodiglycolamidique est donc :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\ \mathrm{AzO}\end{array}\right.$$

Action de l'azotite de potasse sur le chlorhydrate de triéthylamine et séparation de la diéthylamine de la triéthylamine, par **M. W. HEINTZ** (1).

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de chlorhydrates de diéthylamine et de triéthylamine avec une dissolution neutre et concentrée d'azotite de potasse, il se volatilise de la nitrosodiéthyline et une certaine quantité de triéthylamine. Pour séparer la diéthylamine de la nitrosodiéthyline, on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, on évapore et on distille avec une lessive de soude (2). On obtient la diéthylamine pure.

Le produit non volatil de la première opération, traité également par la soude, fournit la triéthylamine pure.

La présence de l'éthylamine n'a pas d'influence sur la pureté des produits, car l'azotite de potasse la transforme en éther azoteux.

M. Geuther (3) avait prétendu que la triéthylamine se décomposait en nitrosodiéthyline sous l'influence de l'azotite de potasse. L'auteur fait voir que cette observation est erronée et que la production de la nitrosodiéthyline est due à la présence de la diéthylamine, qui ne peut être séparée complétement par la distillation fractionnée.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 319. [Nouv. sér., t. LXII.] Juin 1866.

(2) Geuther : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 153.

(3) *Archiv der Pharmacie*, 2e sér., t. CXXIII, p. 200.

Sur une nouvelle classe de composés organiques dans lesquels l'hydrogène est remplacé par l'azote, par **M. P. GRIESS** (1).

— Cinquième partie. —

PRODUITS DE SUBSTITUTION CHLORÉS ET BROMÉS DE L'ANILINE ET DE LA TOLUIDINE.

On sait que ces produits de substitution ont été d'abord obtenus par M. Hofmann par la décomposition des isatines chlorées et bromées sous l'influence de la potasse. M. Mills a indiqué récemment un procédé plus commode pour la préparation de ces corps. Ce procédé consiste à convertir l'acétaniline en dérivés chlorés et bromés, et à distiller les composés ainsi obtenus avec de la potasse caustique. L'auteur a constaté que les produits de substitution de l'aniline ainsi formés sont identiques avec ceux qu'a décrits M. Hofmann. La bromaniline fond, d'après lui, à 57°, et la dibromaniline à 79°,5.

Diazoamidobromobenzol $C^{12}H^9Br^2Az^3$ (2). — Ce corps se forme aisément lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution alcoolique de bromaniline. Il cristallise en aiguilles ou en lamelles orangées, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther. Il fond à 145°.

Le *diazoamidochlorobenzol* $C^{12}H^9Cl^2Az^3$ cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 124°,5.

L'auteur a encore préparé les produits de substitution suivants du diazoamidochlorobenzol.

α-Diazoamidonitrobenzol $C^{12}H^9(AzO^2)^2Az^3 = \left\{\begin{matrix} C^6H^3(AzO^2)Az^2 \\ C^6H^4(AzO^2)(AzH^2) \end{matrix}\right.$. — On l'obtient par l'action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique de α-nitraniline. Masse jaune cristalline formée par l'agglomération de grains microscopiques. Fusible à 224°,5. Insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

β-Diazoamidonitrobenzol. — Isomère du précédent. Obtenu par l'action de l'acide azoteux sur la β-nitraniline. Il ressemble beaucoup au corps précédent, mais il cristallise facilement en prismes rougeâtres bien définis. Son point de fusion est situé à 195°,5.

Diazoamidodibromobenzol $C^{12}H^7Br^4Az^3 = \left\{\begin{matrix} C^6H^2Br^2Az^2 \\ C^6H^3Br^2(AzH^2) \end{matrix}\right\}$. — Obtenu

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. IV, p. 57. Février 1866. — Voy. le mémoire précédent, *Bulletin de la Soc. chim.*, nouv. sér., t. VI, p. 68 (1865).

(2) C = 12; O = 16; Az = 14; H = 1.

par l'action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique très-étendue de dibromaniline. Il se dépose de sa dissolution alcoolique et éthérée en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 167°,5, et par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique en grains jaunes-bruns. Cette évaporation spontanée fournit fréquemment des grains jaune-brun; quelquefois, dans des conditions non encore définies, des prismes jaunes ou rougeâtres.

Diazoamidodichlorobenzol $C^{12}H^7Cl^4Az^3 = \left\{\begin{matrix} C^6H^2Cl^2Az^2 \\ C^6H^3Cl^2(AzH^2) \end{matrix}\right\}$. — On obtient ce corps, à l'aide de la dichloraniline, par un procédé analogue à ceux indiqués précédemment. Il cristallise en aiguilles fines, légèrement colorées en jaune de soufre. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 126°,5.

Les deux derniers composés offrent la plus grande analogie avec les produits de substitution nitrogénés précédemment décrits. Ils donnent dans les mêmes circonstances les mêmes produits de décomposition. Comme eux ils forment des précipités avec l'azotate d'argent, mais leur caractère basique a complétement disparu. Ils ne forment plus de combinaisons avec le chlorure de platine. Ils possèdent plutôt le caractère d'acides que celui de bases, car ils se dissolvent aisément dans une solution alcoolique de potasse.

Diazoamidotoluol $C^{14}H^{15}Az^3 = \left\{\begin{matrix} C^7H^6Az \\ C^7H^7(AzH^2) \end{matrix}\right\}$. — Pour préparer ce corps, on dissout la toluidine (amidotoluène) dans une petite quantité d'alcool concentré, et on mêle la solution avec deux ou trois fois son volume d'éther. Dans cette liqueur on dirige alors un courant de gaz nitreux. La liqueur prend une teinte jaune. On arrête l'opération dès qu'une goutte de la solution, évaporée dans un verre de montre, laisse un résidu cristallin. On abandonne alors la liqueur à l'évaporation spontanée : elle dépose des aiguilles jaunes ou jaune rougeâtre qui constituent le diazoamidotoluol. Ce corps forme des cristaux très-brillants. Par ses propriétés il se rapproche beaucoup du diazoamidobenzol.

Diazoamidonitranisol $C^{14}H^{13}Az^5O^6 = \left\{\begin{matrix} C^7H^5(AzO^2)Az^2O \\ C^7H^6(AzO^2)(AzH^2)O \end{matrix}\right\}$. — Ce corps se précipite en petites aiguilles jaunes lorsqu'on dirige un courant d'acide nitreux dans une solution alcoolique étendue de nitranisidine (amidonitranisol) $= C^7H^6(AzO^2)(AzH^2)O$. Il forme des aiguilles microscopiques jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther. Lorsqu'ils sont secs, ces cristaux deviennent très-élec-

triques par le frottement. Chauffés, ils fondent et se décomposent avec déflagration lorsqu'on les porte à une température plus élevée.

Action du toluène chloré sur l'aniline, par **M. FLEISCHER** (1).

Lorsqu'on mêle le toluène chloré

$$\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$$

(point d'ébullition, 176°) avec de l'aniline, le mélange s'échauffe et laisse déposer des cristaux blancs. Il se forme du chlorhydrate d'aniline et une nouvelle base

$$\underset{\text{Toluène chloré.}}{\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}} + \underset{\text{Aniline.}}{2\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}} = \text{C}^6\text{H}^7\text{Az,HCl} + \underset{\text{Nouvelle base.}}{\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{Az}}.$$

Pour achever la réaction, il est nécessaire de chauffer à 160° pendant 24 heures. Après le refroidissement, on traite par l'eau, qui dissout du chlorhydrate d'aniline. L'huile qui reste se convertit, au contact de l'acide chlorhydrique, en cristaux du chlorhydrate

$$\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{Az,HCl}.$$

Celui-ci a été décomposé par la soude, et la base mise en liberté a été soumise à la distillation fractionnée. La plus grande partie a passé entre 200 et 220° sous une pression de 45 millimètres, sous la forme d'un liquide oléagineux qui s'est pris en masse à une basse température. Les cristaux purifiés par expression et par cristallisation dans l'alcool bouillant possèdent la composition

$$\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{Az} = \left.\begin{matrix}\text{C}^6\text{H}^5\\ \text{C}^7\text{H}^7\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}.$$

Ce sont des prismes à 4 pans incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, fusibles à 32°, et encore en surfusion à 12°. Sous la pression ordinaire, le point d'ébullition de la nouvelle base est situé au-dessus de 310°. Elle s'unit aux acides pour former des sels qui se décomposent en partie au contact de l'eau, ou même par la dessiccation. M. Hofmann a décrit, sous le nom de *phényl-toluylamine*, une base isomère de la précédente et dont le point de fusion est situé à 87°.

Fondue avec le sublimé corrosif, la nouvelle base donne d'abord une masse verte, soluble dans l'alcool avec une belle couleur bleue;

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 225. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

par l'action prolongée de la chaleur, cette masse prend une coloration foncée et cède ensuite à l'alcool une matière cramoisie.

L'auteur a analysé :

Le chlorhydrate	$\cancel{C}^{13}H^{13}Az,HCl$ (cristaux incolores).
L'oxalate	$2(\cancel{C}^{13}H^{13}Az)\cancel{C}^{2}H^{2}\cancel{O}^{4}$ (lamelles blanches).
Le sel de cadmium	$\cancel{C}^{13}H^{13}Az,CdCl^{2}$ (1).

En traitant la base par le chlorure de benzoyle, il a obtenu un dérivé

$$\left.\begin{array}{l}\cancel{C}^{6}H^{5}\\ \cancel{C}^{7}H^{7}\\ \cancel{C}^{7}H^{5}\cancel{O}\end{array}\right\}Az$$

cristallisable en prismes rhomboïdaux obliques.

Synthèses de la guanidine, par M. A. W. HOFMANN (2).

La guanidine, que M. Strecker a obtenue en traitant la guanine par des réactifs oxydants, appartient à une série de corps qui se rattachent au type ammoniaque trois fois condensé (3) :

$$\left.\begin{array}{l}H^{3}\\ H^{3}\\ H^{3}\end{array}\right\}Az^{3}$$
Type.

$$\left.\begin{array}{l}C^{IV}\\ H^{3}\\ H^{2}\end{array}\right\}Az^{3}$$
Carbotriamine (guanidine).

$$\left.\begin{array}{l}C^{IV}\\ (CH^{3})\\ H^{4}\end{array}\right\}Az^{2}$$
Carbométhyltriamine (méthuramine) (4).

$$\left.\begin{array}{l}C^{IV}\\ (C^{6}H^{5})\\ H^{4}\end{array}\right\}Az^{3}$$
Carbodiphényltriamine (mélaniline).

$$\left.\begin{array}{l}C^{IV}\\ (C^{6}H^{5})^{3}\\ H^{2}\end{array}\right\}Az^{3}$$
Carbotriphényltriamine (triphénylguanidine) (5).

$$\left.\begin{array}{l}H^{IV}\\ (C^{2}H^{5})^{3}\\ H^{2}\end{array}\right\}Az^{3}$$
Carbotriéthyltriamine (triéthylguanidine) (6).

L'auteur a essayé d'abord de faire la synthèse de la guanidine en faisant réagir l'ammoniaque sur le tétrachlorure de carbone d'après l'équation :

$$CCl^{4} + 3H^{3}Az = CH^{5}Az^{3},HCl + 3HCl.$$

Cet essai est demeuré sans résultat. Il a alors tenté l'action de

(1) Cd = 112.

(2) *Monatsberichte der kœnigl. Preussischen Academie der Wissenschaften*, mars 1866, et *Journal für praktische Chemie*, t. XCVIII, p. 86.

(3) C = 12; O = 16; Az = 14; H = 1.

(4) Obtenue par l'oxydation de la créatine. (Dessaignes.)

(5) Obtenue par l'action du chlorure de carbone sur l'aniline. (Hofmann.)

(6) Obtenue par l'action de l'éthylate de soude sur le cyanate ou le cyanurate d'éthyle. (Hofmann.)

l'ammoniaque sur la chloropicrine $CCl^3(AzO^2)$. Ce corps, qu'on prépare par l'action du chlorure de chaux sur l'acide picrique (1), doit se dédoubler, sous l'influence de l'ammoniaque, en guanidine, acide chlorhydrique et acide azoteux :

$$CCl^3AzO^2 + 3H^3Az = CH^5,Az^3,HCl + 2HCl + HAzO^2.$$

L'acide azoteux, en réagissant sur un excès d'ammoniaque, doit donner, à une température élevée, de l'eau et de l'azote

$$HAzO^2 + H^3Az = 2H^2O + Az^2.$$

Les choses se passent ainsi. Lorsqu'on chauffe à 100° une solution de chloropicrine dans l'alcool ammoniacal, il se forme du chlorhydrate de guanidine, il se dépose du chlorhydrate d'ammoniaque, il se dégage de l'azote, et en même temps il reste de l'azotite d'ammoniaque en dissolution. La réaction est lente et dure six à huit jours. En évaporant la liqueur et en traitant le résidu par l'alcool absolu, on dissout le chlorhydrate de guanidine qui se dépose par la concentration sous la forme de cristaux déliquescents. La quantité de guanidine qui se forme dans cette réaction ne répond pas à l'équation précédente. De plus, le dégagement d'azote occasionne souvent la rupture des tubes. L'auteur a donc cherché un autre procédé pour la synthèse de la guanidine. Il l'a trouvé en faisant réagir l'ammoniaque sur l'orthocarbonate d'éthyle de M. Basset (2).

$$\underset{\text{Orthocarbonate d'éthyle.}}{C(C^2H^5)^4O^4} + 3H^3Az + H^2O = \underset{\text{Guanidine.}}{CH^5Az^3,H^2O} + \underset{\text{Alcool.}}{4(C^2H^5,HO)}$$

L'expérience a réalisé cette prévision. L'orthocarbonate d'éthyle et l'ammoniaque ne réagissent pas l'un sur l'autre à 100°, mais à 150° la réaction est rapide. Par l'évaporation, la liqueur transparente donne une substance très-alcaline qui n'est pas volatile à 100°. C'est de la guanidine. On l'a transformée en sel de platine $2(CH^5Az^3),HCl,PtCl^2$, qui a été analysé.

(1) Pour l'obtenir en grand, on délaye 45 kilogrammes de chlorure de chaux dans l'eau froide et on place la bouillie dans un vaste alambic en grès ; celui-ci plonge dans l'eau froide et est muni d'un chapiteau et d'un serpentin ; on ajoute, en remuant, une solution aqueuse de $4^{kil},5$ d'acide picrique. Au bout de quelques instants il se déclare une réaction violente ; la plus grande partie de la chloropicrine passe dans le récipient. Pour terminer la réaction, on fait bouillir l'eau du bain-marie. La proportion de chloropicrine obtenue est de 114 p. % du poids de l'acide picrique. Ce corps bout à 112°.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 360 (1864).

Dans cette réaction, comme dans la précédente, une partie de la guanidine se convertit en acide carbonique et en ammoniaque :

$$CH^5Az^3 + 2H^2O = 2CO^2 + 3H^3Az.$$

Sur le lactose, par **M. FUDAKOWSKI** (1).

Le sucre de lait donne par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu une variété de glucose cristallisant plus facilement que le sucre de raisin, dont le pouvoir rotatoire est au début de la dissolution égal à 139°,66 (à droite) et tombe à 83°,22 (à droite) vingt-quatre heures après. Ce sucre fournit de l'acide mucique par l'oxydation avec l'acide azotique. (Pasteur.)

D'après les nouvelles expériences de M. Fudakowski, le sucre obtenu par l'action des acides sur le sucre de lait est un mélange de deux glucoses distincts.

Après l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, pendant 1 heure, le liquide, saturé par le carbonate de chaux, a été filtré et concentré jusqu'à consistance sirupeuse. L'addition d'alcool a déterminé la formation de cristaux qui, purifiés par plusieurs cristallisations, se présentent sous la forme de prismes droits. L'eau-mère, abandonnée pendant quelques semaines à elle-même, se prend en une masse cristalline qui fournit, par une nouvelle cristallisation, les tables hexagonales décrites par M. Pasteur.

Ces deux sucres, distincts par leur forme cristalline, sont fermentescibles, dévient à droite le plan de polarisation, et sont assez solubles dans l'eau. Le sucre en tables hexagonales est plus soluble dans l'alcool que le sucre prismatique; sa saveur est plus douce; il paraît fermenter plus vite. Les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces sucres les différencient encore.

On a trouvé, en effet :

Pour le sucre prismatique	$(\alpha)\ j = 92°,83$	à droite
— hexagonal	$(\alpha)\ j = 62°,83$	

Il paraît donc que le sucre de lait, comme la saccharose, se dédouble par l'ébullition avec les acides en deux espèces de sucres distincts.

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, herausgegeben von Hoppe-Seyler, 1er cahier, p. 164.

Sur le pouvoir rotatoire spécifique du sucre de raisin, par **M. HOPPE-SEYLER** (1).

En opérant sur une solution de sucre de diabète purifiée par 12 cristallisations dans l'alcool, on a trouvé les pouvoirs rotatoires spécifiques suivants.

Pour les raies de Frauenhofer (*rotation à droite*))

C	D	E	B	F
42,45	53,45	67,9	71,8	81,3 (?)

D'après cela, $(\alpha) j = 53°,5$ (à droite) comme l'avait indiqué Mitscherlich.

M. Hoppe-Seyler attribue le nombre trop élevé + 56° donné par M. Berthelot à la présence d'une petite quantité de dextrine qu'il est difficile d'éliminer lorsqu'on opère avec le glucose d'amidon.

Sur l'hespéridine et le sucre qui en dérive, par **M. F. DEHN** (2).

Le résidu aqueux de la distillation, avec de l'eau, des fleurs du *citrus decumana*, pour la préparation de l'essence de néroli, fournit un principe cristallisable, l'*hespéridine*, qui est un glucoside, car sous l'influence des acides il se dédouble en un corps cristallisable insoluble dans l'eau et en sucre.

Pour purifier ce sucre, après avoir traité l'hespéridine par l'acide sulfurique étendu, on filtre pour séparer le corps insoluble, on précipite l'acide sulfurique par du carbonate de baryte, on évapore à sec la liqueur filtrée et l'on reprend le résidu par l'alcool fort et bouillant; si la solution alcoolique n'a pas déposé de cristaux au bout de 2 jours, on y ajoute de l'alcool absolu et de l'éther, qui en sépare un corps sirupeux brun; enfin la liqueur, évaporée spontanément, abandonne le sucre en cristaux bien formés.

Le sucre d'hespéridine est assez soluble dans l'eau froide et presque en toute proportion dans l'eau bouillante; la solution aqueuse abandonne par l'évaporation un sirop incolore qui se prend peu à peu en une masse cristalline radiée. L'alcool à 70 centièmes n'en dissout que peu à froid, beaucoup plus à l'ébullition, pour l'abandonner par le refroidissement. Il est très-peu soluble dans l'alcool absolu.

Les cristaux de ce sucre craquent sous la dent; ils sont plus doux

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*. Erstes Heft, p. 163.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 103.

que le sucre de raisin; ils fondent entre 70°,5 et 76°, perdent de l'eau à 100°, se colorent en jaune à 131° et se charbonnent déjà à 150°; le sucre anhydre cristallise, par le refroidissement, en aiguilles radiées.

Ce sucre cristallisé dans l'eau ou dans l'alcool a pour formule :

$$\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6,$$

et après dessiccation $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$. Il ne paraît pas réduire par lui-même la liqueur de Fehling, seulement à la longue il se forme de l'oxydule de cuivre, par suite de l'action de la potasse sur le sucre, car lorsqu'on le traite d'abord par la potasse pendant quelque temps, il produit une réduction immédiate.

Le sucre d'hespéridine n'est pas fermentescible.

L'acide azotique ne le transforme pas en acide oxalique; avec un mélange d'acides sulfurique et azotique, il paraît donner des produits nitrés, ce que le manque de matière n'a pas permis d'approfondir.

Sa dissolution dévie le plan de polarisation à droite, et son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 8°.

Les cristaux de sucre d'hespéridine appartiennent au système monoclinique.

Ce sucre est, d'après sa composition, un isomère de la mannite, de la dulcite et de l'isodulcite, provenant du quercitrin; c'est de ce dernier qu'il se rapproche le plus par ses propriétés. (L'isodulcite fond entre 105 et 110°.)

Sur la résorcine, par **M. G. MALIN** (1).

Dans son beau travail sur l'orcine, M. de Luynes laisse indécise la question de savoir quel est le véritable homologue de l'orcine, la résorcine ou l'acide oxyphénique.

MM. Hlasiwetz et Barth se sont prononcés pour l'homologie de la résorcine et de l'orcine. Les expériences de l'auteur viennent à l'appui de cette opinion.

D'après M. Schrauf, les cristaux de résorcine paraissent appartenir au type du prisme oblique dissymétrique.

Sulfate de quinine et de résorcine. — La résorcine partage avec l'orcine et la phloroglucine la propriété de se combiner avec la quinine. En ajoutant une solution de résorcine à une solution de sulfate de quinine additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 76. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

le sulfate double sous la forme de petites aiguilles cristallines. Il renferme :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^{20}H^{24}Az^2\cancel{O}^2\\ \cancel{C}^6H^6\cancel{O}^2\end{matrix}\right\}\cancel{SO}^3 + 1\,{}^1/_2\,H^2\cancel{O}.$$

Acétyl-résorcine. — Le chlorure d'acétyle agit déjà à froid sur la résorcine et la dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il se forme un corps oléagineux qu'on purifie par distillation. C'est l'acétyl-résorcine

$$\cancel{C}^6H^4(\cancel{C}^2H^3\cancel{O})^2\cancel{O}^2.$$

Benzoyl-résorcine. — On l'a obtenue en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la résorcine. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce corps se présente sous la forme de petites lamelles blanches, brillantes, qui renferment :

$$\cancel{C}^6H^4(\cancel{C}^7H^5\cancel{O})^2\cancel{O}^2.$$

Les eaux-mères alcooliques déposent une autre combinaison plus soluble qui constitue la *monobenzoyl-résorcine*

$$\cancel{C}^6H^3(\cancel{C}^7H^5\cancel{O})\cancel{O}^2.$$

Le chlorure de succinyle réagit de même énergiquement sur la résorcine : il se forme une matière incristallisable résineuse, remarquable par son dichroïsme d'un vert très-intense.

Résorcine ammoniaque. — Lorsqu'on dirige du gaz ammoniac sec dans une solution de résorcine dans l'éther anhydre, la liqueur se trouble d'abord, puis il se sépare des gouttes oléagineuses qui se prennent bientôt en une masse cristalline. Ces cristaux sont incolores. Exposés à l'air, ils tombent en déliquescence et se colorent en vert, puis en bleu d'indigo. Il se forme un produit analogue à l'orcéine.

On voit que la combinaison de résorcine et d'ammoniaque est analogue à l'orcine-ammoniaque obtenue par M. de Luynes, et qu'elle se comporte de la même manière.

Résorcine et acide sulfurique. — On obtient une combinaison des deux corps en dissolvant à chaud la résorcine dans 4 fois son poids d'acide sulfurique. La liqueur se prend, par le refroidissement, en un magma de cristaux très-déliquescents, qu'on débarrasse d'acide sulfurique en les plaçant sur une brique poreuse dans le vide. Ce corps renferme :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^6H^6\cancel{O}^2\\ 4\cancel{S}H^2\cancel{O}^4\end{matrix}\right\}.$$

Exposée sous une cloche aux vapeurs de l'acide azotique concentré,

la résorcine se convertit peu à peu en une masse résineuse d'un rouge brun.

On le voit, par l'ensemble de ses réactions, la résorcine présente une analogie complète avec l'orcine, dont elle est le véritable homologue.

CHIMIE ANIMALE ET PHYSIOLOGIQUE.

Influence de la benzine sur la fermentation par **M. NAUNYN** (1).

La présence de la benzine empêche la fermentation du sucre, comme le prouvent les expériences suivantes :

Une solution de glucose à 1,16 p. % fut soumise à la fermentation avec de la levûre de bière, après l'addition de 20 gouttes de benzine exempte d'acide phénique; après 48 heures, la solution renfermait encore 1,11 p. % de glucose, tandis qu'après le même espace de temps la même solution, exempte de benzine, ne renfermait plus que des traces de glucose. Dans une autre expérience, on a ajouté 12 gouttes de benzine à une solution sucrée en fermentation depuis 12 heures et renfermant encore 7 p. % de glucose; 60 heures après, cette teneur était la même, tandis que, dans une expérience faite sans benzine, la levûre s'était développée abondamment et d'une manière régulière; celle-ci était, en présence de la benzine, en globules isolés et très-petits, présentant le plus souvent une apparence granulée.

Sur l'acide taurocholique, par **M. J. PARKE** (2).

On a évaporé à sec l'extrait alcoolique décoloré de la bile de chien; le résidu, repris par un peu d'alcool absolu, a été traité par l'éther; il s'est précipité du taurocholate cristallisé.

Le sel dissous dans l'eau a été précipité par l'acétate de plomb additionné d'un peu d'ammoniaque; le précipité lavé a été épuisé par l'alcool absolu bouillant; on a filtré à chaud et on a fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à saturation. Le liquide séparé du sulfure de plomb a été évaporé à un petit volume et précipité par un excès d'éther. Le précipité sirupeux se prend, au

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 122.

(2) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, publiées par M. Hoppe-Seyler 1er cahier, p. 160.

bout de quelque temps, en une masse d'aiguilles fines et soyeuses d'acide taurocholique pur. Au contact de l'air, les cristaux se changent rapidement en une masse amorphe transparente :

Pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha) j = -25^\circ$ (à gauche).

L'acide sec supporte sans se décomposer une température bien supérieure à 100°; chauffé à 100° en présence de l'eau, il se dédouble peu à peu en taurine et en acide cholique.

Faits pour servir à la connaissance de la constitution du sang, par **M. HOPPE-SEYLER** (1).

Dans quelques mémoires antérieurs l'auteur a prouvé : 1° que l'*hématoglobine* s'unit à l'oxygène, comme les globules du sang; 2° que cet oxygène peut être éliminé par le vide, l'oxyde de carbone ou des agents réducteurs sans que l'hématoglobine perde la propriété fondamentale de s'unir à l'oxygène; 3° la différence de couleur entre le sang veineux et le sang artériel dépend des propriétés optiques et de la faculté absorbante distinctes des hématoglobines oxydée et désoxydée.

Il ressort d'expériences récentes que le sang défibriné et frais peut être conservé pendant 6 heures à 38°, sans indiquer par ses caractères une perte d'oxygène. Le même sang, conservé pendant 1 ou 2 jours en été, puis agité au contact de l'oxygène, perd l'oxygène absorbé au bout de quelques heures; cette expérience peut être répétée plusieurs fois. Il se forme donc, dans le sang conservé, une substance réductrice qui ne s'y trouvait pas à l'état frais.

Le sang défibriné ou les solutions aqueuses d'*oxyhématoglobine* sont sans action sur le glucose et l'acide urique. Conformément aux expériences de MM. Estor et Saintpierre, le sang artériel perd une partie de l'oxygène absorbé dans les poumons, pendant son passage à travers le réseau artériel. Cette perte ne dépend pas de la présence de la substance fibrinogène; elle provient du contact du sang avec les parois des vaisseaux; l'influence de ces parois est d'une nature chimique et non physique. Les parois ne fournissent pas de corps réducteurs passant par diffusion dans le sang, mais l'oxygène est directement transmis aux parois et de là aux tissus. Cet effet est d'autant plus intense que le réseau artériel est plus divisé.

L'oxyhématoglobine peut bien céder son oxygène à l'acide sulfhydrique, à l'hydrogène phosphoré et autres substances toxiques, mais

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, 1er cahier, p. 151.

elle n'agit pas comme oxydant sur les principes normaux du sang (sucre, acide urique, graisses, matières albuminoïdes, etc.).

Il n'y a donc pas d'oxydation, à l'état normal, dans le sang lui-même, mais seulement dans les tissus, et l'oxyhématoglobine ne peut être considérée que comme un moyen de transport de l'oxygène.

Attribuant un rôle très-important à la cholestérine et au protagon, dont la présence a été démontrée dans le règne végétal, M. Hoppe-Seyler a cherché à doser ces deux corps dans le sang.

Le poids de cholestérine contenu dans les globules paraît assez constant et ne varie qu'entre 0gr,04 et 0,06 pour 100c.c. de sang. La cholestérine du sérum varie beaucoup et dépend en général de la proportion de matières grasses (0gr,234 à 0,019).

Le poids de protagon a varié :

Pour les globules entre 0gr,164 et 0,03 pour 100c.c. de sang.
Pour le sérum — 0 ,451 et 0,04 —

Quant à la méthode analytique suivie dans ce travail, nous renvoyons au mémoire original.

Sur les proportions d'oxygène combiné d'une manière instable avec l'hématoglobine, par **M. W. DYBKOWSKY** (1).

L'hématoglobine de M. Hoppe-Seyler représente la matière colorante inaltérée du sang; elle est susceptible de s'unir à l'oxygène comme les globules eux-mêmes. Si la proportion d'oxygène que peut fixer le poids (*a*) d'hématoglobine, contenue dans le poids (*b*) de sang, est égale à celle que renferme réellement le poids (*b*) de sang, il sera démontré que la faculté d'absorption du sang pour l'oxygène dérive uniquement de la présence de l'hématoglobine. Les expériences de l'auteur, dirigées dans cette voie et exécutées par des méthodes qui n'ont rien de neuf, semblent conduire à une réponse positive. 1gr,49 d'hématoglobine (supposée sèche) peut fixer 1c.c,76 d'oxygène. 100 grammes de sang de chien défibriné contenant 13gr,79 d'hématoglobine fixent 16c.c.,08 d'oxygène, nombre qui se rapproche beaucoup de ceux trouvés directement.

L'hématoglobine, unie à l'oxyde de carbone, dégage de l'acide carbonique par son contact prolongé avec l'oxygène.

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, p. 117.

Action de l'acide sulfhydrique sur la matière colorante du sang,
par **M. HOPPE-SEYLER** (1).

L'auteur a étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions d'oxyhématoglobine (hématoglobine unie à l'oxygène).

Dans une solution additionnée d'ammoniaque, les phénomènes se bornent à l'élimination de l'oxygène uni à la matière colorante.

Si le liquide est neutre, l'hématoglobine subit en outre une altération accusée par une raie d'absorption située dans le rouge. Le composé ainsi obtenu n'est pas susceptible d'être confondu avec l'hématine formée par l'action des acides sur l'hématoglobine. En continuant l'action de l'hydrogène sulfuré, il se dépose du soufre; le liquide filtré donne à l'évaporation une masse luisante, résineuse, hygroscopique, soluble dans l'eau, coagulable par la chaleur, l'alcool et les acides. Ce produit renferme autant de fer et 4 fois plus de soufre que l'hématoglobine. L'alcool additionné d'acide sulfurique le colore en brun en couches épaisses et en vert en couches minces; ce liquide, neutralisé par l'ammoniaque et évaporé, donne un résidu qui, épuisé par l'eau, se dissout dans l'ammoniaque avec une coloration verte.

Beaucoup de toxicologistes pensent que l'hydrogène sulfuré n'agit d'une manière délétère qu'en enlevant l'oxygène au sang ; la question n'est pas encore définitivement jugée et réclame de nouvelles expériences.

Composition du tissu osseux chez l'homme et divers animaux,
par **M.** le doct. **ZALESKY**, de Charkow (2).

M. Zalesky a fait une série d'analyses exécutées avec beaucoup de soin, dans le but de résoudre plusieurs questions relatives à la constitution du tissu osseux, questions restées douteuses par suite des contradictions que l'on constate dans les nombreux résultats publiés jusqu'à présent. Il attribue les différences que présentent les analyses faites par divers auteurs à l'élimination plus ou moins incomplète des éléments étrangers au tissu osseux proprement dit.

Pour éviter cette cause de perturbation, les os, employés frais autant que possible, sont débarrassés avec soin du périoste externe et interne, réduits en poudre fine et *épuisés* successivement par l'eau dis-

(1) *Medicinisch-chemische Untersuchungen,* publiées par M. F. Hoppe-Seyler. 1er fascicule, p. 151.

(2) *Ibid.*, p. 19.

tillée, l'alcool et l'éther, jusqu'à ce que ce liquide ne laisse plus de résidu à l'évaporation, puis séchés à 130°.

On peut tirer de ces analyses les conclusions suivantes :

1° Le rapport entre la partie organique et la partie minérale est constant pour une même espèce animale et ne varie que très-peu d'une espèce à l'autre :

	Homme.	Bœuf.	Testudo græca.	Cochon d'Inde.
Matière minérale	65,44	67,98	63,05	65,30
— organique	34,56	32,02	36,95	34,70
Moyenne de :	4 analyses.	6 analyses.	3 analyses.	2 analyses.

2° Sauf la carapace du *testudo græca*, tous les os contiennent du chlore engagé dans une combinaison insoluble dans l'eau froide (chlorure de calcium combiné au phosphate de chaux comme dans l'*apatite*).

3° Les proportions respectives de chaux, de magnésie, d'acide phosphorique, d'acide carbonique, de fluorure de calcium et de chlorure de calcium contenues dans la partie minérale, sont presque les mêmes chez l'homme et chez les animaux sur lesquels l'examen a porté. Les différences sont de l'ordre des erreurs d'observation.

100 grammes de cendres renferment :

	Homme.	Bœuf.	Testudo græca.	Cochon d'Inde.
CO^2	5,734	6,197	5,276	»
CaO	52,965	53,887	52,396	54,025
MgO	0,521	0,468	0,565	0,483
PhO^5	39,019	40,034	38,672	40,381
Cl	0,183	0,200	»	0,133
Fl	0,229	0,300	0,204	»

Ces nombres peuvent être traduits comme il suit :

	Homme.	Bœuf.	Testudo græca.	Cochon d'Inde.
$PhO^5,3MgO$	1,0392	1,0237	1,3568	1,0545
$PhO^5,3CaO$	83,8886	86,0961	85,9807	87,3791
Chaux combinée à CO^2,FlH et ClH	7,6475	7,3569	6,3188	7,0269

Il résulte, en outre, d'expériences faites sur des pigeons, les uns nourris avec des aliments riches en carbonate de chaux, les autres avec des aliments pauvres en chaux mais riches en acide phosphorique, que le rapport de la partie organique à la partie minérale et le rapport de l'acide phosphorique à la chaux n'ont pas varié.

Recherches sur les produits gélatineux,
par **M. J. DE BARY** (1).

M. Hoppe-Seyler a démontré depuis plusieurs années que les solutions de chondrine dévient à gauche le plan de polarisation.

D'après l'auteur, le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution rendue légèrement alcaline, est égal à 213°,5;

Après l'addition de son volume de soude, ce pouvoir devient = à 552°;
— de son volume d'eau, il devient = à 281°.

Bœdeker et Meissner ont prouvé que les acides concentrés et le suc gastrique dédoublent la chondrine en une espèce de glucose fermentescible et réduisant la solution cupropotassique; ce sucre dévie à gauche le plan de polarisation (α) $j = -46°,5$; son pouvoir rotatoire spécifique ne varie pas avec la température; il est incristallisable ou difficilement cristallisable.

Il fermente difficilement, et lorsque la fermentation est achevée, la rotation est diminuée de moitié et le liquide réduit encore les sels de cuivre alcalins. Ce sucre se rapproche de la mélitose, qui comme lui se dédouble, en fermentant, en un glucose non fermentescible et en alcool.

Les solutions de gélatine possèdent un pouvoir rotatoire à gauche très-marqué, qui diminue avec l'élévation de température. Ce pouvoir est = à — 123° entre 35 et 40° de température pour la raie D de Frauenhofer. L'addition d'ammoniaque caustique est sans influence; la soude caustique abaisse la rotation; les acides également, mais moins que la soude. Pendant la digestion de la gélatine, le pouvoir rotatoire commence par augmenter, puis il s'abaisse. L'auteur confirme enoutre l'isomérie admise entre le tissu qui fournit la gélatine et la gélatine elle-même.

Le liquide clair, obtenu en neutralisant par du carbonate de chaux et en filtrant le produit de la digestion artificielle du blanc d'œuf, est doué du pouvoir rotatoire. La rotation ne change pas sous l'influence de la chaleur; mais, par des précipitations partielles avec l'acétate de plomb ammoniacal, on obtient des produits distincts par leur pouvoir rotatoire spécifique et variant de — 29°,7 à — 44°,5 (à gauche).

La peptone du blanc d'œuf n'est donc pas un produit unique, mais bien un mélange.

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, p. 76.

L'albumine non coagulée donne les mêmes résultats après la digestion que l'albumine coagulée.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Préparation des alcalis caustiques purs, par **M. GRAEGER** (1).

Il est très-facile de préparer les carbonates de sodium ou de potassium exempts de soufre, mais il est difficile de les obtenir exempts de chlorures.

Lorsqu'on a affaire à un carbonate ne renfermant plus que de petites quantités de chlorure (résultat auquel on arrive aisément en préparant d'abord les bicarbonates), on met la solution en contact avec du carbonate d'argent, on chauffe et, après filtration, on traite, comme d'habitude, par la chaux pure. Comme on ne peut filtrer la solution caustique sur du papier sans lui communiquer une coloration d'un jaune foncé, M. Graeger se sert d'un filtre de carbonate de chaux qu'il dispose de la façon suivante : il met au fond d'un entonnoir en verre quelques fragments de marbre, et par-dessus, du marbre pulvérisé; puis il lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage s'écoulent parfaitement limpides; il verse alors la solution alcaline dans l'entonnoir, qu'il recouvre immédiatement d'une plaque de verre; la filtration est très-prompte et fournit un liquide complétement limpide et incolore. L'alcali caustique n'enlève au marbre aucune trace d'acide carbonique. M. Graeger fait remarquer que la coloration jaune que l'on observe généralement dans les alcalis préparés dans des vases métalliques est due presque toujours à la présence d'une petite quantité d'hydrate ferrique, qu'il enlève aisément en passant la solution, lorsqu'elle n'est pas trop concentrée, sur son filtre de marbre. Ch. L.

Sur l'écume de mer viennoise, par **M. HOLDMANN** (2).

On prépare le produit connu sous le nom d'écume de mer viennoise en mélangeant 100 parties de silicate de sodium à 35°, avec 60 parties de carbonate de magnésium et 80 parties d'écume de mer

(1) *Dingler's polytechn. Journ.*, 1866, p. 247.
(2) *Dingler's polytechn. Journ.*, p. 167 (1866).

naturelle en poudre ou d'alumine pure. Ce mélange est porphyrisé avec le plus grand soin et passé au tamis de soie ou de crin très-fin; on ajoute alors de l'eau et on soumet à l'ébullition pendant dix minutes; puis on coule la masse dans des moules disposés de façon que l'eau puisse facilement se séparer. Ch. L.

Étamage de l'acier, du fer, de la fonte, du cuivre, du plomb, du fer cuivré, laitoné, plombé, zincqué, etc.

On plonge les métaux que l'on veut étamer dans une dissolution contenant un mélange d'oxalate de potasse et de bichlorure d'étain. Pour que le dépôt d'étain ait lieu, il faut que les métaux (le zinc excepté) aient le contact d'une lame de zinc plongée dans le bain, et plus les points de contact sont multipliés, plus l'étamage est rapide; mais il est préférable que l'opération se fasse lentement, qu'elle dure 24 heures, par exemple (excepté toutefois pour le fer cuivré, qui ne doit pas rester dans le bain d'étain plus de 2 ou 3 heures, sans cela il se boursoufle et l'étain tombe par écailles).

Les métaux doivent être préalablement décapés.

L'étain est obtenu mat, il ne devient brillant que par le frottement. (*Brevet.*) Bw.

Procédé pour argenter ou cuivrer la fonte ou le fer, par **M. NICOLLE.**

M. Nicolle a eu l'idée de plonger le fer bien décapé dans un bain d'étain fondu; cet étamage à chaud facilite l'adhérence du cuivre. Le cuivrage ou l'argenture, opérés ensuite à la manière ordinaire, se conservent parfaitement, suivant l'auteur. (*Brevet.*)

Fabrication de la céruse et du salpêtre, par **M. DELAFIELD.**

L'inventeur traite l'oxyde de plomb (112 kilogrammes) par l'acide azotique du commerce (même quantité); il ajoute de l'eau bouillante en quantité suffisante pour produire une dissolution de nitrate de plomb saturée, et il ajoute à cette dissolution 70 parties de carbonate de potasse dissous dans 70 parties d'eau bouillante; il se forme du carbonate basique de plomb mêlé de carbonate de plomb neutre; M. Delafield transforme le tout en carbonate basique, en faisant passer pendant un certain temps un courant de vapeur dans la cuve contenant la céruse.

Le nitrate de potasse reste dans les eaux-mères. (*Brevet.*) Bw.

Condensation et utilisation des vapeurs nitreuses,
par **M. LAMBERT.**

Les vapeurs sont condensées en passant sur les matières suivantes, en poudre ou en dissolution :

1° Soude, potasse, chaux, magnésie; carbonates de ces diverses bases : il se forme des azotites qu'on transforme par le bichromate de potasse en azotate de potasse.

2° Chromate et bichromate de potasse : il se produit immédiatement de l'azotate de potasse.

3° Sulfate de protoxyde de fer : il se forme une sorte de mordant de rouille.

4° Urée obtenue par simple évaporation de l'urine.

Tous ces procédés sont connus. (*Brevet.*) Bw.

Application du chlore à la condensation des vapeurs nitreuses,
par **M. LARGE.**

Les opérations de la fabrication du mordant de rouille, de l'acide arsénique, etc., qui produisent des vapeurs nitreuses, doivent être faites en vases clos munis de deux tubulures, l'une pour faire arriver de l'air si cela est nécessaire, l'autre pour la sortie des gaz. Ceux-ci se rendent immédiatement dans une bonbonne à trois tubulures où ils rencontrent le chlore; à cette première bonbonne succède toute une série de bonbonnes à deux tubulures. Chacune est remplie d'eau au tiers, excepté les dernières, qui sont remplies à moitié par un lait de chaux destiné à l'absorption de l'excès de chlore.

Les vapeurs nitreuses sont transformées (non économiquement) en acide azotique, et le chlore en acide chlorhydrique; l'eau régale ainsi formée peut servir de nouveau à la préparation des mordants de rouille, de l'acide arsénique, etc. (*Brevet.*) Bw.

Emploi d'un bain d'étain dans la fabrication du gaz de l'éclairage par les hydrocarbures liquides, par **M. RIATON.**

L'inventeur rappelle que dans la fabrication du gaz de l'éclairage par les hydrocarbures liquides, il faut que ceux-ci soient portés à une très-haute température et que le gaz produit reste le moins longtemps possible exposé à cette même température.

Par le procédé ordinaire, on fait arriver l'hydrocarbure par gouttes sur une chaudière rouge; il se forme instantanément un dépôt de

charbon qui intercepte la chaleur et ne peut que vaporiser les gouttes suivantes.

Si l'on place un bain d'étain au fond de la chaudière à mesure que chaque goutte tombe sur le métal rouge, le gaz se dégage, un dépôt de charbon se forme et abaisse la température du bain; cette différence de température, continuellement répétée entre les parties supérieure et inférieure du bain, détermine un mouvement constant qui, par une disposition particulière, force le charbon à s'accumuler entre le tuyau amenant l'hydrocarbure et les parois de la chaudière; on l'enlève par un orifice latéral. Pour entraîner le gaz immédiatement, on a recours à un aspirateur. (*Brevet.*) Bw.

Nouveau procédé d'extraction du sucre, par **M. LEPLAY.**

Le jus de la betterave étant extrait, on le défèque à la manière ordinaire, en mettant un excès de chaux; on ajoute ensuite une solution de chlorure de calcium préparée en traitant le carbonate de chaux, provenant de la carbonatation des jus, par l'acide chlorhydrique sans excès, afin que le liquide ne soit pas acide. Dans le mélange obtenu on fait barboter de la vapeur, et lorsqu'un léger trouble commence à se former, on verse, en quantité déterminée à l'avance, de la soude caustique qui détermine la précipitation de la *totalité du sucre* à l'état de sucrate de chaux insoluble. Ce produit est lavé à l'eau bouillante, égoutté et carbonaté avec l'acide carbonique provenant de la préparation du chlorure de calcium. Le sucre mis en liberté est traité ensuite à la manière ordinaire.

Ce procédé n'est pas nouveau; il a, en tous cas, été appliqué au traitement de la mélasse; il n'est, à mon avis, ni bon ni économique. (*Brevet*). Bw.

Préparation de l'acide phénique pur, par **M. Hugo MULLER** (1).

On traite l'huile de goudron de houille par la soude caustique ou par un lait de chaux clair; la solution alcaline ainsi obtenue tient en dissolution, outre l'acide phénique et ses homologues, quelques autres substances devenant brunes par l'action oxydante de l'air et, de plus, selon son degré de concentration, une proportion plus ou moins forte de naphtaline.

On commence par étendre d'eau le mélange de toutes ces sub-

(1) *Hübner's Zeitschrift für Chemie*, 1865.

stances : la naphtaline et différentes autres impuretés sont ainsi séparées.

Le liquide est alors soumis pendant quelques jours à l'action de l'air dans des vases à fond plat, et fréquemment agité pour faciliter l'oxydation; il ne tarde pas à se colorer en brun foncé. On filtre, puis on établit, par un essai préalable fait sur une petite quantité du liquide, la proportion d'acide nécessaire à la saturation complète de la solution.

On ajoute au mélange total le sixième environ de cette quantité d'acide, et l'on obtient un abondant précipité, formé en majeure partie de matières résineuses brunes, qui se sont produites sous l'influence de l'air.

Une seconde addition d'acide détermine la séparation d'une huile composée principalement d'alcool cressylique, qui possède pour les alcalis une affinité moindre que l'acide phénique.

Par une dernière précipitation, on obtient l'acide phénique lui-même dans un état de pureté très-avancé, et qu'il suffit de distiller une ou deux fois pour l'obtenir cristallisé.

Comme une très-petite quantité d'eau empêche la cristallisation de cet acide, il est bon de commencer par le chauffer à une température voisine de son point d'ébullition, en y faisant passer un courant d'air sec.

Les eaux-mères de la préparation de l'acide phénique renferment encore un peu de cet acide en dissolution; on l'en sépare au moyen du sel marin, ou par distillation, mais généralement cette quantité est trop minime pour payer les frais d'extraction, et il vaut mieux y renoncer.

M. Hugo Müller a constaté qu'il existe souvent dans l'acide phénique une très-petite quantité d'une substance dont les propriétés sont très-voisines de celles de cet acide et qui lui communique une odeur extrêmement désagréable. D'après ses recherches, ce serait un composé phénique sulfuré, et l'addition d'un peu d'oxyde de plomb suffirait pour en débarrasser l'acide phénique. Ch. L.

Bleu d'aniline soluble, par **M. Max VOGEL** (1).

On produit le bleu d'aniline soluble en chauffant pendant une heure à 150° un mélange de 1 partie de bleu de Lyon et de 5 parties d'acide sulfurique à 66°.

(1) *Die Entwicklung der Anilin-Industrie*, par M. Vogel, p. 71.

Dans ces conditions, une portion du bleu de Lyon devient soluble dans l'eau. Tel est le procédé normal.

M. Max Vogel a cherché à préciser exactement les circonstances dans lesquelles il est convenable d'opérer pour arriver à une dissolution complète du bleu ; en modifiant soit la température, soit les proportions du mélange, soit la durée de l'opération, il est arrivé à des résultats intéressants dont voici le résumé :

Avec les proportions ci-dessus mentionnées, et à la température de 150°, la durée de l'opération ne doit pas dépasser une heure.

Si la température n'atteint que 120°, le rendement en bleu soluble est presque nul. Si elle atteint 130°, le rendement en bleu soluble est double de celui que l'on obtient dans les conditions normales, et il ne varie pas alors, même que la température de 130° est maintenue pendant plusieurs heures ; cette même augmentation de rendement peut être obtenue si l'on porte la température du mélange à 150° et qu'on laisse alors immédiatement tomber le feu.

On arrive à des rendements beaucoup plus avantageux en augmentant la proportion ou la concentration de l'acide sulfurique.

Le meilleur résultat a été obtenu en chauffant pendant six heures environ, à 130°, un mélange de 1 partie bleu de Lyon et de 8 parties acide sulfurique fumant.

En opérant de cette manière, on transforme la totalité du bleu de Lyon en bleu soluble dans l'eau. Ch. L.

Fabrication de diverses couleurs et revivification de l'acide arsénique avec les résidus provenant de la préparation des couleurs d'aniline, par **M. SOPP**.

100 kilogrammes de résidu sont traités par l'acide chlorhydrique en quantité très-variable (70 à 80 kilogrammes) ; la partie insoluble est lavée à l'eau bouillante et traitée par l'acide nitrique, qui laisse un véritable noir d'aniline non dissous, et donne, par le refroidissement des cristaux, une matière colorante jaune qu'on aurait pu obtenir en pâte en refroidissant l'acide nitrique par une addition d'eau.

La solution chlorhydrique, saturée par le carbonate de soude, forme un dépôt d'un vert foncé en même temps que la liqueur claire contient un mélange d'arsénite et d'arséniate de soude. Ce liquide est additionné de chaux, et le précipité est repris par l'acide sulfurique mélangé d'un peu d'acide nitrique pour suroxyder l'acide arsénieux mis en liberté, de sorte que tout l'acide arsénique contenu dans le résidu est revivifié.

Quant au dépôt vert foncé, lavé de nouveau à l'eau bouillante, il donne un peu de fuchsine cristallisable; si on le traite ensuite par de l'eau ammoniacale contenant un peu de savon, il donne une couleur *ponceau* magnifique; si, au contraire, on le dissout de nouveau dans l'acide chlorhydrique, on a une couleur d'un bleu-violet qui n'est pas belle, mais qui est solide, et le tissu teint avec cette couleur, étant repris par une solution faible de permanganate de potasse, prend une teinte dite *marron*. (*Brevet.*) Bw.

Revivification de l'acide arsénique employé dans la fabrication de la fuchsine, par **MM. TABOURIN** et **LEMAIRE**.

Dans le traitement de l'aniline par l'acide arsénique, il y a un résidu solide formé surtout de résine et des eaux arsenicales qu'on divise en eaux concentrées, eaux moyennes et eaux faibles.

Les eaux concentrées et moyennement concentrées sont solidifiées par la chaux vive, et la matière qui en résulte est pulvérisée et calcinée avec du charbon; l'arsenic réduit se volatilise et brûle dans les fours incandescents; l'acide arsénieux formé est recueilli et transformé en acide arsénique par l'eau régale.

Le résidu solide est seulement brûlé, les résines qu'il contient servant de charbon.

Les eaux faibles sont traitées par un lait de chaux mélangé de chlorure de manganèse; ce dernier sel a pour objet de réduire l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux; il se produit un précipité d'arsénite de chaux qui, séché et calciné, donne aussi de l'acide arsénieux. (*Brevet.*) Bw.

Extraction de l'acide arsénieux des résidus provenant de la préparation du rouge d'aniline, par **MM. RANDU et Cᵉ**.

Les résidus sont simplement calcinés dans un fourneau à parois de coke, communiquant avec des chambres spéciales où vient se condenser l'acide arsénieux; on le recueille et on le sublime dans des cornues en fonte.

Si l'on veut avoir de l'arsenic métallique, on ajoute aux résidus une certaine quantité de poudre de charbon; l'arsenic est réduit et volatilisé.

On peut le transformer en acide arsénieux par des moyens connus. (*Brevet.*) Bw.

Préparation d'un bleu noir, par **MM. MIGEVENT** et **ÉCARNOT**.

A une solution de 20 kilogrammes de prussiate de potasse on ajoute une solution de 20 kilogrammes de sulfate de fer, on agite bien et on laisse déposer 12 heures; on verse alors 32 litres de chlorure de chaux liquide à 10° et on agite pendant 10 minutes; on laisse déposer pendant 24 heures, on décante le liquide et on lave le bleu formé; huit lavages consécutifs sont nécessaires en laissant entre chacun d'eux un intervalle de 24 heures pour le dépôt du bleu, qui au bout de ce temps est égoutté et séché. Ce bleu sert avec avantage, disent les inventeurs, à la confection des cuirs vernis, des toiles vernies, etc.

Ce procédé est parfaitement connu; mais si le bleu fort lourd qu'il donne remplit le but, l'application de ce bleu spécial peut avoir son intérêt. Bw.

CHIMIE PHARMACEUTIQUE.

Sur les eaux distillées de fleurs ou de feuilles d'oranger
par **M. GOBLEY** (1).

On a proposé l'emploi d'un mélange de 20 parties d'acide azotique, 10 d'acide sulfurique et 30 d'eau, comme réactif de l'eau de *fleurs* d'oranger : celle-ci prend une couleur rosée sous l'action du réactif, tandis que l'eau de *feuilles* d'oranger ne se colore pas. Ce caractère, qui s'applique au produit précieux et non au produit destiné à opérer la falsification, ne peut pas servir à déceler la fraude. Bien plus, il a été démontré que l'eau de fleurs d'oranger ancienne, présentant encore un parfum très-suave, avait déjà perdu la propriété de manifester cette réaction que l'on avait cru être caractéristique. Il suit de là que l'odeur et la saveur sont les meilleurs moyens d'apprécier la valeur de l'eau de fleurs d'oranger.

La propriété de se colorer que possède l'eau récente de fleurs d'oranger ne tient pas au parfum, mais à quelque substance volatile ou entraînable par l'eau qui accompagne l'essence.

Il serait facile de fixer l'opinion à cet égard. Bw.

(1) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 249.

Sur l'herbe bleue (sericographis mohitli), par M. THOMAS (1).

Lorsqu'on fait macérer dans l'eau ordinaire les feuilles fraîches de *mohitli*, on obtient, au bout de quelques heures, un liquide d'un beau bleu violet dont les Indiens se servent comme spécifique contre la dyssenterie.

La matière colorante que renferme ce liquide peut être purifiée par la filtration; elle est, comme le tournesol, colorée en rouge par les acides, ramenée au bleu par les alcalis. Les feuilles fraîches ne renferment pas le principe coloré; celui-ci se développe au contact de l'oxygène.

L'auteur appelle provisoirement *mohitline* la matière colorable, acide *mohitlique* la matière colorée.

La mohitline existe dans toutes les parties de la plante, excepté dans les fleurs; les feuilles en contiennent une proportion considérable.

Conservation du protoiodure et du sulfate de fer, par M. Carlo PARVESI (2).

L'auteur se sert de la gomme arabique comme agent conservateur.

Il prend parties égales de sulfate de fer et de gomme arabique pulvérisées, et de l'eau distillée en quantité suffisante; il évapore au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait et verse la masse encore chaude sur des assiettes en porcelaine. La dessiccation s'achève à 30° centigrades dans une étuve. On conserve ensuite dans des flacons bien bouchés.

L'opération est la même pour le protoiodure de fer, et le produit que l'on obtient a la couleur de l'or vert.

(1) *Journal de Pharmacie*, 4e série, t. III, p. 283.

(2) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 49.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action du magnésium sur les sels métalliques en dissolution neutre,

par M. A. COMMAILLE (1).
Pharmacien aide-major à l'hôpital militaire de Marseille.

Il y a quelque temps, j'assistais M. P. A. Favre dans quelques recherches ayant pour but de déterminer la quantité de chaleur produite quand on substitue un métal à un autre métal dans une solution saline neutre.

En plongeant du magnésium dans une dissolution de sulfate de cuivre, nous vîmes que non-seulement il y avait substitution du magnésium au cuivre, mais encore un dégagement de gaz qui venait compliquer la réaction.

Il nous parut intéressant de rechercher à quoi était dû ce phénomène insolite, qui, à notre connaissance, n'a lieu avec aucun des métaux qui ne décomposent pas l'eau pure à la température ordinaire (2); or, le magnésium ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, tandis qu'ici le dégagement était très-vif.

Je m'occupais de ces recherches, lorsque parut, dans le *Journal de Pharmacie*, 4e série, t. III, p. 413 (1866), le travail remarquable de M. Roussin, où cet habile chimiste traite précisément de l'action du magnésium sur les solutions métalliques (3).

Mais comme nous nous étions placés à des points de vue entièrement différents, je crus devoir poursuivre une étude qui, du reste, est venue confirmer en tous points les faits avancés par M. Roussin.

M. Roussin, en effet, cherchant dans un but toxicologique à réaliser la précipitation des métaux, ou la production des arséniure ou antimoniure d'hydrogène, opère constamment dans des liqueurs acides; je n'ai agi qu'avec des solutions aussi neutres que possible.

(1) Mémoire adressé par l'auteur à la Société. Un extrait de ce mémoire a été inséré aux *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 556 (1866).

(2) Si ce n'est le zinc, qui la décompose en présence des sels de chrome, d'après Lœwel. (Voir plus loin, p. 258.)

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 93 (1866).

Et, pour en donner de suite un exemple, je dirai que le sulfate de cuivre était, avant d'être dissous, desséché au point d'amener un commencement de décomposition.

Au reste, la production simultanée de l'hydrogène à l'état de gaz et du métal provenant de la solution réagissante, restait un fait inexpliqué.

Ceci dit, j'aborde succintement l'exposé des expériences.

En examinant la classification de M. Frémy on voit que le *magnésium* forme une famille à part, la 8e (la 6e et la 7e comprenant les métaux alcalins et alcalino-terreux).

Le magnésium ne précipite aucun des métaux de la 9e famille : aluminium, glucinium, zirconium (M. Roussin a démontré qu'il en était de même pour l'aluminium), et très-probablement aucun de ceux de la 10e famille : thorium, yttrium, cérium, etc.

Avec les métaux de la 11e famille : fer, chrome, manganèse, cobalt, nickel, la réaction est très-nette.

Avec le *sulfate de protoxyde de fer*, l'hydrogène qui se dégage est pur et il se forme un dépôt de protoxyde de fer hydraté, blanc, devenant ocracé à l'air. On a :

$$FeO,SO^3 + Mg + HO = FeO + MgO,SO^3 + H.$$

L'eau a été décomposée, son oxygène a oxydé le magnésium et la magnésie s'est substituée au protoxyde de fer. (Lorsque la solution est légèrement acidulée, il se dépose d'abord du fer métallique qui ne tarde pas à disparaître.)

Avec une dissolution de *sesquichlorure de chrome mélangé de protochlorure*, il y a dégagement d'hydrogène avec précipitation d'hydrate de sesquioxyde de chrome vert, gélatineux, mêlé d'un autre produit cohérent, vert grisâtre. Cette différence d'aspect tient sans doute à deux degrés d'hydratation de l'oxyde. L'hydrate vert contient 5 équivalents d'eau et l'hydrate grisâtre 7 équivalents, selon M. Lefort.

La liqueur est complétement décolorée.

On sait, d'après les recherches de M. Lœwel, que le zinc a une action analogue sur les sels chromiques; mais la réaction exige plusieurs mois. Il se dégage de l'hydrogène, et le précipité paraît être un oxychlorure hydraté.

Avec le magnésium et une dissolution de *protosulfate de manganèse*, on obtient, comme avec le sel ferreux, un dégagement d'hydrogène et un dépôt blanc d'hydrate manganeux; mais la réaction est très-faible.

Avec le *sulfate de cobalt* neutre, la réaction est à peine sensible.

Après plusieurs jours le fil de magnésium est recouvert d'une croûte d'un vert sombre. Ce dépôt se dissout à la longue dans l'ammoniaque en donnant une liqueur violette; il a l'apparence de l'hydrate d'oxyde intermédiaire Co^3O^4.

Avec le *sulfate de nickel*, la réaction est aussi lente qu'avec le sel de cobalt, et le magnésium se recouvre d'un précipité d'un vert magnifique de protoxyde de nickel hydraté donnant avec l'ammoniaque une solution bleuâtre.

L'*uranium* fait partie de la 12e famille. J'ai opéré avec l'oxalate uranique, qui, quoique très-peu soluble dans l'eau, a néanmoins donné une liqueur d'un jaune pur, à la température du laboratoire, qui était de 28°. Dès qu'on plonge le magnésium dans cette dissolution, la réaction devient manifeste et peu à peu il se produit un dépôt d'une belle couleur d'or, qui est l'hydrate U^2O^3,HO.

Comme avec les métaux précédemment étudiés, il y a simplement substitution de la magnésie à l'oxyde d'uranyle $(U^2O^2)O$. L'eau a été décomposée et l'hydrogène s'est dégagé.

Dans la 13e famille, on trouve le *zinc* et le *cadmium*. Avec le *sulfate de zinc*, la réaction est très-vive, il se dépose du zinc métallique mêlé à deux précipités blancs : l'un, gélatineux, est de l'hydrate de protoxyde de zinc, soluble dans la potasse; l'autre, qui est adhérent au magnésium, est un sous-sulfate de zinc, ainsi que l'analyse l'a démontré.

En substituant le *chlorure de cadmium* au sulfate de zinc, la réaction est encore très-énergique. Le cadmium métallique se précipite, mêlé d'une certaine quantité d'oxychlorure du même métal. La présence du chlore est manifeste dans ce précipité.

La 14e et la 15e famille contiennent des métaux rares que je n'ai pas expérimentés.

Le *bismuth*, qui se trouve dans la 16e famille, ne donne que des sels acides, solubles; aussi le nitrate acide au contact du magnésium donne un dépôt uniquement formé de bismuth métallique avec un dégagement très-vif d'hydrogène. C'est un cas en dehors de ceux que j'étudie en ce moment. On peut représenter la réaction par l'équation :

$$Bi^2O^3,3AzO^5 + 4Mg + HO = 2Bi + 3(MgO,AzO^5) + MgO + H.$$

La magnésie est dissoute par AzO^5 en excès.

Avec le *protochlorure d'étain*, préalablement fondu, et dont le métal appartient à la même famille, on obtient (avec la solution, devenue acide, et dont on a séparé par le filtre le composé insoluble $SnO,SnCl$)

un dépôt spongieux d'étain. La liqueur devient laiteuse par l'acide stannique qui ne se précipite que lentement. Le dégagement d'hydrogène s'opère aussi lentement et la quantité qu'on en recueille n'est jamais bien considérable. La réaction qui donne naissance à ce gaz peut se représenter par l'équation suivante :

$$(SnCl)^n + Mg^n + 2HO = (MgCl)^n + SnO^2 + Sn^{n-1} + 2H.$$

Le *chlorure de plomb* bien neutre, quoique peu soluble dans l'eau, donne lieu, néanmoins, au contact du magnésium, à une réaction énergique. Il se dépose du plomb métallique, mêlé d'un dépôt très-abondant d'oxychlorure blanc, ainsi que le démontre l'analyse.

Le magnésium réagit vivement sur les sels de *cuivre* et de *mercure* (17e famille) et donne des produits complexes.

1° Le *sulfate de cuivre* cristallisé a été desséché, puis redissous dans l'eau. Au contact du magnésium, l'hydrogène se dégage pur et en abondance. Le dépôt est formé de *cuivre métallique*, d'*hydrate de protoxyde de cuivre* et d'un *sous-sulfate vert* adhérent au magnésium (1). Il est facile de s'assurer de la nature de ces trois corps, et la réaction qui leur donne naissance peut être représentée par :

$$6(CuO,SO^3) + 5Mg + 3HO = 5(MgO,SO^3) + (CuO)^3,SO^3 + Cu^2O + Cu + H.$$

2° En remplaçant le sulfate par le *bichlorure de cuivre*, il s'est formé d'abord un abondant dépôt de protochlorure (Cu^2Cl), puis un précipité vert, en écailles, qui fut séparé mécaniquement du protochlorure.

0gr,128 de ce produit, bien lavés, attaqués par l'acide nitrique, ont donné 0gr,086 de chlorure d'argent, soit chlore 16,61 p. %.

Le vert de Brunswick, $CuCl,3CuO + 4HO$, exige 15,98 de chlore. Il est facile d'expliquer cette différence par une petite quantité de protochlorure qui n'a pu être enlevée.

La production de cet oxychlorure vert peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$6CuCl + 4Mg + 3HO = 4MgCl + (CuCl,3CuO) + Cu^2Cl + 3H.$$

Il ne se dépose pas de cuivre métallique.

La liqueur de cuivre, dont on a séparé l'oxychlorure et le protochlorure, mise en présence d'une nouvelle quantité de magnésium, donne de nouveau de l'oxychlorure, mais mêlé cette fois de protoxyde hydraté jaune. En effet, ce précipité, ayant été dissous dans l'ammoniaque, le nitrate d'argent y a déterminé un abondant dépôt d'argent métallique.

(1) Sous-sel vert de Smith $(CuO)^3,SO^3$.

En outre, la liqueur était devenue louche par l'hydrate de magnésie, qui ne se précipite que lentement.

3° En plongeant une lame de magnésium dans une solution d'*acétate de cuivre cristallisé*, l'hydrogène se dégage de suite, avec dépôt de cuivre métallique et de protoxyde hydraté jaune. Peu à peu il se produit un sous-acétate d'un vert clair, adhérent au magnésium.

Le magnésium, introduit dans une solution de *bichlorure de mercure*, donne lieu à une réaction extrêmement vive; il se produit une petite quantité de calomel et une abondante poudre rouge-brun. Ce dépôt recueilli, lavé et traité à froid par l'acide nitrique faible, laisse un résidu insoluble de calomel. La solution nitrique de ce dépôt précipite en noir par l'ammoniaque et en rouge par l'iodure de potassium; elle contient donc un sel de protoxyde de mercure et un sel de bioxyde.

Le précipité brun, traité par l'acide sulfurique étendu, se dédouble en calomel et en oxyde qui se dissout dans l'acide.

Enfin, le même précipité, chauffé dans un tube bouché, se sublime avec production de calomel et de mercure métallique.

La production du calomel et de l'oxyde mercurique peut s'expliquer de la manière suivante :

$$3HgCl + 2Mg + HO = 2MgCl + Hg^2Cl + HgO + H.$$

Le magnésium, en réagissant sur les solutions des métaux nobles, *or* et *platine*, revivifie le métal; il se produit de la magnésie et il se dégage de l'hydrogène.

Avec le *bichlorure de platine*, on obtient du noir de platine, et non le composé PtO,PtCl, qui est noir également :

$$PtCl^2 + 3Mg + HO = 2MgCl + MgO + Pt + H.$$

Avec le *chlorure d'or*, le métal se précipite avec sa couleur jaune.

Maintenant, comment se fait-il qu'il n'y ait pas simplement substitution du magnésium au métal, sans décomposition de l'eau, ainsi que cela a lieu lorsqu'on plonge une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre, par exemple?

$$CuO,SO^3 + Fe = FeO,SO^3 + Cu.$$

Cette différence d'action est sans doute due au grand pouvoir électromoteur du magnésium. M. Bultinck (1) d'abord, M. Roussin (2) en-

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 585 (1865).

(2) *Journal de Pharmacie*, mémoire déjà cité.

suite ont démontré que ce métal, employé comme élément de pile, agissait avec une grande énergie et décomposait l'eau mieux qu'aucun autre métal.

La première réaction donne lieu au dépôt d'une mince couche de métal sur le magnésium. Puis le couple ainsi formé devient immédiatement apte à décomposer l'eau. L'oxygène naissant oxyde une partie du magnésium qui se précipite à l'état d'hydrate ou qui forme un sel; puis les deux effets deviennent concomitants : il y a réduction du métal et décomposition de l'eau.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. P. A. Favre, à Marseille, et sur son invitation.

Action du nitrate d'argent et du protonitrate de mercure sur le bichlorure de platine, par **M. A. COMMAILLE** (1).

On lit à la page 766 du tome III du *Traité de chimie de M. Dumas* (1831) : « Si l'on ajoute du nitrate d'argent à une dissolution de bichlorure de platine, le platine se précipite entièrement et l'on a un mélange de chlorure d'argent et de chlorure de platine. Si on traite ce précipité par l'acide hydrochlorique, on dissout tout le chlorure de platine. Le protonitrate de mercure produit le même effet. »

M. Cahours, dans son *Traité de chimie* (tome II [1860], p. 536), attribue au nitrate d'argent, versé dans une dissolution de bichlorure de platine, une action bien différente : « L'azotate de bioxyde de platine se prépare, dit-il, soit en traitant directement le bioxyde de platine par l'acide azotique, *soit en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de bichlorure de platine;* il se forme du chlorure d'argent et de l'azotate de bioxyde de platine, qui reste en dissolution. La liqueur est colorée en brun foncé. »

En présence d'opinions aussi différentes, il m'a paru intéressant de reprendre la question de l'action des nitrates d'argent et de mercure sur le chlorure platinique.

§ 1. — *Action du nitrate d'argent sur le bichlorure de platine.*

Quand on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de bichlorure de platine, il se produit un abondant précipité jaune et la liqueur se décolore entièrement, surtout par l'application de la chaleur.

(1) Mémoire adressé par l'auteur à la Société; un extrait de ce Mémoire a été inséré. *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 553 (1866).

Le précipité, bien lavé, est d'une belle nuance jaune particulière, ne noircissant pas à la lumière, même directe, du soleil, mais devenant grisâtre par une exposition de longue durée à la lumière diffuse.

Ce composé, séché d'abord au-dessus de l'acide sulfurique concentré, puis à 120°, a été analysé.

Le chlore a été dosé en maintenant le produit dans la potasse pure en fusion, reprenant par l'eau, acidulant par l'acide nitrique et précipitant par le nitrate d'argent.

On a obtenu le poids de l'argent et celui du platine, en attaquant par l'acide sulfurique, avec les précautions recommandées par H. Rose.

$0^{gr},2730$ ont donné $AgCl = 0,266$, soit $Cl = 0,06572 = 24,05$ p. $^0/_0$.

$0^{gr},870$ — $Pt = 0,421 = 48,39$ p. $^0/_0$, et $AgCl = 0,3087$, soit $Ag = 0,2325 = 26,66$ $^0/_0$.

Le précipité jaune contient donc 1 équivalent de chlorure d'argent et 2 équivalents de protochlorure de platine. $AgCl + 2PtCl$.

On a, en effet :

		Théorie.	Expérience.
Pt^2	2464	47,91	48,39
Ag	1350	26,05	26,66
Cl^3	1329	26,04	24,05
	5143	100,00	99,10

Mais y a-t-il combinaison entre les deux chlorures? Je ne le pense pas, l'ammoniaque enlevant peu à peu tout le chlorure d'argent, tandis que l'acide chlorhydrique, ainsi que l'indique M. Dumas, transforme partiellement le protochlorure de platine en bichlorure avec un résidu de platine métallique.

Si l'on traite, à la température de l'ébullition, le mélange des deux chlorures par de l'alcool fortement ammoniacal, on obtient un dépôt de noir de platine.

Ce qui précède démontre que l'action du nitrate d'argent sur le bichlorure de platine est bien celle qui a été indiquée par M. Dumas et qu'il ne se produit pas de nitrate de platine.

§ 2. — *Action du protonitrate de mercure sur le bichlorure de platine.*

Quand on verse une solution de protonitrate de mercure, bien exempte d'autres sels mercuriels, dans une solution de chlorure platinique, il se produit de suite un précipité d'un jaune clair, qui passe rapidement au brun marron. Mais si on opère avec ménagement, en versant peu à peu le protonitrate et en ayant soin de séparer à chaque affusion le précipité produit, on voit que les derniers dépôts mettent

un temps de plus en plus long à brunir, jusqu'à ce qu'enfin le produit reste à peu près jaune.

Si, au lieu d'opérer à froid, on opère à chaud, le précipité est du platine métallique.

Le précipité jaune ou marron, une fois lavé, ne retient que des traces d'acide nitrique. Par des lavages prolongés, il acquiert la propriété de passer à travers les filtres.

L'ammoniaque noircit rapidement ces composés; la potasse caustique agit de même, mais avec plus d'énergie. Traités par l'acide chlorhydrique bouillant, ils donnent du noir de platine. Ces composés se dissolvent entièrement, mais à la longue, dans l'acide nitrique bouillant. Soumis à l'action de la chaleur dans un tube bouché, ils fournissent un sublimé blanc et il reste du platine métallique.

Le produit sublimé, blanc et rougeâtre par places, est formé de calomel, mêlé d'un peu d'oxyde de mercure et de sublimé corrosif, qu'on peut enlever par l'éther. En opérant méthodiquement cette séparation, on voit qu'elle donne en centièmes, pour la première portion du précipité obtenu par l'affusion du nitrate mercureux dans le chlorure platinique :

Eau	3,28	par dessiccation à + 110°		
Platine	19,34			
Produit volatil	75,84	qui se dédouble en	Calomel et oxyde de merc.	62,57
			Bichlorure de mercure	8,41
			Eau	4,86
	98,46			75,84

La perte 1,54 doit être en partie attribuée à un dégagement partiel d'oxygène.

Le bichlorure de mercure est le résultat très-probable d'une réaction nouvelle due à la chaleur, le chlore provenant de la décomposition du protochlorure ou d'un oxychlorure de platine.

Les précipités, obtenus par l'action du protonitrate de mercure sur le bichlorure de platine, ont été analysés de la manière suivante :

Le *platine* a été dosé en calcinant au rouge et pesant le résidu;

Le *mercure* et le *chlore* ont été dégagés par voie sèche dans l'appareil, bien connu, dû à M. Millon.

Le chlore fixé par la chaux a été dosé à l'état de chlorure d'argent.

Une première préparation fut fractionnée en cinq précipités, recueillis successivement, jusqu'à épuisement du platine.

Dans une seconde opération, on a versé assez de nitrate mercureux pour précipiter de suite la totalité du platine.

Enfin, dans une dernière préparation, le sel de platine a été versé dans le sel de mercure maintenu en excès.

Analyse des produits partiels. — 1re portion précipitée :

1gr,034 ont donné :	Pt	0,200	soit	19,34 p. %
	Hg	0,570	—	55,11 —
	Cl	0,11385	—	9,97 —
		0,12385		84,42

2e portion précipitée :

0gr,490 ont donné :	Pt	0,061	soit	12,65 p. %
	Hg	0,297	—	60,61 —
	Cl	0,04946	—	10,04 —
		0,40746		83,30

5e portion précipitée :

0gr,976 ont donné :	Pt	0,102	soit	10,45 p. %
	Hg	0,677	—	69,36 —
	Cl	0,09647	—	9,93 —
		0,87547		89,74

Analyse du produit obtenu en versant un excès de sel de mercure dans le sel de platine.

0gr,700 ont donné :	Pt	0,104	soit	14,85 p. %
	Hg	0,457	—	65,28 —
	Cl	0,07889	—	11,27 —
		0,63989		91,30

Analyse du produit obtenu en versant le bichlorure de platine dans un excès de protonitrate de mercure.

0gr,769 ont donné :	Pt	0,116	soit	15,08 p. %
	Hg	0,495	—	64,25 —
	Cl	0,09002	—	11,70 —
		0,70102		91,03

Résumé des analyses précédentes :

	1re Préparation.			2e Préparation	3e Préparation
	1re Portion.	2e Portion.	5e Portion.	Hg^2O,AzO^5, dans $PtCl^2$.	$PtCl^2$, dans Hg^2O,AzO^5.
Hg	52.70 } 72.04	60.61 } 73.26	69.36 } 79.81	65.28 } 80.13	64.25 } 79.33
Pt	19.34	12.65	10.45	14.85	15.08
Cl	8.30	10.04	9.93	11.27	11.70
	80.34	83.30	89.74	91.40	91.03

Tous ces produits dégagent de l'eau après avoir été desséchés à + 115°.

Il résulte de ce qui précède :

1° Que dans les produits fractionnés la quantité de mercure va en augmentant tandis que celle de platine va en diminuant, le poids du chlore ne changeant pas dans le même rapport;

2° Que dans le produit total les nombres sont presque identiques, quel que soit le sel versé dans l'autre;

3° Que tous ces produits renferment de l'eau qui ne se dégage pas à + 115°;

4° Que tous ces produits contiennent soit un oxyde à l'état de liberté (ce qui ne s'expliquerait guère en présence de l'acide nitrique), soit un oxychlorure ;

5° Ici encore, comme avec le nitrate d'argent, on n'obtient pas sensiblement de nitrate de platine.

En ne considérant que les expériences où la précipitation du platine a été complète, on trouve que la formule brute qui répondrait le mieux aux nombres fournis par l'analyse, est :

$$PtCl + Hg^2Cl + 2HgO + 5HO.$$

On a, en effet ;

		Théorie.	I.	II.
Pt	1232	15,67	14,85	15,03
4Hg	5000	63,68	65,28	64,25
2Cl	886	11,27	11,27	11,70
O^2	200	2,54	»	»
3HO	337	4,29	»	4,86
2Aq	225	2,86	»	2,51
	7860			

Le protochlorure de mercure et l'oxyde mercurique constitueraient-ils un oxychlorure :

$$[2HgO,Hg^2Cl,3HO] + 2Aq?$$

Parmi les nombreux oxychlorures de mercure connus, il n'y en a cependant pas où entre le calomel.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. P. A. Favre, à la Faculté des Sciences de Marseille.

Action de l'étincelle d'induction sur quelques hydrocarbures gazeux ou en vapeur, par M. F. de WILDE (1).

La chimie ne possède qu'un nombre très-restreint de faits concernant l'action de l'étincelle d'induction sur les substances organiques.

Bien que les expériences que nous nous permettons de signaler à l'attention des chimistes soient très incomplètes, nous croyons néanmoins que la nouveauté des faits constatés excusera cette publication prématurée que nos occupations ne nous permettent pas de continuer.

Action de l'étincelle d'induction sur le gaz acétylène. — Le gaz sec est introduit dans un petit eudiomètre muni de deux fils de platine espacés de 4 millimètres environ. Un écartement plus considérable empêcherait le passage de l'étincelle lorsqu'on ne dispose pas d'une bobine puissante, car le gaz oppose une résistance au passage de l'électricité. Au moment du passage de l'étincelle il se forme entre les deux fils une touffe très-légère de charbon et la bobine cesse de fonctionner. En agitant vivement l'eudiomètre de manière à mettre le mercure en contact avec les fils, on enlève cette touffe et les nouvelles étincelles qui jaillissent reproduisent le même phénomène. On agite l'eudiomètre autant de fois que cela est nécessaire pour la continuation de l'expérience. Si l'on opère sur une dizaine de centimètres cubes de gaz, quinze à vingt agitations suffisent pour assurer la marche de l'expérience, qui dès lors se continue sans encombre. Au bout de dix à quinze heures, on constate par le réactif cuivreux la décomposition totale de l'acétylène. Le gaz restant, soumis à l'analyse eudiométrique, se trouve être de l'hydrogène. L'acétylène devrait donner son volume d'hydrogène, mais il y a toujours une diminution d'un cinquième environ, que je crois pouvoir attribuer à une absorption d'hydrogène par le carbone déposé ou peut-être à la formation d'une trace d'hydrocarbures condensés. Il résulte donc de cette expérience que l'acétylène se décompose en ses éléments sous l'influence de l'étincelle d'induction.

Action sur l'éthylène. — Ce gaz est également décomposé en ses éléments; mais l'expérience est loin d'être aussi frappante que la précédente; les touffes charbonneuses se forment beaucoup plus lentement, et il faut un temps beaucoup plus long pour compléter la décomposition. Au reste, la décomposition se fait en deux phases; l'éthylène se

(1) Note adressée par l'auteur, professeur à l'Institut de Gembloux (Belgique) et membre de la Société. (*Secrétaire.*)

dédouble d'abord en acétylène et en hydrogène. Au bout d'une dizaine de minutes le réactif cuivreux décèle la présence de quantités notables d'acétylène. Il reste environ deux volumes d'hydrogène à la fin de l'expérience.

Action de l'étincelle sur quelques vapeurs organiques. — L'expérience se fait dans la chambre barométrique traversée par deux fils de platine pour le passage de l'étincelle. Si l'on introduit dans le vide barométrique soit de l'alcool, de l'éther, de l'acétone, de l'alcool amylique, de l'essence de térébenthine, de la benzine ou de la naphtaline, on constate que le passage de l'étincelle provoque la décomposition de ces substances avec production de gaz parmi lesquels on peut déceler la présence de l'acétylène. La benzine surtout donne énormément d'acétylène. On assiste à un véritable dédoublement d'un corps condensé en son isomère à composition moins condensée.

Par contre, les acides acétique et formique, ainsi que le chloroforme, ne donnent pas d'acétylène au nombre des gaz qui résultent de leur décomposition.

Dans toutes ces expériences, il y a toujours un dépôt de carbone sur les fils de platine et sur les parois du tube en face des fils.

La bobine dont nous nous sommes servi avait 35 centimètres de longueur; elle était en relation avec trois éléments de Bunsen, grand modèle (1).

Action de la chaleur sur quelques carbures d'hydrogène, par M. BERTHELOT (2).

Ayant été conduit, par la suite de mes expériences, à observer l'action de la chaleur sur l'acétylène, j'ai reconnu, non sans étonnement, que ce carbure se détruit avec une extrême facilité sous l'influence d'une haute température, résultat en apparence contradictoire avec la stabilité extraordinaire qui est attestée par les conditions de synthèse de l'acétylène, et par sa formation pour ainsi dire universelle sous cette même influence de la chaleur. L'explication de ce paradoxe peut être

(1) Nous devons faire remarquer que la décomposition de l'acétylène en ses éléments, sous l'influence de l'étincelle électrique, avait été signalée par M. Berthelot dès 1862 (*Recherches sur l'acétylène*, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1044 [1862], et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXVII, p. 70 [1863]).

La formation de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle d'induction, en partant de la benzine et de la naphtaline, avait aussi été signalée par M. Berthelot (*Comptes rendus*, t. LIV, p. 641 [1862], et *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 65 [1863]). F. L.

(2) Ce mémoire et les suivants ont été adressés par l'auteur à la Société chimique; nous nous empressons de les publier. (*Rédact.*)

trouvée, en examinant de plus près l'action de la chaleur sur l'acétylène et sur plusieurs autres carbures d'hydrogène, soit purs, soit mélangés entre eux, soit enfin mis en présence de certains corps étrangers. Les résultats de ces expériences conduisent à des idées nouvelles, tant sur la thermochimie en général que sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène.

I. — *Action de la chaleur sur l'acétylène.*

1. En chauffant l'acétylène pur, dans une cloche courbe, sur le mercure, à la température à laquelle le verre vert commence à se déformer, on voit le gaz diminuer peu à peu de volume; en même temps, des produits goudronneux apparaissent. Cependant, si l'on ne porte pas la chaleur au point le plus élevé, ou si l'on ne prolonge pas son action au delà de quelques minutes, la transformation est à peine sensible; mais en chauffant plus fort et plus longtemps, elle devient peu à peu totale. Dans une expérience, au bout d'une demi-heure le gaz était réduit au cinquième de son volume; 97 centièmes du volume primitif de l'acétylène avaient disparu, 3 centièmes seulement subsistaient.

La presque totalité des éléments de l'acétylène se retrouve dans les produits liquides et fixes de la réaction. Ces derniers consistent surtout en divers carbures polymères de l'acétylène, tels que la benzine, le styrolène, etc. Je reviendrai sur ces polymères dans un mémoire spécial.

Le résidu gazeux est surtout formé d'hydrogène, renfermant 2 centièmes d'éthylène et d'un peu d'hydrure d'éthylène. Ajoutons enfin pour ne rien omettre, qu'il se forme encore une trace de naphtaline et un peu de charbon, corrélatifs de l'hydrogène libre qui constitue la plus grande partie du résidu gazeux.

2. J'ai également étudié l'action d'une température plus élevée et moins prolongée sur l'acétylène. Ce gaz, dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, se décompose presque complétement en charbon, qui se dépose, et en hydrogène, qui se dégage. Une trace d'acétylène résiste. Cependant une faible partie donne naissance, d'une part, à de la naphtaline et à une trace insensible de goudron, qui se condensent; et d'autre part, à de l'éthylène et à du gaz des marais, qui demeurent mêlés avec l'hydrogène et en constituent environ la dixième partie.

Il résulte de cette observation que l'acétylène n'est stable au rouge

vif que s'il est mélangé avec une énorme proportion de gaz étranger. Lorsque cette condition est remplie, il résiste alors mieux qu'aucun autre gaz hydrocarburé. Sa destruction au rouge paraît déterminée principalement par la présence du charbon déposé dans les tubes, comme il va être dit tout à l'heure.

Dans tous les cas, et pour expliquer cette première formation de charbon, on peut admettre que la décomposition initiale de l'acétylène, au rouge vif, s'opère suivant le même mécanisme qu'au rouge naissant, c'est-à-dire par une condensation polymérique progressive, suivie presque aussitôt de la destruction des polymères en leurs éléments. Des deux phases du phénomène, la première prédomine et est surtout manifeste au rouge naissant, tandis qu'au rouge vif on n'observe guère que le résultat final de la deuxième phase.

3. La transformation de l'acétylène, chauffé dans une cloche courbe, s'opère d'une manière toute différente, suivant qu'elle a lieu isolément ou en présence de divers autres corps. En présence du charbon, par exemple (coke éteint sous le mercure), j'ai trouvé que la disparition de l'acétylène était à peu près aussi rapide que lorsqu'il est isolé. Mais les produits sont différents. En effet, le volume gazeux a changé à peine dans mon expérience, et le résidu gazeux était constitué par de l'hydrogène à peu près pur. En d'autres termes, en présence du charbon, le gaz se résout principalement en ses éléments.

Cette influence du charbon mérite d'être remarquée, car la présence de ce corps est à peu près inévitable dans toutes les réactions pyrogénées où l'acétylène prend naissance.

4. Parmi les métaux proprement dits que j'ai mis en œuvre, celui dont l'influence est la plus remarquable est le fer métallique. Il détermine la destruction complète de l'acétylène avec une plus grande rapidité et à une température bien plus basse que lorsque le gaz est seul. De là résultent, d'une part, du charbon et de l'hydrogène, dont le volume a été trouvé voisin de la moitié de celui de l'acétylène détruit, et d'autre part, des carbures empyreumatiques, différents de ceux qui se forment par l'action de la chaleur seule.

5. L'acétylène, mélangé avec son volume d'azote, d'oxyde de carbone, de gaz des marais ou d'hydrure d'éthylène, se transforme un peu plus lentement que s'il était seul, et sans paraître donner lieu à des phénomènes spéciaux.

Dans tous les cas, la quantité transformée est à peu près proportionnelle à la durée de la chauffe.

L'acétylène, mêlé avec son volume d'hydrogène, se transforme de

même, c'est-à-dire un peu plus lentement que s'il était libre. En outre, il donne lieu à une proportion beaucoup plus grande d'éthylène, l'hydrogène entrant en combinaison avec l'acétylène à cette température :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

J'ai développé ces résultats dans un mémoire précédent (1).

6. Je rappellerai, en terminant, mes observations relatives à la condensation que l'acétylène libre éprouve à froid sous l'influence de l'acide sulfurique, comme à 250° sous l'influence du chlorure de zinc (2), et aux condensations probables de l'acétylène naissant produit aux dépens du formène tribromé C^2HBr^3, de la vapeur d'alcool et de celle de l'acide acétique. En effet, j'ai expliqué par ces condensations la formation de la benzine $C^{12}H^6$, qui dérive réellement de ces divers composés (3). La formation directe et en grande quantité de la benzine au moyen de l'acétylène libre, formation que j'établirai dans mon prochain mémoire, peut être considérée comme la démonstration de cette interprétation.

En résumé, la transformation de l'acétylène par la chaleur n'est pas comparable aux phénomènes de dissociation, car elle ne résulte pas d'une destruction immédiate de l'affinité qui maintient unis le carbone et l'hydrogène ; mais elle s'effectue suivant un mécanisme bien différent, et qui n'est nullement incompatible avec la grande stabilité de l'acétylène.

Ce que la chaleur détermine d'abord ici, ce n'est pas une décomposition, c'est au contraire une combinaison d'un ordre plus élevé, développée par l'union réciproque de plusieurs molécules d'acétylène. Le même mécanisme me paraît présider à un grand nombre de réactions pyrogénées, quoiqu'il soit rarement aussi net que dans le cas de l'acétylène.

La tendance de l'acétylène à engendrer une série de carbures polymères me paraît être une conséquence naturelle de sa composition. Au même titre que ce carbure fondamental peut fixer soit 4, soit 8 volumes d'hydrogène ou d'hydracide,

$$H^2 \text{ et } 2H^2, \; HI \text{ et } 2HI,$$

ce même carbure peut se combiner avec les carbures d'hydrogène en

(1) Voir ce recueil, nouv. sér., t. v, p. 410 (1866).

(2) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 307 ; Paris, chez Gauthier-Villars, 1864.

(3) Même ouvrage, p. 309 et 315.

simples. Les carbures plus compliqués, tels que les *homologues de l'éthylène, de l'acétylène et du formène*, donnent lieu à des réactions plus complexes. En effet :

1° La chaleur tend à les résoudre en carbures plus simples, qui peuvent être regardés comme leurs générateurs, comme il résulte des faits déjà connus, de ceux relatifs au styrolène (voir plus loin), enfin des observations citées dans un précédent mémoire relativement à la destruction de l'amylène et de l'hydrure d'amylène.

2° En même temps la chaleur décompose une partie des carbures primitifs, ou dérivés, en hydrogène et en carbures moins hydrogénés.

3° Enfin, la chaleur provoque à l'égard des divers carbures, tant primitifs que résultants, des phénomènes de condensations moléculaires. La résolution en éléments représente le résultat final de ces condensations et de ces déshydrogénations.

Ces divers phénomènes peuvent être observés très-nettement avec la benzine et le styrolène, tous deux polymères de l'acétylène.

4. La *benzine* $C^{12}H^{6}$, en effet, chauffée dans une cloche courbe, donne déjà des indices de décomposition lente avec dégagement gazeux; mais elle ne se détruit d'une manière nette que sous l'influence d'une température plus élevée. Dirigée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, elle résiste en partie, mais se détruit en partie avec formation d'hydrogène et de divers carbures définis, rattachés à la benzine par des relations très-simples.

Le produit principal de cette réaction est un beau corps cristallisé, identique avec le phényle $C^{24}H^{10}$, et dérivé de la réunion de 2 molécules de benzine, avec perte d'hydrogène :

$$2C^{12}H^{6} = C^{24}H^{10} + H^{2};$$

il possède exactement le même point de fusion et le même point d'ébullition que le phényle de M. Fittig, obtenu au moyen du sodium et de la benzine bromée.

J'ai reconnu l'identité des deux corps par un examen comparé très-attentif, fondé sur des caractères multipliés, parmi lesquels je citerai les suivants :

1° Point d'ébullition.

2° Point de fusion.

3° Odeur propre, légèrement alliacée, pénétrante, du produit brut obtenu dans l'une ou l'autre réaction; je n'ose cependant pas affirmer que cette odeur très-caractéristique appartienne au phényle pur.

4° Formation du composé nitré cristallisé et caractéristique de

M. Fittig, dans les conditions décrites par ce savant, et que j'ai reproduites pour mon carbure et pour le phényle dérivé de la benzine bromée.

5° Cristallisation du carbure (tant par fusion que par le refroidissement d'une solution alcoolique faite à chaud) en magnifiques lamelles brillantes et analogues au blanc de baleine.

6° Cristallisation du carbure par l'évaporation spontanée du liquide brut obtenu par l'action de la chaleur sur la benzine, d'une part, ou par la réaction du sodium sur la benzine bromée, d'autre part. Une seule goutte de ce liquide, projetée à la surface d'un morceau de bois (ou de tout autre corps poreux), ne tarde pas à donner naissance à une foule de paillettes irisées et micacées qui offrent un éclat singulier et qui ne ressemblent à aucun autre corps.

7° La solution alcoolique faite à chaud, puis refroidie, demeure pendant quelque temps à l'état de sursaturation ; on détermine immédiatement la cristallisation au moyen d'une baguette portant à son extrémité quelques cristaux déjà formés dans une solution analogue. Ce caractère appartient au phényle pyrogéné, comme au phényle obtenu par le sodium.

8° On peut tirer de là une preuve singulièrement précise de l'identité des deux corps. On sait, en effet, que la propriété de faire cristalliser une liqueur sursaturée est spécifique des cristaux de la substance dissoute. Or, le phényle pyrogéné fait cristalliser les solutions sursaturées du phényle préparé avec le sodium, et réciproquement. J'insiste sur cette propriété ; c'est une application d'une méthode délicate et sûre pour discuter l'identité des corps toutes les fois que ceux-ci sont susceptibles de sursaturation (1).

Ainsi la benzine, sous l'influence de la chaleur rouge, donne naissance au phényle, c'est-à-dire au même carbure que l'on avait préparé en décomposant la benzine bromée par le sodium :

$$\begin{aligned} 2C^{12}H^5Br + 2Na &= C^{24}H^{10} + 2NaBr \\ 2C^{12}H^6 &= C^{24}H^{10} + H^2; \end{aligned}$$

Ce carbure peut donc être regardé comme engendré par la substitution d'une molécule de benzine, $C^{12}H^6$, à un volume gazeux égal d'hydrogène, H^2, dans une autre molécule de benzine $C^{12}H^4(H^2)$ engendrant $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$.

C'est là un résultat auquel j'attache quelque importance théorique,

(1) Il est entendu que le contact d'une baguette bien propre ne doit produire aucun effet.

comme établissant une étroite analogie entre les réactions pyrogénées et celles que l'on détermine à une température plus basse, au moyen des corps chlorés ou bromés et des métaux alcalins.

La formation pyrogénée du phényle est si nette et si abondante qu'elle me paraît constituer, pour ce carbure remarquable, une méthode de préparation plus rapide et plus économique que celle qui repose sur l'emploi du sodium et de la benzine bromée.

Le phényle, cependant, n'est pas le seul carbure engendré dans la décomposition de la benzine par la chaleur. En effet, le produit brut de cette réaction, soumis à une distillation ultérieure, fournit d'abord de la benzine inaltérée, puis du phényle, produit principal jusque vers 300°; ensuite vient un carbure jaunâtre, beaucoup moins volatil, analogue à une cire; ce corps, purifié, est fusible vers 200°. Il est très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther froid et se dépose sous forme floconneuse de ses solutions bouillantes. Par toutes ses propriétés, il se rapproche du carbure, encore mal connu, que l'on désigne sous le nom de *chrysène*. Je crois légitime d'identifier le carbure de la benzine avec le chrysène. Dans ce carbure le rapport du carbone à l'hydrogène est celui de 18 à 1 en poids, et son point d'ébullition est voisin de celui du mercure, double circonstance qui me porte à le représenter par la formule $C^{36}H^{12}$. Il dérive de la benzine par une relation analogue à celle du diphényle, mais un peu plus compliquée :

$$C^{36}H^{12} = 3C^{12}H^{6} + 3H^{2}.$$

Après le chrysène, et à une température encore plus haute, vers le rouge sombre, distille un carbure orangé, solide et résineux, semblable à la colophane. Ce carbure rappelle le *succistérène*, autre carbure encore moins connu que le chrysène et moins hydrogéné. Enfin la petite cornue qui contient les derniers résidus peut être portée au rouge, à l'aide de la flamme d'un bec de Bunsen; elle retient encore à cette température un carbure noirâtre, goudronneux et liquide, lequel ne distille pas, et ne se sublime même pas notablement jusqu'à la partie supérieure de la cornue; par le refroidissement, il devient solide à la façon d'un bitume brillant et fragile. Presque insoluble dans l'éther, même bouillant, il le colore cependant en jaune en produisant une solution extrêmement fluorescente.

Les divers carbures accessoires que je viens de signaler sont difficiles à définir complétement dans l'état actuel de la science. Tout ce que que l'on peut affirmer, c'est qu'ils sont engendrés par la condensation d'un nombre croissant de molécules de benzine, accumulées avec

perte d'hydrogène; la netteté de leur origine et leur tendance systématique vers l'état de charbon hydrogéné font leur principal intérêt.

Il me reste à parler des gaz formés en même temps que le phényle et les autres carbures signalés tout à l'heure.

Les gaz dégagés aux dépens de la benzine sont constitués par de l'hydrogène à peu près pur, conformément aux équations ci-dessus. Un peu de charbon et une trace d'acétylène prennent naissance simultanément.

Dans l'analyse des gaz fournis au rouge par la benzine, j'ai rencontré une complication assez inattendue; je veux parler de la présence d'une trace d'hydrogène sulfuré. Cet hydrogène sulfuré donne lieu à un précipité noir avec le chlorure cuivreux ammoniacal, et masque ainsi la réaction ordinaire; aussi avais-je méconnu d'abord la présence d'une trace d'acétylène dans cette circonstance.

J'ai constamment rencontré l'hydrogène sulfuré parmi les produits de la destruction au rouge des divers échantillons de benzine sur lesquels j'ai opéré; il dérive d'une trace de produit sulfuré volatil retenu dans cette substance, et qui provient sans doute du soufre contenu dans la houille elle-même.

Quelques indications sur l'analyse des gaz dégagés dans cette réaction me paraissent utiles à présenter, d'autant plus que ces gaz renferment une grande quantité de vapeur de benzine, laquelle apporte une difficulté spéciale aux analyses. Cette difficulté mérite d'autant plus d'être signalée qu'elle existe également pour les gaz d'éclairage en général : elle rend inexacts, à mon avis, tous les calculs eudiométriques qui ont été employés pour en établir la composition rigoureuse.

Voici le motif de cette incertitude. La benzine possède une tension de vapeur considérable à la température ordinaire. Sa présence dans un gaz, si l'on n'y prenait garde, pourrait faire supposer à la fois la présence des carbures absorbables par le brome, tels que les carbures éthyléniques, et celle des carbures forméniques.

En effet, si l'on traite un gaz chargé de vapeur de benzine par le brome, celui-ci absorbe lentement la vapeur de benzine; au bout de quelques minutes, l'action n'est pas encore complète; le gaz a diminué de volume, sans avoir été dépouillé de la totalité de la vapeur hydrocarburée. Pour éliminer celle-ci, il faut traiter le gaz une seconde fois par le brome, traitement qui suffit le plus souvent. Mais si on le négligeait, on serait porté à attribuer la première absorption produite par le brome à l'éthylène ou à un carbure analogue, le car-

bure qui demeure mêlé au résidu gazeux étant identifié avec un carbure forménique, dans les calculs eudiométriques.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur le gaz primitif ne serait pour ainsi dire d'aucun secours pour lever la difficulté, parce que ce corps n'agit guère à froid sur la vapeur de benzine.

Enfin, les calculs fondés sur la comparaison des analyses eudiométriques seront en général incertains, parce que la vapeur de benzine ne se trouve pas dans les gaz d'éclairage en proportion suffisante pour révéler nettement sa composition par le calcul, à travers les erreurs inévitables des expériences, et surtout lorsque les gaz renferment en outre des corps hydrocarburés autres que la benzine.

Pour lever ces difficultés, pour éliminer la benzine et pour rendre possible l'analyse des gaz proprement dits auxquels elle est mélangée, je ne connais que deux procédés. L'un de ces procédés consiste à agiter le gaz avec le quart de son volume d'huile grasse ordinaire; la vapeur de benzine est absorbée à peu près complétement. Malheureusement, les gaz facilement condensables sont en même temps dissous en partie.

L'autre procédé donne lieu à une élimination plus complète de la benzine. Il consiste à faire agir sur le gaz pendant quelques minutes l'acide azotique fumant, lequel élimine et dissout complétement la benzine, en la changeant en nitrobenzine, dont la tension de vapeur est négligeable. La formation de la nitrobenzine offre encore cet avantage de caractériser nettement la benzine, surtout si l'on transforme ultérieurement cette nitrobenzine (1) en aniline et en matière colorante bleue.

Voici comment on peut opérer la séparation de la vapeur de benzine au moyen de l'acide azotique. On remplit sur le mercure un flacon de 300 à 500 centimètres cubes environ, bouché à l'émeri, avec le gaz que l'on se propose d'analyser. On a soin de ne laisser dans le flacon aucune portion de mercure, autant que faire se peut. On retourne le flacon, on le débouche et on y verse aussitôt 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique fumant. On bouche rapidement et on abandonne le tout pendant quelques minutes. Cela fait, la benzine étant changée en nitrobenzine, on ouvre le flacon sur l'eau, on transvase le gaz dans une éprouvette, on l'agite avec un alcali, et l'on procède ensuite à son analyse comme à l'ordinaire, en se tenant en

(1) J'expose plus loin la marche qui me paraît la plus convenable pour opérer cette transformation (p. 292).

garde seulement contre les petites quantités des oxydes d'azote qu'il peut alors contenir (1).

En procédant ainsi, on peut reconnaître et caractériser avec certitude la présence des gaz hydrocarburés proprement dits, dans un mélange qui renferme de la vapeur de benzine, circonstance qui se présente très-souvent pour les gaz pyrogénés, et notamment pour les gaz de l'éclairage.

Revenons à la décomposition de la benzine elle-même, à la température rouge. Cette décomposition fournit comme produits principaux des carbures condensés avec perte d'hydrogène, comme il a été dit, ce qui répond à deux des trois modes généraux d'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène.

Au contraire, le troisième mode ne s'applique que sur une très-petite échelle, car le générateur primitif de la benzine, l'acétylène, dont elle est un polymère ($C^{12}H^6 = 3C^4H^2$), ne reparaît qu'en proportion pour ainsi dire inappréciable. Cette proportion est si faible, que je l'avais d'abord méconnue, comme il vient d'être dit.

5. A ce point de vue, le styrolène, autre polymère de l'acétylène, ($C^{16}H^8 = 4C^4H^2$), donne des résultats plus nets. Le styrolène, en effet, dirigé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge se décompose en benzine et en acétylène :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^6 + C^4H^2;$$

la benzine constitue la partie principale des produits volatils de cette réaction, mélangée avec le styrolène inaltéré et quelques carbures plus condensés. L'acétylène se retrouve en partie à l'état libre et en partie sous la forme des produits qui dérivent de sa condensation.

III. — *Action de la chaleur sur les carbures mélangés.*

La théorie que j'ai exposée sur les causes générales de la condensation de l'acétylène en carbures polymériques, par suite de la combinaison de ce carbure avec lui-même, conduit à essayer la réaction de l'acétylène sur les autres carbures d'hydrogène, et spécialement sur les carbures incomplets, c'est-à-dire susceptibles de fixer également l'hydrogène libre ou naissant pour leur propre compte.

1. En chauffant volumes égaux d'acétylène et d'éthylène, dans une cloche courbe, à la température du ramollissement du verre, j'ai con-

(1) On reconnaît aisément la présence de ces oxydes, et surtout du bioxyde d'azote, lorsqu'il s'en est formé, au moyen du sulfate ferreux : ce réactif absorbe, comme on sait, le bioxyde d'azote en se colorant. Je n'ai pas observé qu'il y eût formation de protoxyde d'azote, dont l'élimination serait plus difficile.

staté en effet que les deux gaz disparaissent à la fois. Au bout d'une demi-heure, 66 centièmes du volume de l'acétylène avaient disparu, et simultanément 66 centièmes, c'est-à-dire un volume égal, du volume primitif de l'éthylène.

Par suite de cette réaction, divers carbures prennent naissance. Le principal est un liquide très-volatil, dont la vapeur, analysée par la méthode eudiométrique, répond sensiblement à la formule C^8H^6, laquelle représente le produit de l'union de l'acétylène et de l'éthylène à volumes égaux, avec condensation de moitié :

$$C^4H^4 + C^4H^2 = C^8H^6,$$

comparable à

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

Cette vapeur est isomérique ou identique avec le crotonylène. Le brome et l'acide sulfurique monohydraté l'absorbent immédiatement, lorsqu'elle est mélangée avec d'autres gaz; mais elle est peu soluble dans le chlorure cuivreux ammoniacal.

2. L'acétylène, chauffé avec la benzine, dans les mêmes conditions que ci-dessus, disparaît plus rapidement que s'il était seul. Le résidu gazeux représente à peine le cinquième du gaz primitif; il est formé surtout d'hydrogène. Mais la portion principale des éléments de l'acétylène demeure combinée avec la benzine. L'évaporation spontanée de celle-ci laisse un carbure cristallisé en fines aiguilles, complétement fixe à la température ordinaire, et qui m'a paru distinct de tous les principes connus. Ce carbure est mêlé avec des produits goudronneux et avec un peu de styrolène :

$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8.$$

La formation du styrolène dans cette circonstance mérite d'être remarquée; en effet, elle est réciproque avec la décomposition du styrolène en benzine et acétylène. Entre ces trois carbures il existe donc un véritable équilibre de dissociation, comparable à celui qui se manifeste entre l'hydrure d'étylène, l'éthylène et l'hydrogène, mais qui se complique bien davantage par l'effet simultané des condensations moléculaires.

3. La naphtaline réagit sur l'acétylène plus rapidement encore que la benzine. En moins de dix minutes, l'acétylène a disparu presque entièrement. Les résidus gazeux sont à peu près les mêmes que ci-dessus. Peut-être se forme-t-il de l'anthracène dans cette circonstance

$$C^{20}H^8 + 2C^4H^2 = C^{28}H^{10} + H^2.$$

J'y reviendrai.

La naphtaline seule, chauffée dans une cloche courbe, résiste complétement.

4. Enfin l'éthylène, chauffé avec la benzine pendant deux heures, donne également des indices de combinaison. Mais je n'insiste pas quant à présent sur ces derniers résultats, sur lesquels je reviendrai également dans peu de temps.

Les faits que je viens d'exposer me paraissent démontrer que l'acétylène a la propriété de réagir directement, à la température du rouge naissant, sur un grand nombre de carbures d'hydrogène. Cette propriété, qu'il partage avec l'hydrogène, et sans doute avec bien d'autres corps, éclaire d'une lumière inattendue l'étude de la distillation sèche et celle des réactions pyrogénées. Elle ouvre une voie toute nouvelle à la synthèse, en montrant que les principes hydrogénés peuvent réagir *par affinité directe* les uns sur les autres, à une température que j'estime voisine de 600 à 700°. La condition principale qui préside à ces réactions est le concours du temps, sur lequel j'ai déjà si souvent appelé l'attention. Les carbures les plus simples, et spécialement l'acétylène, semblent ne pouvoir coexister que pendant un temps peu considérable à une haute température. S'ils demeurent en contact dans ces conditions, ils réagissent peu à peu et donnent naissance à des combinaisons et à des produits condensés, à moins qu'ils ne soient ramenés par un refroidissement rapide à une température assez basse pour que leurs affinités réciproques cessent de s'exercer.

Les produits condensés eux-mêmes, une fois formés, réagissent à leur tour sur l'acétylène, comme le prouvent les expériences relatives à la benzine et à la naphtaline, et ils forment de nouveaux produits encore plus condensés. Ces derniers sont tantôt formés par simple addition (styrolène, dérivé de la benzine et de l'acétylène), tantôt par élimination d'hydrogène. On forme ainsi graduellement des carbures de plus en plus condensés, de plus en plus riches en carbone et pauvres en hydrogène, jusqu'à ce qu'on arrive au carbure lui-même ou plus exactement au charbon qui retient toujours quelques traces d'hydrogène.

La plupart des carbures d'hydrogène pourront sans doute être engendrés ainsi par des synthèses directes, au même titre que les carbures homologues $(C^2H^2)^n$, ont été engendrés par des synthèses indirectes, c'est-à-dire dans les conditions de l'état naissant, et à partir du formène C^2H^4, dérivé lui-même régulièrement de l'acide formique, d'après mes expériences (1).

(1) Voir mes *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 156 et 343.

Théorie des corps pyrogénés, par **M. BERTHELOT**.

D'après les faits que je viens d'exposer, la formation des carbures pyrogénés, et plus généralement celle des principes qui prennent naissance sous l'influence de la chaleur, peut être ramenée à un petit nombre de mécanismes généraux, savoir :

1° La condensation moléculaire et la décomposition inverse. En vertu de la condensation, un carbure simple engendre des polymères, et plus généralement des carbures nouveaux, formés par la réunion de plusieurs molécules du carbure primitif (transformation de l'acétylène en benzine, par exemple, ou en styrolène).

Les condensations ainsi produites sont réciproques avec la décomposition des carbures complexes en carbures plus simples (reproduction de l'acétylène avec la benzine et avec le styrolène, de l'éthylène C^4H^4 avec les carbures $C^{2n}H^{2n}$).

2° La combinaison directe des carbures avec l'hydrogène (union de l'éthylène avec l'hydrogène), et la décomposition inverse des carbures en hydrogène et en carbures moins hydrogénés (éthylène en acétylène et hydrogène, hydrure d'éthylène en éthylène et hydrogène).

3° La combinaison directe des carbures les uns avec les autres (union de l'éthylène avec l'acétylène, de la benzine avec l'acétylène), et la décomposition inverse (styrolène en benzine et acétylène).

Ces mécanismes se réunissent souvent deux à deux pour produire des effets plus compliqués. Ainsi la condensation moléculaire peut être simultanée avec la décomposition en hydrogène et carbures moins hydrogénés (benzine changée en phényle et hydrogène, formène changé en acétylène et hydrogène, acétylène changé en naphtaline et hydrogène); c'est même là l'une des réactions pyrogénées les plus fréquentes. Cette même élimination d'hydrogène peut également coïncider avec la combinaison réciproque des carbures, etc. Mais je n'insiste pas sur ces diverses réactions, dérivées des mécanismes généraux et qu'il est facile d'énumérer.

Entre chaque genre de réaction et la réaction réciproque, il s'établit une sorte d'équilibre mobile, variable avec la température et les corps mis en contact, équilibre analogue à celui qui se produit lors de la dissociation des composés binaires. En vertu de cet équilibre, les deux actions opposées se limitent l'une l'autre, en se manifestant simultanément.

Ajoutons enfin que ces réactions diverses ne sont pas en général in-

stantanées en chimie organique; mais elles exigent pour se développer un certain temps, variable pour chacune d'elles. Ce rôle du temps est capital; car il explique comment certains corps peuvent subsister momentanément, voire même prendre naissance, à une température capable de les détruire complétement lorsque son influence se prolonge. J'ai cité ailleurs des exemples de ce genre de phénomènes.

Telles sont les conditions qui président à la formation des carbures pyrogénés, et qui permettent de rendre compte de tous les phénomènes.

Des conditions analogues règlent la formation des principes pyrogénés qui renferment de l'oxygène ou de l'azote; mais la présence d'un élément de plus complique les résultats, comme il était facile de le prévoir, en donnant lieu à des éliminations régulières d'eau, d'acide carbonique, d'ammoniaque, et à la réaction de ces composés sur les principes organiques produits simultanément.

Quoi qu'il en soit, on voit, par les faits et par les considérations qui précèdent, comment une variété de produits, pour ainsi dire illimitée, est engendrée par l'application méthodique de quelques lois très-simples et très-générales.

Les relations calorimétriques qui président aux trois ordres de réactions que je viens de signaler méritent quelque attention :

1° Dans la condensation polymérique il y a, en général, dégagement de chaleur (1), c'est-à-dire que le travail de cette réaction est accompli par les forces chimiques proprement dites : l'élévation de température exigée pour provoquer la réaction est la condition déterminante du phénomène, mais non sa cause efficiente. Aussi les condensations moléculaires peuvent-elles être le plus souvent provoquées à une température moins haute, et parfois à la température ordinaire, par le contact de divers agents (chlorure de zinc, acide sulfurique, etc.) (2).

La décomposition inverse, c'est-à-dire la régénération du corps non condensé au moyen de ses polymères, répond, au contraire, à une absorption de chaleur : ce sont les forces thermiques qui accomplissent le travail de la réaction. En effet, je ne connais aucun exemple d'une métamorphose de ce genre effectuée par des agents de contact.

(1) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des combinaisons organiques : Annales de Chimie et de Phys.*, 4e sér., t. VI (1866).

(2) Je renverrai, à cet égard, aux considérations que j'ai développées en 1864 dans mon mémoire sur la fermentation alcoolique et dans mes leçons au Collége de France (*Revue des cours publics*, 1865).

Une réaction de ce genre devant être accomplie avec absorption de chaleur, on-conçoit qu'elle puisse être déviée aisément, toutes les fois qu'un autre état d'équilibre, tel que le retour aux éléments, ou la formation de composés caractérisés par un rapport différent entre ces mêmes éléments, sera possible avec une moindre absorption de chaleur, c'est-à-dire avec un moindre travail. L'acétylène, par exemple, pour être régénéré en partant de la benzine, son polymère, exige une absorption de chaleur plus grande que celle qui répond à la reproduction du carbone et de l'hydrogène; on conçoit donc pourquoi l'acétylène se reproduit si difficilement dans cette circonstance.

2° La combinaison directe des carbures avec l'hydrogène donne lieu à un dégagement de chaleur, comme je l'ai montré dans mes *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques*. La décomposition inverse répond dès lors à une absorption de chaleur. La combinaison est donc effectuée, en général, par les forces chimiques, et la décomposition par les forces thermiques, conformément aux notions ordinaires. Cependant il est digne d'intérêt que l'élévation de température nécessaire, pour provoquer l'un ou l'autre des deux phénomènes réciproques sur les carbures d'hydrogène, soit à peu près la même, de telle façon que l'on ne saurait citer aucun exemple de fixation directe d'hydrogène libre sur un carbure qui soit complète et qui demeure en dehors des limites de l'état de dissociation.

3° La combinaison directe des carbures les uns avec les autres et la décomposition inverse donnent lieu à des considérations toutes semblables, et sur lesquelles je crois superflu d'insister.

Voilà ce qui arrive lorsqu'une réaction simple de l'une des trois classes précédentes donne naissance à un carbure d'hydrogène. Les effets calorimétriques sont plus compliqués lorsque deux mécanismes fonctionnent à la fois. Par exemple, s'il y a formation d'un carbure condensé avec élimination d'hydrogène (acétylène produit avec le formène, phényle avec la benzine, naphtaline avec l'acétylène), deux phénomènes inverses peuvent se développer, la condensation moléculaire donnant lieu à un dégagement de chaleur et la séparation de l'hydrogène donnant lieu à une absorption de chaleur. L'effet résultant est cependan une absorption considérable de chaleur, dans tous les cas où le calcul peut être exécuté avec probabilité au moyen des données actuelles (1);

(1) Par exemple, l'acétylène et l'hydrogène, en se produisant au moyen du formène, absorberaient environ 86000 calories :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2;$$

ce sont donc ici les forces thermiques et non les forces chimiques qui accomplissent le travail de la transformation.

La formation du carbone, comme produit final de ces condensations opérées avec perte d'hydrogène, mérite une attention toute particulière. En effet, nous avons vu par l'exemple du formène et de la benzine comment l'influence d'une température très-élevée engendre successivement des carbures de plus en plus riches en carbone, de moins en moins volatils, et dont l'équivalent et le poids atomique vont sans cesse en augmentant. Ces condensations successives finissent par des carbures goudronneux et bitumineux et aboutissent au charbon, produit encore hydrogéné et dans lequel la proportion d'hydrogène est même d'autant plus notable que le charbon s'est formé à une température moins haute. En réalité, le charbon n'est pas comparable à un corps simple véritable, mais il est, au contraire, assimilable à un carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène, à équivalent extrêmement élevé. Le carbone pur est en quelque sorte un état limite et qui peut à peine être réalisé sous l'influence de la température la plus élevée que nous sachions produire. Tel qu'il nous est connu à l'état de liberté, il représente le terme extrême des condensations moléculaires, c'est-à-dire un état aussi éloigné que possible de celui de l'élément carbone amené à la condition de gaz parfait et comparable à l'hydrogène.

Ces faits et ces remarques rendent compte des états isomériques multiples du carbone et des anomalies singulières que présente ce corps simple dans ses chaleurs spécifiques et dans ses propriétés, comparées à celle de ses combinaisons.

Les états isomériques multiples de carbone s'expliquent aisément en partant de l'un quelconque d'entre eux, si l'on admet que le carbone, représentant limite des carbures d'hydrogène condensés, partage avec eux la propriété de se combiner à l'acétylène, en éliminant de l'hydrogène :

$$C^{2n} + C^4H^2 = C^{2n+4} + H^2.$$

Cette séparation de l'hydrogène de l'acétylène au contact du charbon est un fait d'expérience, que l'on a exposé précédemment; elle s'explique fort bien par la théorie actuelle. De là résulteront une suite d'états isomériques du carbone, en nombre pour ainsi dire illimité.

le changement du formène en hydrure d'éthylène,

$$2C^2H^4 = C^4H^6 + H^2,$$

environ 30000 calories, etc.

Les variations de la chaleur spécifique du carbone s'expliquent également par là. En effet, j'ai dit ailleurs que la chaleur spécifique d'un corps deux fois condensé diffère peu de celle du corps primitif, comme il est facile d'en citer des exemples ; cependant il y a une certaine différence. Cette différence doit s'accroître à mesure que le degré de la condensation s'élève, et l'exemple du carbone prouve que la divergence, au bout d'un nombre considérable de condensations successives, peut devenir extrêmement grande. On sait, en effet, que la chaleur spécifique du carbone, sous ses divers états, peut diminuer jusqu'au quart du nombre qui résulterait de la loi de Dulong.

Enfin, la grande différence qui existe entre les propriétés du carbone libre, et spécialement sa volatilité et les propriétés des combinaisons carbonées, peut être également expliquée par la considération des états condensés de cet élément. En effet, dans un grand nombre de combinaisons chimiques, il existe une certaine corrélation entre les propriétés des éléments et celle des composés; l'histoire des sulfures métalliques en offre de nombreux exemples. En ce qui touche la volatilité spécialement, les composés sont d'ordinaire plus fixes que la moyenne de leurs éléments, comme le prouve l'eau comparée à l'hydrogène et à l'oxygène, l'ammoniaque comparée à l'azote et à l'hydrogène, etc. Or, les combinaisons les plus simples du carbone et de l'hydrogène, celle du carbone avec le soufre, etc., font au plus haut degré exception à cette généralisation.

Ne pourrait-on pas rendre compte de cette anomalie, en remarquant que les analogies ordinaires se retrouvent, si l'on compare le carbone, non plus aux carbures et aux composés peu condensés, mais aux carbures et aux corps très-condensés, tels que les carbures goudronneux et bitumineux, les composés ulmiques, etc., composés que leur état physique, la couleur, l'insolubilité, l'absence de volatilité, etc., rapprochent de plus en plus des propriétés générales du carbone? En un mot, les analogies entre ce corps simple et les combinaisons qui en dérivent sont surtout marquées dans l'étude des composés très-condensés, comme il convient pour un élément qui est le produit limite des condensations.

Ces considérations ne sont pas seulement applicables au carbone; mais aussi à beaucoup d'autres éléments. Je n'insisterai pas sur leur application aux états multiples du bore et du silicium, évidemment analogues à ceux du carbone; mais je crois utile d'en montrer les conséquences dans l'étude des métaux. On sait, en effet, que les oxydes normaux d'un grand nombre de métaux, le peroxyde de fer,

par exemple, soumis à l'action d'une température croissante, perdent peu à peu leur oxygène, en se changeant en sous-oxydes de formule compliquée et dont la complication croît à mesure que l'élévation de la température détermine le départ d'une plus forte proportion d'oxygène. Ces sous-oxydes, de moins en moins oxydés, me semblent comparables aux carbures de moins en moins hydrogénés qui prennent naissance sous l'influence d'une température croissante. En poursuivant les analogies, on est conduit à penser que certains métaux, dans leur état actuel, représenteraient, comme le carbone, le produit limite d'une suite de condensations moléculaires progressives.

Résumons en quelques mots la théorie de la décomposition des corps qui résulte des faits et des considérations précédentes. On admet que tout corps composé soumis à l'action d'une température indéfiniment croissante finit par se résoudre en ses éléments. Mais cette résolution s'opère suivant deux modes très-généraux et essentiellement distincts, suivant que les éléments reparaissent sous la forme de gaz parfaits ou bien sous la forme de corps solides.

1° Lorsque les éléments reparaissent à l'état de gaz parfaits, comme il arrive dans la décomposition de l'eau, du gaz chlorhydrique, etc., ils se séparent directement et du premier coup; la décomposition commence à une certaine température et elle est complète à une autre température, d'ordinaire plus élevée. Le plus souvent, il existe un certain intervalle de température, pendant lequel il se produit un équilibre variable entre les forces thermiques, qui tendent à résoudre le composé en éléments, et les forces chimiques, qui tendent à recombiner ces mêmes éléments; c'est ce que M. Deville appelle l'état de *dissociation*.

2° Lorsque les éléments, ou l'un d'entre eux, sont solides à la température de la décomposition, ce qui arrive pour les carbures d'hydrogène et pour beaucoup d'oxydes métalliques, alors la décomposition s'opère le plus souvent d'une manière médiate et par la voie des condensations successives. Une partie de l'un des éléments se trouve mise à nu, tandis qu'une partie demeure unie à l'autre élément, en formant un composé nouveau, plus condensé que le premier. Sous l'influence d'une température toujours plus élevée, le premier élément continue à se séparer en proportion croissante, tandis que la condensation du second élément va toujours en augmentant dans le composé-résidu. Enfin, lorsque la décomposition devient complète, l'élément solide se sépare dans un état extrêmement condensé et qui représente la limite des condensations qu'il peut affecter dans ses combinaisons. L'équilibre qui s'établit ici entre les forces thermiques et les forces chimiques est

d'une nature toute différente du précédent. Ce n'est pas que l'état de dissociation ne puisse exister dans ce mode de décomposition; mais il ne se produit pas entre les éléments eux-mêmes. Quand il a lieu, c'est d'une part entre les composés condensés et l'élément qui devient libre, et d'autre part entre les composés condensés eux-mêmes. Chacun de ceux-ci joue donc en réalité, dans ce second mode de décomposition, le même rôle que remplissent les éléments dans le premier mode de décomposition.

Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux par M. BERTHELOT.

L'origine des combustibles minéraux ne donne lieu, dans la plupart des cas, à aucune contestation : ce sont les cas où les combustibles dérivent évidemment de matières organiques transformées. Mais en est-il de même dans toutes les circonstances? Ces carbures, ces pétroles, ces bitumes qui se dégagent de l'épaisseur de l'écorce terrestre, souvent en grande abondance, d'une manière continue, et en sortant de profondeurs qui semblent dépasser les terrains stratifiés, ces combustibles, dis-je, résultent-ils toujours et d'une manière nécessaire de la décomposition d'une substance organique préexistante? En est-il ainsi des carbures si souvent observés dans les éruptions et émanations volcaniques, et sur lesquels M. Ch. Sainte-Claire Deville a appelé l'attention dans ces dernières années? Enfin, doit-on assigner une origine pareille aux matières charbonneuses et aux carbures d'hydrogène contenus dans certaines météorites, qui paraissent avoir une origine étrangère à notre planète? Ce sont là des questions sur lesquelles l'opinion de plusieurs géologues distingués ne paraît pas encore fixée. Sans prétendre trancher un débat qui exige le concours d'observations étrangères à la synthèse chimique, il me parait intéressant de montrer comment les carbures d'hydrogène naturels pourraient être formés synthétiquement, je veux dire par des réactions purement minérales, et de l'ordre de celles que les géologues font intervenir entre les substances contenues dans l'intérieur du globe et les matériaux constitutifs de son enveloppe.

Admettons, d'après une hypothèse rappelée récemment par M. Daubrée, que la masse terrestre renferme des métaux alcalins libres dans son intérieur : cette seule hypothèse, jointe aux expériences que j'ai publiées dans ces derniers temps, conduit d'une manière presque nécessaire à expliquer la formation des carbures d'hydrogène.

En effet, l'acide carbonique, partout infiltré dans l'écorce terrestre,

arrivera en contact avec les métaux alcalins à une haute température et formera des acétylures, conformément à mes expériences. Ces mêmes acétylures résulteront encore du contact des carbonates terrestres avec les métaux alcalins, même au-dessous du rouge sombre.

Or, les acétylures alcalins, une fois produits, pourront éprouver l'action de la vapeur d'eau; il en résulterait de l'acétylène libre si les produits étaient soustraits immédiatement à l'influence de la chaleur et à celle de l'hydrogène (1) et des autres corps qui se trouvent en présence. Mais, en raison de ces conditions diverses, l'acétylène ne subsistera pas, comme le prouvent mes récentes expériences. A sa place, on obtiendra soit les produits de sa condensation, lesquels se rapprochent des bitumes et des goudrons, soit les produits de la réaction de l'hydrogène sur ces corps déjà condensés, c'est-à-dire des carbures plus hydrogénés. Une diversité presque illimitée dans les réactions est ici possible, suivant la température et les corps mis en présence.

On peut donc concevoir la formation, par voie purement minérale, de tous les carbures naturels. Cette formation pourrait d'ailleurs s'effectuer d'une manière continue, parce que les réactions qui lui donnent naissance se renouvellent incessamment.

La génération des matières charbonneuses et des carbures contenus dans les météorites s'expliquera de la même manière, pourvu que l'on admette que ces météorites ont appartenu, à l'origine, à des masses planétaires.

Ces hypothèses pourraient être développées davantage; mais je préfère demeurer dans les limites autorisées par mes expériences, sans vouloir d'ailleurs énoncer autre chose que des possibilités géologiques.

Sur les caractères de la benzine et du styrolène, comparés avec ceux des autres carbures d'hydrogène, par **M. BERTHELOT.**

Ayant eu l'occasion de rechercher et de caractériser de petites quantités de benzine et de styrolène, je crois utile de dire comment j'ai opéré, en tirant parti à la fois des réactions connues de ces carbures et de quelques réactions nouvelles : j'y joindrai divers résultats généraux relatifs à l'action des réactifs sur les diverses classes de carbures d'hydrogène.

I. — Benzine.

Les caractères les plus certains de la benzine sont les suivants, tirés de l'action de la chaleur, des corps halogènes et des acides :

(1) Produit au même moment par la réaction de l'eau sur les métaux libres.

1° *Point d'ébullition*, 80°,5. — Ce point indique le degré de volatilité au voisinage duquel la benzine doit être recherchée parmi les produits de distillation. Cette propriété peut être combinée utilement avec l'action de l'acide sulfurique ou celle de l'iode, pour isoler la benzine des autres carbures auxquels elle peut être mélangée.

2° *Action de la chaleur.* — La benzine, chauffée en vase scellé à 200, 300 et 400° pendant plusieurs heures, n'éprouve aucun changement, tandis que le styrolène, l'essence de térébenthine et plusieurs des carbures contenus dans l'huile de goudron de houille brute, sont changés en polymères sous l'influence d'une température soutenue de 200 à 250°.

3° *Action de l'iode.* — L'iode libre est sans action sur la benzine, même bouillante, tandis qu'il attaque à froid le styrolène, l'essence de térébenthine et plusieurs des carbures contenus dans l'huile de goudron de houille brute, lavée aux alcalis et aux acides dilués.

On sait combien est violente l'attaque du térébenthène par l'iode. Dans la plupart des cas, l'action de l'iode donne lieu non-seulement à des polymères, mais aussi à la formation de l'acide iodhydrique et de produits iodés particuliers.

Ces faits peuvent être utilisés dans l'analyse. A cet effet, on dissout dans les carbures, peu à peu et avec ménagement, le tiers ou la moitié de leur poids d'iode. Au bout de quelque temps, on agite la masse avec une solution étendue de soude, ou mieux, d'acide sulfureux, lequel donne lieu à des séparations plus nettes. Les carbures décolorés sont ensuite soumis à la distillation : la benzine et plus généralement les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, et benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$, subsistent sans altération; tandis que la plupart des autres carbures sont détruits ou changés en produits fixes, c'est-à-dire qu'ils ne reparaissent plus parmi les produits très-volatils des distillations.

Observons que l'action de l'iode est moins étendue que celle de l'acide sulfurique; car l'iode respecte divers carbures altérables par ce dernier, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, et les carbures éthyléniques, par exemple. L'iodure de potassium ioduré n'agit en aucune façon sur la benzine.

4° *Action du brome.* — Le brome attaque instantanément la plupart des carbures autres que les carbures forméniques; mais il n'agit que lentement sur la benzine. La benzine, en effet, mélangée avec le brome, puis agitée aussitôt avec une solution alcaline diluée, se retrouve à peu près inaltérée. Cette propriété peut donc être utilisée pour la séparer,

les produits bromés dérivés des autres carbures étant beaucoup moins volatils que les carbures qui leur donnent naissance; mais, l'inaltérabilité de la benzine par le brome n'étant pas absolue, ce caractère exige quelque précaution pour être mis en œuvre.

5° *Action du chlore.* — Cette action ne peut pas être employée comme moyen de séparation ; mais appliquée à la benzine déjà purifiée, elle donne lieu à des phénomènes très-caractéristiques. On sait, en effet, par les travaux de Mitscherlich, que la benzine introduite dans une atmosphère de chlore s'y combine, sous l'influence de la lumière solaire, avec formation d'un chlorure cristallisé $C^{12}H^{6}Cl^{6}$. Je ne connais pas d'autre carbure liquide et très-volatil qui donne lieu à un composé analogue. Pour observer ce caractère, il suffit d'introduire 2 ou 3 gouttes de benzine, au plus, dans un flacon de 250 à 300$^{c.c}$ rempli de chlore sec, et d'exposer le tout au soleil. Au bout d'un temps qui varie avec l'intensité de la radiation, et qui peut être de quelques heures, si cette radiation est faible, le flacon se décolore presque complétement et le liquide se transforme en cristaux caractéristiques. On peut en vérifier la forme soit à l'œil nu, soit au microscope, les dissoudre et les faire cristalliser de nouveau dans l'alcool, etc. La formation de ce chlorure ne réussit bien qu'avec de la benzine déjà rectifiée et presque pure, la présence des carbures étrangers pouvant soit dissoudre les cristaux, soit en prévenir la production.

6° *Action des métaux alcalins et des alcalis.* — Cette action est nulle sur la benzine et sur la plupart des carbures d'hydrogène, tandis qu'elle détruit ou transforme la plupart des principes oxygénés. Parmi les carbures liquides ou solides, je n'en ai rencontré jusqu'ici qu'un seul qui soit attaquable par le potassium à l'ébullition : c'est le cumolène, $C^{18}H^{12}$, homologue de la benzine. Il attaque ce métal avec formation d'une matière noire et pulvérulente, d'aspect semblable à l'acétylure de potassium, mais qui ne dégage pas d'acétylène sous l'influence de l'eau ; c'est probablement un cumolénure alcalin.

7° *Action des hydracides.* — Les acides chlorhydrique et iodhydrique, en solution aqueuse saturée, sont sans action sur la benzine soit à froid, soit à 100° et au-dessus, tandis que ces hydracides, le second surtout, se combinent aisément aux carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$, camphéniques, $C^{2n}H^{2n-4}$, etc., et les changent en chlorhydrates ou iodhydrates peu ou point volatils; mais ils respectent les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$. C'est encore là le point de départ d'un procédé de séparation entre les diverses classes de carbures; cependant ce procédé ne donne

pas lieu à des séparations absolues, la combinaison des premiers carbures avec l'acide iodhydrique étant incomplète, en général.

8° *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Cet acide, agité à froid avec la benzine, est sans aucune action sur elle, tandis qu'il attaque et change soit en polymères, soit en acides conjugués, les carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$, camphéniques, $C^{2n}H^{2n-4}$, etc. Les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, sont également inaltérables par cet acide, et les homologues de la benzine ou carbures benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$, ne sont que difficilement attaqués; cependant l'acide sulfurique monohydraté les dissout peu à peu, et avec d'autant moins de lenteur que leur équivalent est plus élevé. On sait que la purification des huiles légères de houille, dans l'industrie, repose sur cette résistance des carbures benzéniques à l'action de l'acide sulfurique.

Dans la recherche de la benzine, et pour opérer la séparation de ce carbure d'avec les carbures des autres séries, on agite le mélange des hydrocarbures volatils avec son volume d'acide sulfurique monohydraté; on sépare la couche qui surnage, au bout de quelque temps, et on la distille.

Dans le cas où la séparation s'effectue mal, on agite la masse avec 8 à 10 fois son volume d'eau; au besoin, on ajoute à cette eau une solution alcaline; enfin, il est parfois nécessaire de chauffer doucement les liqueurs, après ces additions.

Dans tous les cas, la distillation est indispensable, parce que le mélange d'hydrocarbures, qui a subi l'action de l'acide sulfurique, renferme maintenant, à côté de la benzine inaltérée (1) (et de ses homologues), les polymères des carbures des autres séries, polymères beaucoup moins volatils que leurs générateurs.

9° *Action de l'acide azotique fumant.* — Cet agent attaque à froid, plus ou moins violemment, la plupart des carbures d'hydrogène, à l'exception des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et de plusieurs carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$. Son action sur la benzine est très-caractéristique, par suite de la formation de la série des dérivés spécifiques suivants : nitrobenzine, aniline, matières colorantes. Cette formation peut être réalisée, alors même que la benzine est mélangée avec des quantités considérables des autres carbures.

Voici comment j'opère, pour donner à ces réactions le maximum de sensibilité.

On prend quelques gouttes du carbure dans lequel on suspecte la

(1) Les carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$ sont également respectés.

présence de la benzine, et on les mélange peu à peu avec 4 fois leur volume d'acide azotique fumant, dans un tube fermé par un bout et plongé dans l'eau froide. On secoue vivement; la benzine pure se dissout aisément dans ces conditions. On abandonne le tout pendant un quart d'heure. Cela fait, on étend la liqueur de 10 volumes d'eau, environ : la nitrobenzine se sépare, avec son odeur caractéristique d'amandes amères. On agite alors toute la masse avec la moitié de son volume d'éther ordinaire, afin de séparer la nitrobenzine de la liqueur acide, ce que l'éther exécute très-exactement, et l'on recueille jusqu'aux moindres traces de nitrobenzine.

On décante l'éther avec une pipette et on le filtre, afin de l'isoler plus complétement de la liqueur acide. L'éther est placé dans une petite cornue tubulée, et distillé rapidement, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une seule goutte de liqueur dans la cornue : cette goutte contient toute la nitrobenzine; il faut s'arrêter alors, afin d'éviter de volatiliser celle-ci.

Dans la cornue on introduit alors 1 à 2 centimètres cubes d'acide acétique à 8° et une pincée de limaille de fer, et on chauffe le tout sur une flamme excessivement faible, de façon à n'opérer qu'une distillation très-lente. On recueille le produit distillé, qui renferme maintenant de l'aniline, mêlée avec un peu d'acide acétique. Quand le liquide de la cornue est évaporé presque à sec, on verse dans celle-ci 2 ou 3 centimètres cubes d'eau et on reprend la distillation.

Les liqueurs distillées sont réunies; si l'aniline s'en sépare à l'état liquide, on peut essayer sur elle directement l'action d'une solution aqueuse étendue de chlorure de chaux. Mais, si la proportion d'aniline est très-faible, elle demeure dissoute, et la présence de l'acide acétique empêche la réaction. Dans ce cas, on ajoute à la liqueur une parcelle de chaux éteinte, on filtre, on vérifie l'alcalinité de la liqueur filtrée, et on essaie celle-ci par la solution aqueuse étendue de chlorure de chaux : cette solution doit être faite à froid et filtrée. On opère le mélange des deux liqueurs dans une soucoupe de porcelaine, afin de mieux voir la teinte bleue.

Toutes ces précautions sont un peu minutieuses, mais elles donnent aux réactions une sensibilité extraordinaire.

On en jugera par les chiffres suivants :

Ayant mêlé 2 parties de benzine avec 100 parties d'hydrure de caproylène purifié, j'ai pris 1 centimètre de la liqueur et je lui ai fait subir la série des traitements ci-dessus; j'ai obtenu très-nettement la couleur bleue finale.

Cette même épreuve, appliquée aux pétroles volatils vers 80°, et non purifiés par l'acide azotique, fournit également les caractères de la benzine.

Dans une autre expérience, j'ai opéré sur le produit brut provenant de la transformation en polymères, par la chaleur, de 10 centimètres cubes d'acétylène produit qui renferme au plus 5 à 6 milligrammes de benzine; j'ai traité ce produit par l'acide azotique fumant, dans la cloche courbe même où s'était opérée la transformation et à laquelle il était demeuré adhérent, et j'ai obtenu successivement la nitrobenzine, l'aniline, puis la couleur bleue avec une grande intensité.

Parmi les caractères que je viens de présenter, la distillation, l'action de l'iode et celle de l'acide sulfurique sont surtout propres à isoler la benzine; tandis que l'action du chlore et celle de l'acide azotique (avec les transformations consécutives) sont éminemment propres à la caractériser ensuite.

II. — Styrolène.

Voici les caractères principaux qui peuvent servir soit à isoler ce carbure, soit à le distinguer. Ils s'appliquent au carbure du styrax comme à celui de l'acide cinnamique, ou du goudron de houille, et en général au styrolène d'origine pyrogénée.

1° *Point d'ébullition*, 145°.

2° *Action de la chaleur.* — On sait que le styrolène chauffé en vase scellé à 200°, pendant quelques heures, se change en un polymère résineux (métastyrol), et que ce polymère, distillé brusquement, reproduit le styrolène. Cette dernière métamorphose s'opère entre 300 et 320°. J'ai vérifié que ces caractères s'appliquent également au styrolène mélangé avec d'autres carbures. Ainsi, ayant mêlé 0gr,5 de styrolène avec 10 centim. cubes de toluène, j'ai chauffé le tout à 200° dans un tube scellé; le liquide distillé ensuite a laissé un résidu résineux représentant à peu près la totalité du styrolène, et ce résidu, chauffé à 320°, a régénéré le styrolène avec toutes ses propriétés. Je montrerai plus loin l'application de cette propriété spécifique à la recherche du styrolène dans les liquides pyrogénés.

3° *Action de l'iode.* — L'iode libre se dissout abondamment dans le styrolène; en même temps, il se produit un vif dégagement de chaleur, et parfois un peu d'acide iodhydrique. La masse, reprise par une solution étendue de soude, ou mieux, d'acide sulfureux, ne reproduit

plus de styrolène (si l'action de l'iode a été suffisante), mais à sa place un polymère incolore, de consistance résineuse.

4° *Action du brome.* — Le brome attaque vivement le styrolène. Si l'on refroidit la masse, avec la précaution d'ajouter le brome par petites parties, on obtient un bromure cristallisé qui est décrit dans les traités. Cette réaction réussit également lorsque le styrolène est mêlé avec 2 ou 3 parties de benzine; le produit, purifié par l'agitation avec une solution alcaline, demeure liquide, parce que le bromure est dissous dans la benzine inattaquée; mais ce composé apparaît par l'évaporation spontanée de celle-ci. Cependant lorsque le styrolène est mêlé avec des carbures altérables par le brome, la formation du bromure cristallisé ne peut plus être obtenue d'une manière assurée.

5° *Action du chlore.* — Le chlore gazeux attaque le styrolène, avec formation d'un liquide particulier, réaction très-différente de celle qu'il exerce sur la benzine.

6° *Action des métaux alcalins et des alcalis.* — Nulle.

7° *Action de l'iodure de potassium ioduré.* — En observant avec quelle énergie l'iode agit sur le styrolène, j'ai pensé qu'en modérant cette réaction on pourrait obtenir une combinaison. J'ai réussi en effet, en opérant avec une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium. Cette solution doit être telle qu'elle ne précipite pas par l'eau. Il suffit d'introduire dans un tube fermé par un bout une goutte de styrolène et 1 centimètre cube de cette liqueur, d'agiter le tout pendant quelques instants à froid, puis d'étendre la liqueur de son volume d'eau, pour voir se séparer un iodure de styrolène en beaux cristaux. Cet iodure se maintient pendant quelque temps; il n'est pas détruit par une solution étendue de soude ou d'acide sulfureux, lesquelles éliminent l'iode. Cependant c'est un corps peu stable; soit isolé, soit en présence de l'eau-mère au sein de laquelle il a pris naissance, il ne tarde pas à se détruire en perdant son iode et en se changeant en un polymère résineux. Ces changements ont lieu en quelques heures. La même transformation s'effectue instantanément lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, puis le polymère s'enflamme et brûle sans résidu.

L'iodure de styrolène se dissout aisément dans l'éther et dans les carbures liquides; mais il ne peut plus être régénéré par l'évaporation spontanée de ces dissolutions, à moins que le dissolvant ne soit à peu près saturé. En général, on obtient à sa place les polymères résineux. Aussi l'iodure de styrolène ne peut-il être obtenu qu'avec du styrolène pur ou à peu près.

Ce composé est extrêmement caractéristique du styrolène, tant par sa cristallisation que par sa destruction spontanée consécutive. Je n'ai rencontré aucun carbure qui donnât naissance à un composé cristallisé analogue, sous l'influence de l'iodure de potassium ioduré. Cependant ce réactif attaque également l'essence de térébenthine et divers carbures contenus dans les huiles légères de houille non purifiées par l'acide sulfurique concentré (mais lavées avec des solutions alcalines concentrées et acides diluées) ; il se forme par là des produits iodés et des polymères spéciaux, tous liquides, isolables par l'action de l'acide sulfureux, mais dont aucun ne cristallise.

8° *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Cet acide transforme immédiatement et entièrement le styrolène en polymères fixes ou volatils au-dessus de 300°, avec un vif dégagement de chaleur.

9° *Action de l'acide azotique fumant.* — Cet acide attaque vivement le styrolène à froid, mais il laisse quelque peu de substance résineuse indissoute. La dissolution étendue d'eau laisse, après quelques instants, précipiter une matière nitrée résineuse, que l'éther dissout *incomplétement.* Distillée avec de l'eau, cette matière fournit un peu de liquide, analogue à la chloropicrine ; mais la presque totalité demeure dans la cornue, sous la forme d'une résine fixe et visqueuse. Le même produit, distillé lentement avec de l'acide acétique et du fer, fournit une liqueur jaunâtre qui ne donne aucune des réactions colorantes de l'aniline. La formation de ces résines nitrées, en partie insolubles dans l'éther et fixes, distingue à première vue le styrolène des carbures benzéniques ; mais elle se présente aussi avec divers autres carbures, tels que les polymères de l'acétylène et les dérivés de la distillation des cinnamates, moins volatils que le styrolène.

Tels sont les principaux caractères du styrolène. Ceux qui permettent de l'isoler sont : la distillation et la transformation polymérique par la chaleur (1), suivie d'une régénération, comme il va être dit. Au contraire, l'action de l'iode, du brome et de l'iodure de potassium ioduré sont caractéristiques du styrolène une fois qu'il est isolé.

Sur la présence du styrolène dans les huiles de goudron de houille, par M. BERTHELOT.

Ayant observé la transformation polymérique de l'acétylène en benzine et en styrolène, et étant conduit à attribuer la formation pyro-

(1) Les polymères formés sous l'influence des acides ne régénèrent pas le styrolène par distillation.

génée de la benzine, dans la plupart des cas, à une origine analogue, j'ai pensé que la formation de cette même benzine, dans les conditions de la distillation sèche, et celle des autres polymères de l'acétylène devaient être en général simultanées.

Comme contrôle de cette opinion, j'ai recherché dans les huiles de goudron de houille, qui renferment déjà de la benzine, la présence du styrolène, le seul de ces polymères pour lequel je possède des caractères suffisants.

A cette fin, j'ai dû d'abord me procurer les huiles de goudron de houille, avant qu'elles eussent subi le traitement ordinaire par l'acide sulfurique concentré, ce traitement ayant pour résultat de faire disparaître le styrolène en le changeant en polymères. Ces produits n'existent pas dans le commerce. La Compagnie parisienne du gaz de l'éclairage, par l'intermédiaire de M. Audouin, ingénieur, chef des travaux chimiques, a eu l'obligeance de mettre ses préparations à ma disposition; je prie ce savant de vouloir bien recevoir mes remerciements à ce sujet.

Les huiles légères brutes ont été agitées d'abord avec de la soude concentrée, pour éliminer les phénols et les acides, puis avec de l'acide sulfurique étendu de 20 parties d'eau, pour éliminer les alcalis; j'ai procédé ensuite à des rectifications fractionnées. Sans entrer dans de longs détails à cet égard, il me suffira de dire que, par quatre séries de distillations systématiques, j'ai isolé finalement les carbures volatils entre 144 et 150°, mélange encore fort complexe. J'ai introduit ces carbures dans des tubes de verre scellés qui ont été chauffés au bain d'huile vers 200° pendant quelques heures, afin de changer le styrolène en métastyrolène.

Les liquides, réunis et rectifiés jusqu'à 300°, ont laissé à cette température un résidu assez abondant; ce résidu renfermait du métastyrolène et divers autres polymères dérivés des carbures primitifs; chauffé à une plus haute température, et jusqu'au point d'ébullition du mercure, il a fourni un liquide renfermant du styrolène, mêlé avec divers autres corps, polymères pour la plupart des carbures primitifs, mais volatils sans décomposition et seulement à une haute température; ces derniers caractères les distinguent du métastyrolène.

J'ai donc repris ce liquide complexe et je l'ai rectifié une dernière fois; entre 145 et 150°, il a passé un carbure qui possède l'odeur et les propriétés chimiques du styrolène, telles qu'elles ont été définies ci-dessus. J'ai vérifié notamment la transformation polymérique par l'acide sulfurique, la formation du bromure cristallisé; enfin et sur-

tout la formation de l'iodure cristallisé spécifique, au contact de l'iodure de potassium ioduré, etc.

La proportion de styrolène ainsi régénéré, après toute une suite régulière de métamorphoses, est très-faible. Dans mon expérience elle représentait environ 2 centièmes du carbure primitivement volatil entre 144 et 150°; la proportion du styrolène préexistant dans ce carbure est évidemment beaucoup plus notable, mais elle ne saurait former qu'une faible quantité du produit total.

Quoi qu'il en soit, la présence du styrolène dans le goudron de houille me paraît une confirmation des vues énoncées au début de cette note; il est probable que ce goudron contient également les autres polymères de l'acétylène.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Nouvelles recherches sur les lois des proportions multiples, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels, par **M. J. STAS** (1).

Dans une introduction rédigée avec une clarté remarquable, M. Stas commence par discuter quelques objections soulevées par M. Marignac, à l'occasion du premier travail de l'auteur sur les poids atomiques, travail dont les conclusions infirmaient d'une manière absolue les rapports admis entre les poids atomiques des corps simples d'après la loi de Prout.

L'auteur commence par rappeler que M. Marignac s'était montré, comme M. Dumas, partisan des idées de Prout, c'est-à-dire, en fin de cause, de l'hypothèse de l'unité de la matière. L'habile chimiste genévois n'avait pas trouvé dans les premières déterminations de M. Stas

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique* (1865). — Nous avons déjà rendu compte des premières recherches de l'auteur sur les poids atomiques, publiées en 1860 (*Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 161 [1861]). Depuis, le savant chimiste belge a cru devoir soumettre à un nouveau contrôle la détermination de divers poids atomiques, afin de répondre aux objections qui lui avaient été faites sur ses conclusions qui infirmaient d'une manière si absolue la loi du doct. Prout relative aux poids atomiques des corps simples. Ces nouvelles recherches composent trois mémoires présentés à l'Académie royale de Belgique.
F. L.

des arguments suffisants pour rejeter l'opinion que les poids atomiques sont des multiples les uns des autres par des nombres entiers, en choisissant, toutefois, pour unité un poids atomique hypothétique moindre que celui de l'hydrogène (1).

M. Stas passe en revue les résultats consignés dans le mémoire remarquable de M. Dumas sur les équivalents des corps simples (2) et émet l'opinion que les nombres obtenus par son illustre maître ne présentent pas des garanties suffisantes d'exactitude : 1° parce que les expériences ne portent pas habituellement sur des quantités suffisantes de matière ; 2° parce que le plus grand nombre des déterminations de M. Dumas reposent sur les poids atomiques de l'argent et du chlore considérés comme représentés respectivement par 108 et 35,5, fait qui ne lui paraît pas suffisamment démontré.

Étant parvenu avec une rare habileté à reculer les limites de précision des analyses et des synthèses nécessaires à ses déterminations, qui portent sur des masses relativement considérables (3), M. Stas devait se trouver forcément amené par la sévérité de son esprit à l'égard des lois admises sans vérification minutieuse, à soumettre à une révision attentive la loi des proportions définies et celle des proportions multiples, afin de ne pas s'appuyer pour ses démonstrations sur des bases qui n'auraient pas présenté des garanties d'exactitude absolue.

Aussi, dans le premier mémoire intitulé : RECHERCHES NOUVELLES SUR LES LOIS DES PROPORTIONS DÉFINIES (1865), l'auteur a-t-il traité d'abord la question de la *constance de composition des substances dites stables;* il lui a semblé nécessaire de s'assurer que, lors de la formation des composés, la pression et la température n'exercent aucune influence

(1) Voir les observations de M. Marignac à la suite du premier travail de M. Stas (*Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 171 [1861], et la note de M. Marignac en réponse aux nouvelles recherches de M. Stas (*à la suite de cet extrait*, p. 308).

(2) *Mémoire sur les équivalents des corps simples : Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 129 (1843).

(3) Remarquons toutefois que, dans son mémoire sur la synthèse de l'eau et le poids atomique de l'hydrogène (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., t. VIII, p. 189 [1843], M. Dumas avait eu recours à l'emploi de masses considérables. Dans son dernier travail sur les équivalents des corps simples, le même savant crut devoir renoncer à ce système d'expériences, ne paraissant pas admettre que la rigueur des nombres obtenus soit réellement en raison directe de la masse mise en expérience, par suite de la nécessité de faire intervenir plusieurs éléments de corrections.

Ajoutons cependant qu'en dehors de la *réduction des pesées au vide* M. Stas a su se rendre pour ainsi dire indépendant des corrections, par les artifices, apportés aux dispositions des expériences. F. L.

sur les rapports que l'on observe entre les proportions des éléments constituants.

I. Cette démonstration est fournie à l'auteur par ce fait : que le rapport du chlorure d'ammonium à l'argent, dans le chlorure d'argent formé, est constant, quel que soit le mode de formation du chlorure d'ammonium ou du chlorure d'argent.

Dans ce même mémoire, l'auteur a aussi traité de *l'invariabilité des rapports en poids des éléments formant les combinaisons chimiques*. Il s'agit de savoir, par exemple, si dans deux corps, l'un binaire, tel que A B, l'autre ternaire, A B C, renfermant deux éléments communs A et B, le rapport pondéral de A à B reste constant. Ainsi, par exemple, dans le sulfure de baryum, le rapport pondéral du soufre au métal est-il rigoureusement le même que dans le sulfate de baryte?

L'auteur a institué dans ce but trois séries de recherches pour arriver à une démonstration rigoureuse.

II. L'iodate, le bromate et le chlorate d'argent ont été transformés en iodure, bromure et chlorure d'argent par l'acide sulfureux, et l'expérience a prouvé qu'il n'y avait pas mise en liberté de la moindre trace d'iode, de brome ou de chlore.

« De la combinaison de ces deux ordres de faits (I et III), il résulte, dit l'auteur (et nous transcrivons ici textuellement ce passage), que les corps s'unissent dans des rapports absolument fixes et invariables, que ces rapports sont de véritables *constantes*, et que les lois des proportions chimiques qui ont servi de base expérimentale à l'*hypothèse atomique* sont des lois mathématiques, comme les chimistes l'ont admis depuis bientôt un demi-siècle. La conséquence légitime que je puis en déduire est donc que les composés produits dans les *conditions normales de leur formation* doivent *nécessairement* renfermer leurs éléments simples dans les proportions rigoureuses de ces *constantes*. »

L'auteur se croit donc fondé à dire « que le doute soulevé par M. Marignac au sujet de la synthèse de l'azotate et du sulfure d'argent n'est point fondé en principe, et que les objections que ce savant en a déduites ne sont pas plus fondées que le doute lui-même. »

M. Stas s'est proposé de donner de la loi des proportions définies une démonstration indirecte en cherchant si le poids atomique d'un même corps reste invariable lorsqu'il est déterminé non-seulement à l'aide de méthodes indépendantes, mais à l'aide de corps différents. Si dans ces conditions les poids atomiques déterminés se montrent identiques, on ne saurait admettre que la loi des proportions définies, au lieu d'être une loi rigoureuse, n'est qu'une *loi limite*.

L'auteur, voulant rendre la preuve aussi rigoureuse que les conditions le permettent, a cru indispensable de changer radicalement *le système de synthèse et d'analyse* employé par tous les chimistes, système qu'il appelle *synthèse* ou *analyse par différence*.

Il a pensé « que, dans les synthèses et les analyses qui ont pour but la détermination des poids atomiques, il faut employer une méthode dans laquelle on fixe par l'expérience même, outre le poids de chaque élément séparé, le poids des éléments réunis. Ainsi, pour une synthèse de deux corps A et B, il faut déterminer le poids de A, le poids de B, puis, après leur union, le poids de A B produit; et de la même manière, dans l'analyse d'un composé A B C, le poids de A B et le poids de C qui en dérivent. Ce n'est qu'autant qu'on réalise ces conditions qu'on peut mesurer exactement la limite d'erreur que comportent toutes les opérations. »

L'auteur a appliqué rigoureusement ce système à la synthèse de l'iodure et du bromure d'argent et à l'analyse de l'iodate de ce métal; il avoue avoir échoué en ce qui concerne l'application à l'analyse du bromate et du chlorate d'argent, par des motifs qu'il indique dans son travail.

Les résultats auxquels M. Stas est arrivé sont consignés dans son deuxième mémoire, intitulé : *Recherches nouvelles sur les poids atomiques de l'argent, de l'iode, du brome et du chlore, faites dans le but de constater si le poids atomique de l'argent, déterminé à l'aide de ces trois méthodes, est le même et si ces poids atomiques sont conformes à l'hypothèse de Prout.* Ce mémoire se compose des neuf paragraphes suivants :

1° *Des systèmes employés pour faire des synthèses et des analyses.*
2° *Synthèses par différence de l'iodure d'argent.*
3° *Synthèses par somme et synthèses complètes de l'iodure d'argent.*
4° *Synthèses par différence du bromure d'argent.*
5° *Synthèses par somme et synthèses complètes du bromure d'argent.*
6° *Analyses complètes de l'iodate d'argent.*
7° *Analyse par différence de l'iodate d'argent.*
8° *Analyse par différence du bromate d'argent.*
9° *Analyse par différence du chlorate d'argent.*

« Les conséquences qui découlent de ces longs et pénibles travaux sont que la composition de l'iodure, du bromure et du chlorate d'argent, déterminée il y a vingt ans par M. Marignac, est rigoureusement exacte; que la composition de l'iodure d'argent est absolument inconciliable avec l'hypothèse de Prout; que la composition de l'iodate, du bromate et du chlorate d'argent ne se concilie pas davantage avec

cette hypothèse; que le poids atomique de l'argent déduit de ces *trois données indépendantes entre elles* est presque absolument le même, et se confond avec le poids atomique déduit de la synthèse du chlorure et de l'analyse du chlorate d'argent faites par M. Marignac, de la synthèse du sulfure et de l'analyse du sulfate d'argent exécutées par l'auteur. »

En effet, on arrive pour le poids atomique de l'argent aux résultats *moyens* suivants :

1°	D'après les synthèses du chlorure et les analyses du chlorate faites par M. Marignac.					107,915
2°	Synthèses	du sulfure	et analyses	du sulfate	(Stas)	107,920
3°	id.	de l'iodure	id.	de l'iodate	id.	107,928
4°	id.	de bromure	id.	du bromate	id.	107,921
5°	id.	du chlorure	id.	du chlorate	id.	107,937

Ces résultats, on le voit, présentent un accord extrêmement remarquable; le poids atomique de l'argent, déterminé et vérifié à l'aide de *quatre données absolument indépendantes entre elles*, acquiert un degré de certitude qu'il n'avait pas encore atteint.

Nous regrettons que le défaut d'espace ne nous permette pas de reproduire avec détails les expériences de l'auteur, les précautions savantes et minutieuses auxquelles il a eu recours pour assurer l'exactitude des résultats.

M. Stas a voulu encore soumettre les autres résultats consignés dans ses premières recherches (1) à une nouvelle vérification, en se servant de méthodes différentes et indépendantes.

Tel est le poids atomique de l'azote, représenté par le nombre rond 14,00 d'après l'hypothèse de Prout (pour H = 1). Dans la supposition où le rapport des poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène serait réellement :: 1 : 16,00, M. Stas trouve, en partant du chlorure d'ammonium, que le poids atomique de l'azote serait 14,06; en le déduisant de la synthèse de l'azotate d'argent, il obtient :

Maximum	14,046
Minimum	14,041

L'auteur regrette de n'avoir pu soumettre ces derniers résultats au contrôle direct de l'*analyse exécutée d'après le système exposé plus haut*, c'est-à-dire en pesant le composé et chacun de ses éléments isolés. A défaut de ce moyen, l'auteur a eu recours à une voie indirecte qui, entre ses mains, a fourni des résultats extrêmement concordants. Ce moyen consiste dans la *transformation des chlorures en azotates*.

(1) *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* (1860).

Il a d'ailleurs été employé par M. Penny.

Les recherches de M. Stas ont porté sur les chlorures de potassium, de sodium et de lithium. Il a également refait de nouvelles synthèses de l'azotate d'argent, afin de déduire avec certitude le poids atomique de l'azote du rapport des poids de chlorure et d'azotate produits par une unité de poids d'argent.

Le poids atomique du lithium, déterminé il y a quelques années par M. C. Diehl, plus récemment par M. Troost dans son beau travail sur le lithium et ses composés, a été de nouveau vérifié par les dernières recherches de M. Stas.

D'après la loi des proportions chimiques et d'après la composition des azotates, la différence entre le poids d'une molécule d'un chlorure et celui d'une molécule de l'azotate correspondant doit être égale à une *constante*, représentée par la différence existant entre le poids atomique du chlore et la somme des poids de 1 atome d'azote et de 3 atomes d'oxygène. En supposant Cl = 35,5, Az = 14,00, O = 16,00, la *constante* doit être = 26,50.

Le troisième mémoire est intitulé : *Recherches faites dans le but de déterminer et de contrôler les poids atomiques de l'azote, du brome, du chlore, de l'argent, du lithium, du potassium et du sodium.*

Les principaux paragraphes de ce troisième mémoire ont pour titre :

5°	Détermination du rapport entre le chlorure et l'azotate de potassium.			
7°	id.	id.	id.	de sodium.
13°	id.	id.	id.	de lithium.
11°	id.	le chlorure de lithium et l'argent.		
14°	Nouvelles synthèses de l'azotate d'argent.			

Les résultats obtenus dans cette partie des recherches présentent également la concordance la plus remarquable. L'auteur se croit autorisé à conclure que la *constante* 26,5, admise pour représenter la différence entre Az + O^3 et Cl, en admettant pour le chlore, l'azote et l'oxygène les équivalents théoriques adoptés d'après l'hypothèse de Prout, ne saurait subsister en considérant les nouvelles expériences et que de plus elle n'est pas égale à 26,5. Les écarts ne sont pas, en effet, de l'ordre des erreurs d'observation.

On en jugera par les nombres suivants :

Pour le potassium, suivant qu'on prend K = 39,125 ou 39,250,		
La différence [(Az + O^3) — Cl] est comprise entre		26,553 et 26,640
Pour le sodium	cette différence est	26,591
Pour le lithium	id.	26,603
Pour l'argent	id.	26,607

« Mes travaux, dit l'auteur, établissent que cette différence devient une *constante*, du moment que, pour calculer les résultats, on prend non les chiffres de l'hypothèse, mais *ceux déduits directement de l'expérience.* »

Dans ce cas, le chlore étant = 35,457,

Et	K =	39,130	La différence est :	26,586
	Na =	23,043	id.	26,591
	Li =	7,022 (1)	id.	26,589
	Ag =	107,930	id.	26,587
			Moyenne :	26,588

« Il y a donc une différence de 1/265 sur le poids total de la constante, ou de près d'un *dixième* d'atome d'hydrogène entre le calcul et le résultat des expériences concordantes. » L'auteur fait remarquer « que cette différence constitue une erreur *seize* fois plus grande que l'écart moyen observé dans ses expériences sur le chlorure de potassium, *douze* fois plus grande que l'écart moyen pour le chlorure de sodium, et *quarante* fois plus grande que l'écart moyen des déterminations du rapport entre le chlorure et l'azotate de lithium, et que l'écart moyen entre les nouvelles synthèses de l'azotate d'argent. »

Le poids atomique de l'azote qui dérive de ces travaux est, d'après le rapport en poids :

Du chlorure	de potassium	à l'azotate	14,043
Id.	de sodium	id.	14,048
Id.	de lithium	id.	14,046
Id.	d'argent	id.	14,044
		Moyenne :	14,045

L'écart moyen ne dépasse donc pas 1/4000 de la valeur.

Les anciennes synthèses de l'azotate d'argent par M. Stas avaient donné :	14,041
Les *nouvelles* synthèses du même auteur conduisent à	14,042
Moyenne générale :	14,044

L'auteur en conclut qu'on ne saurait admettre que l'azote a pour poids atomique 14,00, et que *l'hypothèse qui a fait admettre ce nombre n'est point fondée en expérience.* Il pense avoir prouvé également que :

1°	Le poids atomique	du potassium	est compris entre	39,130	et	39,135
2°	id.	du sodium	id.	23,042	et	23,045
3°	id.	du lithium	id.	7,020	et	7,024
4°	id.	de l'argent	id.	107,925	et	107,930
5°	id.	du chlore	id.	35,455	et	35,460

(1) M. Troost avait cru pouvoir adopter 7 en nombre rond pour le poids atomique du lithium, d'après ses expériences.

L'auteur s'étant attaché, dans ses nouvelles recherches, à obtenir de grandes quantités de brome pur, a préparé de grandes quantités de bromate et de bromure de potassium purs; il en a profité pour contrôler les poids atomiques du brome et du potassium, et pour déterminer de nouveau, comme il l'avait fait dans ses anciennes recherches, le rapport entre le bromure de potassium et l'argent. L'exposé de ces recherches termine le troisième mémoire; le chapitre en question (xv) a pour titre : *Détermination du rapport proportionnel entre le bromure de potassium et l'argent.*

L'auteur établit que, l'argent étant 107,93, le poids atomique du potassium est compris entre 39,130 et 39,144, celui du brome entre 79,945 et 79,965.

Les recherches de M. Marignac, en 1843, conduisaient exactement aux mêmes nombres.

Telle est l'indication sommaire des recherches entreprises par l'auteur dans ces cinq dernières années pour s'assurer par l'expérience s'il existe ou non un rapport simple entre les poids des corps qui s'unissent pour former des combinaisons chimiques.

Nous devons renvoyer le lecteur à chacun des mémoires précités pour les développements propres à faire juger de la perfection des méthodes et des expériences. A chacun de ces mémoires se trouvent jointes des figures destinées à l'intelligence des opérations et des appareils qui y sont décrits. A la fin de son introduction, l'auteur s'exprime en ces termes, que nous croyons devoir reproduire textuellement :

« J'ai cherché si la loi des proportions chimiques est une *loi limite* ou une *loi absolument exacte;* je pense avoir prouvé qu'elle est l'expression d'une relation mathématique. Je crois avoir également démontré que le poids atomique d'un même corps, déterminé à l'aide de différents éléments et de méthodes indépendantes entre elles, poids atomique qui doit être identique, l'est effectivement dans la limite d'exactitude à laquelle il est possible d'atteindre par nos moyens actuels d'investigation.

« Les valeurs des poids atomiques qui découlent de toutes ces recherches sont les suivantes :

L'oxygène étant pris, par *hypothèse,* =	16,000
L'argent est	107,930
L'azote	14,044
Le brome	79,952
Le chlore	35,457
L'iode	126,850
Le lithium	7,022
Le potassium	39,137
Le sodium	23,043

« Ces poids atomiques sont nécessairement des *moyennes*, mais comme les valeurs résultent de déterminations qui ont subi, pour la plupart, des contrôles nombreux, obtenus à l'aide de méthodes indépendantes entre elles, je pense qu'on peut considérer comme certaine la première décimale et comme très-probable la deuxième décimale de presque tous, sinon de tous ces poids atomiques.

« Lorsqu'on veut se renfermer dans une *unité* dont l'expérience peut répondre, on constate aisément qu'il n'y a pas de rapport simple entre ces différents poids atomiques.

« J'ai dit expressément que toutes ces valeurs sont déterminées en fonction de l'oxygène, pris *hypothétiquement* = 16. Si on les rapporte à l'hydrogène, pris pour unité, on doit nécessairement les corriger du fait de la différence qui existe entre le poids atomique de l'oxygène déduit de l'expérience et le poids atomique admis par hypothèse. Or, le rapport de l'hydrogène à l'oxygène n'est pas connu avec certitude. D'après l'ensemble de tous les travaux exécutés sur la composition de l'eau, sur les densités de l'hydrogène et de l'oxygène, sur le rapport proportionnel entre le chlorure d'ammonium et l'argent, je suis *porté à croire* que l'hydrogène étant 1, le poids atomique de l'oxygène ne peut guère dépasser 15,96. Si donc on réduit toutes les valeurs inscrites ci-dessus proportionnellement à la différence existant entre 15,96 et 16,00, c'est-à-dire de 1/460, on arrive aux résultats suivants :

L'hydrogène étant	1,000
L'oxygène est	15,960
L'argent	107,660
L'azote	14,009
Le brome	79,750
Le chlore	35,368
L'iode	126,533
Le lithium	7,004
Le potassium	39,040
Le sodium	22,980

« Dans ce cas, les poids atomiques de l'azote et du lithium sont sensiblement représentés par des nombres entiers, mais les poids atomiques de l'oxygène, de l'argent, du chlore, de l'iode, du potassium s'éloignent tellement des nombres entiers ou de fractions simples, qu'il me semble difficile, sinon impossible d'y découvrir une relation simple. De tout ce qui précède il résulte que je n'ai rien à changer aux conclusions par lesquelles j'ai terminé mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* en 1860. La simplicité de rapport de poids que présuppose l'hypothèse de Prout entre les masses qui interviennent dans l'action chimique ne s'observe donc point dans l'expé-

rience; *elle n'existe point dans la réalité des choses.* En effet, ces *rapports, tels qu'ils se présentent à nous, sont incommensurables.*

« Du reste, M. Dumas, sur les travaux duquel se fondent les partisans de l'hypothèse de Prout, admet aujourd'hui que les chiffres déduits de l'expérience offrent avec ceux que présuppose l'hypothèse du chimiste anglais un écart plus considérable que celui qu'on peut légitimement attribuer à l'erreur inévitable de l'observation. Cependant, convaincu qu'il est que cette hypothèse est l'expression d'une *vérité philosophique,* il considère la loi de Prout comme *une loi limite,* à l'égal des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Réduite à ces termes, l'hypothèse du chimiste anglais échappe aux investigations de ceux qui croient devoir se baser uniquement sur l'expérience pour rechercher et établir les lois qui régissent la matière; elle rentre dans le domaine de la spéculation pure, qui n'a et ne peut avoir rien de commun avec les procédés, les exigences et les principes des sciences exactes. Encore un mot et j'ai fini. La loi de Prout n'étant pas vérifiée par l'expérience, est-il conforme aux vrais principes de la science d'inscrire dans les ouvrages des poids atomiques représentés par des *nombres entiers ou suivis de fractions simples,* en prenant l'hydrogène pour unité, comme le font aujourd'hui grand nombre de chimistes? Dans l'usage *ordinaire,* peut-on, sans inconvénient, se servir de nombres entiers ou suivis de fractions simples? La plupart des poids atomiques, déterminés avec soin, se rapprochent tellement des chiffres calculés, qu'il a fallu recourir à tous les artifices, à tous les raffinements de l'analyse pour démontrer qu'ils ne sont pas absolument exacts; il est évident, d'après cela, que, dans les calculs ordinaires on peut s'en servir, certain que l'on est que l'erreur commise ainsi sera toujours aussi petite au moins que celle qui résulte, dans la majeure partie des cas, de l'opération que l'on se propose de vérifier par le calcul. Du reste, il va de soi que dans les calculs, l'emploi des poids atomiques, plus ou moins rapprochés de la vérité, est corrélatif du degré d'exactitude auquel on veut atteindre. Il doit en être de l'usage des poids atomiques comme des pesées et des mesures elles mêmes; quoiqu'il faille des poids et des mètres étalons, il n'y a aucune utilité et surtout aucune nécessité à s'en servir pour les pesées ou les mesures qui n'exigent pas ou ne comportent pas le degré d'exactitude que présuppose l'emploi d'étalons. Si je suis d'accord sur ce point avec la plupart des chimistes, je ne le suis plus en ce qui concerne l'inscription, dans divers ouvrages, de poids atomiques *calculés* ou *approximatifs,* en remplacement de poids atomiques déterminés par l'expérience. Lorsqu'on a pour but d'instruire ou d'exposer ce qui est dans

la réalité des phénomènes de la nature, il n'est pas plus permis de substituer l'erreur à la vérité qu'il n'est possible de transiger avec un principe qu'on sait ne pas être vrai. »

Sur les poids atomiques des éléments. Observations sur le mémoire précédent, par M. C. MARIGNAC (1).

A l'occasion du compte rendu du premier travail de M. Stas sur les rapports des poids atomiques des corps simples entre eux, j'ai présenté, il y a cinq ans (2), quelques observations; j'ai exprimé que les limites possibles de la précision avaient été atteintes dans l'exécution de ces expériences; je m'étais seulement permis de soulever quelques doutes, non sur l'exactitude des déterminations, mais sur la rigueur des conclusions de l'auteur, savoir : qu'il n'existait aucun rapport simple entre les poids atomiques des éléments. J'avais exprimé le vœu que ces déterminations pussent être répétées en variant les procédés, afin de pouvoir prononcer avec certitude : que les écarts entre l'expérience et les nombres théoriques dépassaient les limites des erreurs possibles d'observation résultant de la comparaison des nombres obtenus par ces différentes méthodes. En suivant cette marche, on aurait reconnu si les différences pouvaient être attribuées à des anomalies dans la constitution des composés dont l'analyse conduisait aux poids atomiques proposés.

Dans l'introduction qui précède l'exposé de ses nouvelles recherches, M. Stas a donné une extension trop grande à ma pensée; il a considéré mes observations comme la négation du principe de la loi des proportions définies et de l'invariabilité des poids atomiques. Tel n'était pas le sens de mes observations, et je n'ai jamais eu l'intention de révoquer en doute ces principes fondamentaux de la chimie. Je me suis borné à soulever la question de savoir si certaines combinaisons, présentant des caractères définis et une composition constante, ne pourraient pas contenir, par suite des conditions mêmes de leur préparation et de leur purification, un petit excès de l'un ou de l'autre de leurs principes constituants. Je citais comme exemple l'acide sulfurique monohydraté, dont on a considéré pendant longtemps la composition comme parfaitement déterminée et subsistant à la distillation,

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles*, nouvelle période, t. XXIV, p. 371, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. IV, Supplement-Band, 2. fascicule (1866).

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 171 (1861).

tandis qu'il a été prouvé ultérieurement que ce composé renferme alors un petit excès d'eau; cependant on ne saurait révoquer en doute l'existence du composé SO^3,HO, qui peut être obtenu par la cristallisation.

J'avoue que je conserverai les doutes que j'exprimais à cette époque tant qu'il ne m'aura pas été démontré par des expériences exactes et comparatives que les procédés de préparation employés pour obtenir les corps auront fourni ceux-ci à un état de pureté absolue.

Mais je me hâte maintenant d'ajouter que les nouvelles déterminations de M. Stas établissent, à mon sens, d'une manière positive, qu'aucune des objectées soulevées par moi ne peut exister à l'égard des corps qui ont servi aux détérminations de l'auteur. Mais ces déterminations mêmes montrent combien on doit être réservé pour se prononcer sur l'état de pureté d'un corps.

En effet, M. Stas a prouvé que l'iodate d'argent obtenu en partant de l'azotate d'argent ne pouvait être par aucun moyen dépouillé de l'excès de ce dernier sel. Il a prouvé également qu'il lui avait été impossible jusqu'à présent d'obtenir le carbonate de potasse absolument exempt d'une trace de silice.

S'il est prouvé que certaines substances ne peuvent pas être purifiées d'une manière absolue, ne peut-on pas aussi admettre que certains composés pourraient, dans quelques cas, contenir un petit excès de l'un de leurs éléments constituants, comparativement à la proportion normale?

Quoi qu'il en soit, je ne regrette pas d'avoir soulevé cette objection, si elle a pu contribuer en quelque chose à la conception et à la réalisation des nouveaux travaux de M. Stas sur ce sujet. C'est là un magnifique travail qui restera comme un modèle admirable de patience et de persévérance pour triompher des difficultés, et d'habileté pour atteindre les dernières limites d'exactitude dans l'analyse et la synthèse.

Je mettrai ci-dessous en regard les résultats obtenus par M. Stas dans son premier mémoire, ce qui fera ressortir l'extrême faiblesse des différences qui existent entre les premiers nombres de l'auteur et ceux qui se trouvent consignés dans son dernier mémoire, malgré les précautions inouïes qu'il a observées. Le poids atomique de l'oxygène est pris = 16, et dans ce tableau j'ai adopté pour le poids atomique de l'hydrogène celui qui paraît résulter avec le plus de probabilité du travail de M. Stas :

	Dernier mémoire. 1865	Premier mémoire. 1860.
Oxygène	16,000	16,000
Hydrogène	1,025	»
Azote	14,044	14,04
Brome	79,952	»
Argent	107,930	107,943
Chlore	35,457	35,46
Iode	126,850	»
Lithium	7,022	»
Potassium	39,137	39,13
Sodium	23,043	23,05
Soufre	»	32,074
Plomb	»	206,910

M. Stas considère ces nombres comme justifiant pleinement les conclusions de son premier mémoire, savoir : *que la loi de Prout est une pure illusion, et qu'il n'existe pas de rapport simple entre les poids atomiques des éléments.*

Je ne saurais aujourd'hui élever aucun doute sur l'exactitude des nombres précités, et je reconnais avec M. Stas que les poids atomiques des corps simples ne sont pas rigoureusement en rapport simple, ainsi que l'exigerait l'hypothèse de Prout; mais je ne saurais considérer comme l'effet du hasard que parmi les douze corps ci-dessus, il y en ait au moins *neuf* différant infiniment moins de nombres entiers ronds que les probabilités ne l'auraient fait prévoir. En effet, l'écart moyen, qui devrait être 0,5 environ pour un si grand nombre de corps, n'est que de 0,103 en faisant entrer le chlore dans ce calcul, et seulement 0,066 en laissant à part cet élément comme appartenant peut-être à un autre groupe.

Je crois inutile d'ailleurs de développer davantage ces observations; je ne pourrais que répéter ce que j'ai déjà dit à l'occasion du premier travail de M. Stas. Je me bornerai seulement à faire remarquer que la question qui a donné naissance à ces recherches ne pourra être définitivement résolue que lorsque les poids atomiques de la majeure partie des éléments auront été déterminés avec la même sûreté que ceux qui ont été établis par les expériences de M. Stas. Si, à la suite de semblables déterminations, on trouvait des nombres aussi rapprochés des nombres entiers que cela se présente pour la plupart des poids atomiques de M. Stas, il me semblerait impossible de se refuser à admettre que la loi de Prout pourra figurer dans la science au même titre que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et par conséquent de révoquer en doute l'existence d'une cause importante se révélant par des rapports simples entre les poids atomiques, et celle de causes

perturbatrices secondaires agissant pour altérer très-légèrement ces rapports.

CHIMIE MINÉRALE.

Cristallisation du phosphore, par **M. BLONDLOT** (1).

L'auteur a obtenu du phosphore cristallisé par sublimation.

Il a introduit du phosphore en baguettes dans un matras à col étranglé, lequel a été fermé aussitôt après.

Au bout de 24 heures, l'oxygène était absorbé, et, en fondant le phosphore au bain-marie, on a obtenu bientôt dans la partie supérieure du matras des points brillants qui devinrent peu à peu de magnifiques arborisations cristallines. Ces cristaux, doués d'un grand éclat, sont blancs si la lumière même diffuse ne les a pas atteints; dans le cas contraire, ils deviennent rouges et ressemblent à des rubis, ce qui semblerait prouver que le phosphore rouge dit amorphe pourrait être obtenu à l'état cristallin dans certains cas. L'auteur ne s'explique pas sur la forme des cristaux soit incolores, soit rouges.

Préparation du siliciure de cérium et du silicium par voie électrolytique, par **M. ULLIK** (2).

Lorsqu'on fait dissoudre du fluorure de potassium et de l'oxyde de cérium dans l'acide fluorhydrique, qu'on évapore à sec et qu'on fait fondre le résidu, il ne se forme pas de combinaison, car l'eau enlève à la masse fondue tout le fluorure de potassium, en laissant un résidu de fluorure de cérium. Le même mélange, fondu dans un creuset de porcelaine, a été soumis à l'action d'un courant électrique (8 éléments de Bunsen); il se dégage un gaz au pôle positif et il se dépose du potassium au pôle négatif, ainsi qu'une poudre noire qui est mise à nu après un lavage à l'eau. Cette poudre noire est insoluble dans les acides; elle brûle avec une flamme rougeâtre en laissant une poudre jaune mélangée de particules noires; c'est du siliciure de cérium :

$$SiCe \quad (Si = 14,\ Ce = 44);$$

le silicium provenait de la substance du creuset.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 397 (1866).

(2) *Sitzungsberichte der Koen. kayserl. Akad. zu Wien* (1865), p. 115. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 60.

Un mélange de fluosilicate de potassium et de fluorure de potassium en fusion, soumis à l'électrolyse, donne du potassium et du silicium amorphe qu'on purifie par un lavage à l'acide sulfurique. Le silicium ainsi obtenu ne s'oxyde que partiellement par le grillage et est attaqué par l'acide fluorhydrique; le chlore le transforme en chlorure de silicium et le carbonate de soude le dissout en donnant du silicate de soude.

Expériences de cours, par M. F. WOEHLER (1).

Gaz hydrogène silicié. — Pour faire voir que ce gaz s'enflamme spontanément et qu'il peut fournir des couronnes d'acide silicique, alors même qu'on ne dispose que de petites quantités de matière, on peut faire usage de l'appareil suivant :

Un flacon à deux tubulures, de la contenance de 400 à 500 centimètres cubes, est rempli complétement avec de l'eau bouillie et refroidie ensuite. A la tubulure latérale est fixé un petit tube courbé à angle droit et terminé par une petite boule; à celle-ci s'adapte un robinet auquel on peut joindre, au moyen d'un caoutchouc, un tube étroit effilé pour la sortie du gaz. La petite boule doit être remplie également d'eau. A la tubulure centrale est fixé, au moyen d'un bouchon, un tube vertical avec plusieurs renflements sphériques et terminé en entonnoir; à sa partie inférieure il est rétréci et recourbé, de sorte qu'il ne donne pas issue au gaz. On introduit la masse pulvérisée par ce tube, en ayant soin qu'il ne pénètre pas d'air en même temps. On fait couler de l'acide chlorhydrique concentré par le grand tube, en ayant toujours soin d'empêcher l'entrée de l'air, qui déterminerait des explosions dangereuses. En inclinant l'appareil, il est facile de faire écouler l'eau de la petite boule rapprochée du robinet et de la remplir de gaz. Cette boule ne sert qu'à retenir l'écume qui peut se former dans la réaction. Le grand tube doit avoir la même capacité à peu près que le flacon; s'il n'en était pas ainsi, on enlèverait facilement l'excès du liquide, au moyen d'une pipette, par exemple.

Pour réussir dans la préparation de la matière renfermant le siliciure de magnésium, on ne doit pas trop chauffer après que l'action du sodium a eu lieu; la chaleur nécessaire pour la préparation du magnésium est aussi celle qui convient dans ce cas. Il ne faut employer que des morceaux noirs remplis de petites feuilles métalliques, après les avoir

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 369. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866.

pulvérisés grossièrement. Une poudre trop fine déterminerait la formation d'une trop grande quantité d'écume.

Acide sulfureux liquide. — En faisant usage de l'appareil suivant, on peut rendre sensible, sans s'exposer à respirer du gaz, le froid considérable produit par l'évaporation de l'acide sulfureux liquéfié. L'appareil est entièrement en verre et se compose d'un tube avec renflement terminé à ses deux extrémités par deux branches verticales plus étroites portant chacune un robinet. Ceux-ci sont des tubes creux percés d'un trou, de manière qu'on peut à volonté établir ou intercepter la communication de l'intérieur avec l'atmosphère. Pour remplir ce récipient, après l'avoir plongé dans un mélange de neige et de sel, on fait arriver par l'un des robinets du gaz sec jusqu'à ce que le produit liquéfié s'élève aux deux tiers environ; en fermant à ce moment les robinets, on peut conserver le liquide aussi longtemps qu'on le veut. Pour déterminer l'évaporation du liquide, on adapte aux robinets des tubes recourbés à angle droit, qui plongent dans des cylindres remplis d'eau; on ouvre peu à peu les robinets; l'acide qui se volatilise est entièrement absorbé par l'eau, tandis que la partie liquide se refroidit au point que le réservoir de l'appareil condense l'humidité de l'air et se recouvre d'une couche de givre. L'évaporation se fait naturellement avec une grande lenteur.

L'expérience peut être faite d'une manière plus simple : un tube long de 12 pouces environ et large d'un demi-pouce, fermé par un bout et étranglé à l'autre bout, et placé dans un mélange réfrigérant, est rempli aux deux tiers avec de l'acide sulfureux liquide. En maintenant le tube dans le mélange réfrigérant, on le ferme à la lampe au point de l'étranglement. Pour déterminer l'évaporation de l'acide liquide, on place le tube dans une position inclinée, on y adapte, au moyen d'un caoutchouc, un tube recourbé à angle droit, qu'on fait plonger dans l'eau, et on casse, au moyen d'une pince émoussée, la pointe du tube.

Sur la préparation de l'acide iodhydrique et la production simultanée de l'acide phosphorique, par **M. M. PETTENKOFER** (1).

L'auteur recommande comme avantageux le procédé de préparation suivant de l'acide iodhydrique :

On fait réagir peu à peu une demi-once de phosphore sur 8 onces d'iode; on introduit le phosphore dans 12 onces d'eau distillée chauf-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 57. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

fée à 60 ou 70° centigr. et on ajoute, en ayant soin d'agiter, 1 once environ d'iode, puis on décante le liquide en le versant sur le reste de l'iode placé dans une capsule; celui-ci se dissout à la faveur de l'acide iodhydrique formé; cette dissolution est versée de nouveau sur le phosphore qui transforme l'iode en acide iodhydrique et décolore la liqueur.

Le liquide est ainsi mis alternativement en contact avec le phosphore et avec l'iode jusqu'à ce que celui-ci soit dissous en entier. La dissolution renferme finalement des acides iodhydrique, phosphoreux et phosphorique qu'on sépare par la distillation. Le résidu non volatil renferme principalement de l'acide phosphoreux qui, traité par l'acide azotique, fournit de l'acide phosphorique pur.

Sur la production de l'acide hyposulfurique, par **M. RATHKE** (1).

L'auteur a mentionné précédemment (2) la production de l'acide hyposulfurique par la dissolution du sélénium dans les sulfates alcalins. Ce mode de formation était resté sans explication; l'auteur peut maintenant rendre compte de la réaction; il se forme de séléniotrithionate de potasse KO,S^2SeO^5 qui se décompose spontanément, en partie en sélénium et hyposulfate de potasse, en partie en sélénium, sulfate de potasse et acide sulfureux. La formation de l'hyposulfate exige des circonstances particulières dépendant probablement de la température, car il s'en forme quelquefois des quantités considérables, tandis que dans d'autres cas il ne s'en forme pas du tout. Si l'on évapore la solution de séléniotrithionate de potasse sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique, il ne se forme que du sulfate de potasse.

Sur le fluorure de thallium, par **M. Max BUCHNER** (3).

L'auteur décrit le protofluorure de thallium, dans la croyance que ce corps n'avait point encore été étudié (4). Il l'obtient par la dissolution du thallium dans l'acide fluorhydrique, en cristaux incolores très-brillants formés d'octaèdres modifiés par l'hexaèdre; il se dissout dans 1 partie $^1/_4$ d'eau à 15°, et est encore beaucoup plus soluble dans

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 56 (1866).

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 57 (1865).

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 404.

(3) Ce corps a été étudié par M. Kuhlmann (*Bulletin de la Société chimique*, 1re sér., t. III, p. 57 [1865]) et par M. Willm, qui a mentionné en outre le perfluorure de thallium $TlFl^3$. Ed. W.

l'eau chaude, mais il est peu soluble dans l'alcool. Sa solution a une réaction alcaline. Il est fusible et sublimable. La lumière le colore peu à peu en violet (action déjà mentionnée par M. F. Kuhlmann), mais il est inaltérable à l'air. Son analyse a conduit à la formule TlFl.

Le fluorure de thallium, additionné d'acide fluorhydrique, s'y combine et forme des cristaux octaédriques, modifiés par l'hexaèdre, très-brillants et inaltérables à l'air; ils sont solubles dans l'eau, et leur solution a une réaction acide. La formule de ces cristaux est :

$$FlH,TlFl;$$

ils perdent HFl à 100°.

Sur les alliages du magnésium et du calcium avec l'aluminium,
par **M. F. WOEHLER** (1).

L'aluminium et le magnésium, dans la proportion de leurs équivalents, fondus ensemble sous une couche de chlorure de sodium, fournissent une masse d'un blanc d'étain, très-cassante, d'une cassure écailleuse. Cet alliage s'enflamme au rouge et continue à brûler avec une flamme blanche comme le magnésium. Lorsqu'on prend pour 4 équivalents de magnésium 1 équivalent d'aluminium, il se forme une masse assez malléable, qui se délite dans l'eau au bout d'un jour, sans dégager d'hydrogène, et fournit de petites feuilles métalliques minces.

Cette propriété est peut-être due à du chlorure de sodium emprisonné dans l'alliage. Ces deux alliages sont des mélanges renfermant une combinaison définie insoluble dans le sel ammoniac et la lessive de soude froide. L'un et l'autre alliage dégagent abondamment de l'hydrogène dans une dissolution de sel ammoniac et il se dépose une poudre métallique d'un blanc d'étain, très-brillante. La dissolution se charge de magnésie; l'alliage, riche en aluminium, fournit un aluminate de magnésie qui trouble la liqueur.

La poudre métallique est lavée par décantation, chauffée avec une dissolution de sel ammoniac, et traitée par une lessive de soude caustique jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'hydrogène. Après le lavage et la dessiccation, le reste constitue environ le tiers ou la moitié de la masse totale; on ne peut y reconnaître de cristallisation bien nette malgré le brillant de ses parties constituantes. Chauffé jusqu'au rouge ou projeté dans une flamme, cet alliage brûle avec des étincelles brillantes comme de l'urane métallique. Chauffé dans un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 253. [Nouv. sér., t. LXII.]

tube étroit, contenant peu d'air, il se consume vivement en dégageant de l'hydrogène; l'hydrate (1) auquel est dû le dégagement d'hydrogène ne peut être enlevé par les réactifs, la soude caustique bouillante déterminant un dégagement d'hydrogène.

L'alliage d'aluminium et de calcium produit par la fusion de parties égales environ d'aluminium et de sodium, avec un grand excès de chlorure de calcium, forme un régule de couleur gris de plomb, d'un clivage facile, d'une cassure à très-grandes lamelles, très-brillant, d'une densité de 2,57, inaltérable à l'air et dans l'eau. Une analyse a fourni 88 d'aluminium, 8,6 de calcium et 2 de fer, ce dernier provenant de l'aluminium; c'était évidemment un mélange.

L'acide chlorhydrique forme avec les différents alliages des chlorures, en dégageant de l'hydrogène, et sans produire d'autres composés d'aluminium. On voit donc que le magnésium et le calcium, combinés à l'aluminium, se comportent autrement avec l'acide chlorhydrique que les composés correspondants du silicium.

Sur les sulfates de cobaltopentamines, par M. C. D. BRAUN (2).

Une solution ammoniacale brun-rouge foncé de sulfate de cobalt, exposée à l'air pendant plusieurs semaines, se colore en rouge cerise intense; il se forme en même temps un précipité brun-noir assez abondant. Si on ajoute de l'acide sulfurique concentré à la dissolution rouge foncé, il ne se forme pas de précipité; la couleur seulement pâlit un peu; mais si l'on ajoute de l'eau et de l'alcool, on obtient une poudre dont la composition est exprimée par la formule suivante :

$$3\left(\begin{matrix} Co^{2'''}A^5 \\ \cancel{S}\,\cancel{O}^2)'' \\ Co^{2'''}A^5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} \cancel{O}^3 \\ \\ \cancel{O}^3 \end{matrix} + 5H^2\cancel{O} \quad (3).$$

Desséché pendant quelque temps à 100° centigr., ce sulfate devient anhydre et prend une couleur un peu plus foncée. Le sel hydraté, aussi bien que le sel anhydre, se dissout facilement dans l'eau à la température ordinaire. La dissolution saturée est d'un rouge cerise foncé et a une réaction faiblement acide, car on ne peut éliminer que difficilement l'acide qui y adhère. Ce sel est identique avec le sel décrit en 1856 par MM. Gibbs et Genth sous le nom de sulfate neutre ro-

(1) On a trouvé 16 p. % d'eau dans une analyse.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 109. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

(3) $A = H^3Az$; $Co^{2'''}A^5$ = cobaltipentamine triatomique.

séocobaltique, mais il en diffère par sa solubilité. Le sel de MM. Gibbs et Genth est à peu près insoluble dans l'eau froide et cristallise en formes tétragonales rappelant celles du plomb tungstaté.

Lorsqu'on fait digérer pendant quelque temps avec de l'ammoniaque le précipité brun-noir signalé plus haut, qui renferme du sulfate de *cobaltotétramine*, et qu'on l'expose ensuite pendant quelques semaines à l'action de l'air, il se dessèche en une masse sirupeuse épaisse, qui, additionnée d'eau, se dissout en partie. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique, de l'eau et de l'alcool à cette dissolution, il se forme un précipité rouge clair nuancé de brun. Ce composé est assez soluble dans l'eau; la dissolution saturée n'a pas la belle couleur rouge cerise du sel décrit plus haut, mais une coloration d'un rouge un peu sale. L'auteur pense qu'il est formé par le mélange de plusieurs sulfates; les nombres trouvés par l'analyse s'accordent avec la formule suivante :

$$16\left(\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\3(\cancel{S}\cancel{O}^2)''\\Co^{2'''}A^5\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\\\\cancel{O}^3\end{matrix}+3H^2\cancel{O}\right)+3\left(\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\3(\cancel{S}\cancel{O}^2)''\\Co^{2'''}A^5\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\\\\cancel{O}^3\end{matrix}+2H^2\cancel{O}\right)+\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\H^2\cancel{S}\cancel{O}^2\\Co^{2'''}A^5\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\\\\cancel{O}^2\end{matrix}$$

En faisant dissoudre ce précipité dans l'eau et en évaporant lentement, on obtient de petits cristaux rouges qui, dissous dans l'eau et précipités par l'alcool, ont la même composition que les cristaux décrits plus haut :

$$\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\3(\cancel{S}\cancel{O}^2)''\\Co^{2'''}A^5\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\\\\cancel{O}^3\end{matrix}+5H^2\cancel{O}.$$

Lorsqu'on ajoute de l'alcool aux eaux-mères, il se produit un précipité représenté par :

$$\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\3(\cancel{S}\cancel{O}^2)''\\Co^{2'''}A^5\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\\\\cancel{O}^3\end{matrix}+4H^2\cancel{O}.$$

L'auteur pense que les combinaisons roséocobaltiques se forment par l'action des sels lutéocobaltiques sur les sels fuscocobaltiques en vertu de l'équation suivante :

$$\begin{matrix}Co^{2'''}A^6\\Co^{2'''}A^6\end{matrix}\Bigg\}\cancel{O}^3+\begin{matrix}Co^{2'''}A^4\\Co^{2'''}A^4\end{matrix}\Bigg\}\cancel{O}^3=2\begin{matrix}Co^{2'''}A^5\\Co^{2'''}A^5\end{matrix}\Bigg\}\cancel{O}^3;$$

et il se propose de publier plus tard ses recherches à l'appui de cette hypothèse.

Sur l'arséniate ferreux, par **M. F. G. C. WITTSTEIN** (1).

Pour préparer ce sel, employé depuis peu en médecine, on ajoute à 3 parties de sulfate ferreux, dissous dans 60 parties d'eau froide, 2 parties d'arséniate de soude ($HO,2NaO,AsO^5$) dissous dans 40 parties d'eau. On recueille le précipité, on le lave et on le sèche à la température ordinaire. Le précipité est d'abord blanc, comme le phosphate, mais à l'air il devient vert olive. Séché, il est d'un vert pâle et donne une poudre vert olive. A 100°, il devient gris verdâtre en perdant de l'eau; au rouge, il perd toute son eau et devient brun. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans HCl avec une coloration jaune d'or. Il renferme, d'après l'auteur, $2(3FeO,AsO^5 + 8HO) + 3Fe^2O^3,2AsO^5 + 16HO$; l'auteur ne s'est pas assuré de la constance de cette composition. Cette composition le rapproche beaucoup d'un arséniate naturel, nommé Würfelerz, auquel Berzélius a assigné la formule

$$3FeO,AsO^5 + 3Fe^2O^3,2AsO^5 + 18HO.$$

Les eaux-mères de ce précipité se troublent après quelque temps et laissent déposer un précipité floconneux blanc jaunâtre d'arséniate ferrique $Fe^2O^3,AsO^5 + 8HO$ qui, par la calcination, devient brun en se transformant en $3Fe^2O^3,2AsO^5$.

Recherches sur les composés sulfurés de l'uranium, par **M. Ad. RENELLÉ** (2).

I. *Action du sulfure d'ammonium sur les dissolutions d'oxyde d'urane.* — Le sulfure ammonique, ajouté en excès dans une solution d'azotate d'urane préalablement neutralisée par l'ammoniaque, donne un volumineux précipité brun chocolat, floconneux et dense; ce précipité se dissout parfois dans un excès de sulfure, parfois il y est insoluble; dans le premier cas, la liqueur surnageante est d'un noir verdâtre et opaque; dans le second, elle est claire et seulement colorée en jaune. C'est surtout le sulfure ammonique *exempt* de sulfhydrate qui opère cette dissolution. Le précipité brun recueilli sur un filtre et lavé à l'eau en présence de l'air, se décompose rapidement; il devient d'abord jau-

(1) *Wittstein's Vierteljahrschrift*, t. XV, p. 185.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 193 (1866), n° 4, et *Annales de Poggendorff*, t. CXXIII, p. 114, et t. CXXV, p. 209.
Nous avons déjà publié, d'après les *Comptes rendus*, un extrait du premier travail de l'auteur sur la constitution de l'oxysulfure d'urane (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 36 (1865); on trouvera dans cette nouvelle note quelques développements fournis par l'auteur dans sa dernière publication. (*Rédact.*)

nâtre, et par un lavage prolongé, il reste de l'hydrate d'urane pur d'un jaune pâle, dont une portion est entraînée à travers le filtre; cette transformation est très-rapide avec l'eau chaude.

Lorsque, au lieu d'employer une solution aqueuse d'azotate d'urane, on emploie une solution alcoolique, le précipité que l'on obtient par le sulfure ammonique est beaucoup plus stable, et la liqueur surnageante est toujours limpide et ne renferme que des traces d'urane; on obtient ainsi un précipité brun d'une belle nuance qu'on peut laver à l'alcool faible et dessécher dans le vide au-dessus de fragments de potasse. Ce précipité présente une composition constante; c'est un oxysulfure U^2O^2S qui retient toujours de petites quantités d'eau et de sulfure d'ammonium; quelques circonstances ont fait penser à l'auteur que, au moment de sa précipitation, cet oxysulfure est combiné à du sulfure ammonique.

On peut envisager cet oxysulfure comme renfermant $2U^2O^3,U^2S^3$ ou comme du sulfure d'uranyle $(U^2O^2)S$.

Chauffé à 180°, il commence à se transformer en oxyde intermédiaire vert foncé, et cette transformation est complète à 240°. En même temps, il se dégage de l'eau, du soufre et un peu de sulfure d'ammonium. Il se dissout en petite quantité dans l'eau pure; sa solution est brune et se décolore à l'air en déposant de l'hydrate d'urane; mais en même temps qu'on en dissout une partie, l'autre partie se décompose. Préparé depuis quelques mois, il a perdu une partie de ses propriétés, l'eau n'en dissout plus. L'alcool absolu ne le dissout pas; l'alcool étendu en dissout un peu.

Les acides minéraux, même très-étendus, décomposent très-rapidement l'oxysulfure d'urane en dissolvant l'oxyde d'urane et mettant du soufre en liberté; il ne se dégage que des traces d'hydrogène sulfuré.

L'oxysulfure d'urane, récemment préparé, traité par l'acide chlorhydrique concentré, à l'abri de l'air, donne une solution verte qui renferme du chlorure d'urane; mais cette liqueur se décolore bientôt et dépose de l'oxychlorure $(U^2O^2)Cl$.

Les alcalis caustiques décomposent rapidement l'oxysulfure en donnant de l'oxyde d'urane combiné à l'alcali.

L'oxysulfure d'urane chauffé vers 50°, au moment de sa précipitation, avec un excès de sulfure ammonique, se décompose au bout de quelques minutes et devient d'un noir mat; si une partie de l'urane s'est dissous dans l'excès de sulfure de manière à donner une liqueur foncée, il se dépose dans le même état et la liqueur devient jaune et transparente. Ce précipité noir peut être recueilli et lavé; il est inatta-

quable à froid par l'acide chlorhydrique concentré (si toutefois la température de 50° a été maintenue assez longtemps); l'acide azotique l'attaque en mettant du soufre en liberté. Ce précipité renferme du soufre et de l'oxyde d'urane.

L'oxysulfure d'urane, récemment précipité dans une solution aqueuse, mis en digestion pendant 24 ou 48 heures avec du sulfure ammonique, se transforme en une substance cristalline d'un rouge de sang. L'oxyde d'urane lui-même n'éprouve aucune décomposition de ce genre, même après plusieurs mois. On peut recueillir, laver et sécher à 100° cette substance rouge, que l'auteur désigne par abréviation sans le nom de *rouge d'urane;* on connaissait déjà ce composé et on le regardait comme un oxysulfure d'urane.

L'auteur a soumis ce corps à de nombreuses analyses, mais n'a pu arriver à aucune formule rationnelle; il renferme en effet de l'oxysulfure d'urane, mais mélangé de quantités plus ou moins grandes d'autres produits non sulfurés d'urane.

Voici la composition d'un rouge d'urane préparé avec beaucoup de soin :

Protoxyde d'urane	64,566
Sesquioxyde d'urane	16,956
Soufre	4,485
Oxyde d'ammonium	1,936
Eau	9,765
	97,708

La perte doit être attribuée à de l'oxygène combiné à du soufre. Quant à l'ammoniaque, elle est accidentelle, car le produit ne change pas d'aspect lorsqu'on en chasse l'ammoniaque par un alcali fixe.

Le carbonate d'ammoniaque dissout très-facilement l'oxysulfure d'urane, tandis qu'il ne dissout pas l'oxyde d'urane; il ne dissout que difficilement le rouge d'urane.

L'oxysulfure d'urane n'est aucunement altéré par le sulfure de carbone, qui ne lui enlève pas trace de soufre.

Lorsqu'on traite une solution d'azotate d'urane par un mélange de sulfure ammonique et de *beaucoup* de carbonate d'ammoniaque, il ne se produit pas de précipité, mais une liqueur d'un jaune verdâtre qui, portée à l'ébullition pendant un quart d'heure, laisse déposer un précipité volumineux d'un blanc sale d'abord, mais qui devient, lorsqu'il s'est déposé, d'un brun violacé; en même temps la liqueur reste colorée en rouge brun et devient jaune clair à l'air. Lavé à l'eau, le précipité

reste violet, mais par la dessiccation il se transforme en hydrate d'urane jaune clair.

II. *Action d'autres sulfures sur les solutions d'urane.* — Lorsqu'à une solution alcoolique d'azotate d'urane on ajoute du sulfure de potassium ou du sulfhydrate de sulfure de sodium, on obtient des précipités volumineux jaunes tirant sur l'orangé; ces précipités, lavés à l'alcool deviennent plus clairs, mais sans prendre la nuance des uranates alcalins. Suffisamment lavés, ils peuvent être séchés dans le vide. Traités par les acides faibles, ces précipités secs dégagent un peu d'hydrogène sulfuré et donnent une liqueur jaune d'où il se dépose du soufre. Ces précipités ne paraissent pas être de composition constante, mais ils renferment toujours de l'oxyde d'urane, du soufre et de l'alcali.

Les solutions aqueuses d'urane se comportent comme les solutions alcooliques, mais les précipités sont très-instables.

Le *sulfure de baryum* en excès donne dans une solution alcoolique d'azotate d'urane un précipité brun-rouge volumineux qui est un sulfosel de composition constante; il est très-instable et ne se conserve que dans l'alcool; lorsqu'on le laisse exposé à l'air ou qu'on veut le dessécher, il se transforme en une masse d'un rouge brique qui est probablement de l'uranate de baryte, et qui paraît aussi se produire lorsque l'on précipite l'urane en solution aqueuse par du sulfure de baryum et qu'on lave le précipité à l'eau, au contact de l'air.

Il paraît exister un autre *uranosulfure de baryum* vert, qu'on obtient en ajoutant un sel de baryum à la liqueur brune obtenue par l'action du sulfure ammonique sur l'azotate d'urane en solution aqueuse; il se forme ainsi un précipité vert sale qui renferme plus de sulfure de baryum que le sulfosel précédent. Les sels de strontium et de calcium ne donnent rien de semblable.

III. *Emploi du sulfure d'ammonium pour la séparation et le dosage de l'urane.* — On peut employer le sulfure ammonique à la précipitation complète de l'urane; il faut seulement avoir soin de chauffer pendant quelque temps la liqueur précipitée à la température de 50°, ou même, pour plus de sûreté, de la porter à l'ébullition; tout l'urane se trouve alors dans le précipité. On recueille ce précipité sur un filtre et on le lave; afin d'éviter que l'hydrate d'urane ne passe à travers les pores du filtre, ce qui arrive très-facilement, il faut opérer le lavage avec de l'eau renfermant du sulfure ou du chlorure ammonique. Le lavage terminé, on laisse sécher, puis on calcine le précipité et on le transforme en U^3O^4 ou en protoxyde UrO; dans le premier cas, on

opère la calcination dans un creuset de platine, en favorisant l'accès de l'air; dans le second cas, on le calcine dans un courant d'hydrogène.

Il ne faut pas que dans la précipitation de l'urane par le sulfure il y ait du carbonate d'ammoniaque en présence. Lorsque la substance où l'on dose l'urane renferme de la baryte, il faut commencer par précipiter celle-ci par l'acide sulfurique, car le précipité d'oxysulfure d'urane renfermerait du sulfure de baryum; il est bon de séparer de la même manière la chaux et la strontiane, s'il y en a, en ayant soin d'ajouter de l'alcool pour que la précipitation des sulfates soit complète.

Lorsque l'urane est accompagné d'autres métaux précipitables par le sulfure ammonique, tels que : fer, manganèse, cobalt, plomb, zinc, etc., on peut, comme l'a recommandé H. Rose, opérer la précipitation en présence d'un grand excès de carbonate d'ammoniaque; l'urane passe alors entièrement dans la liqueur filtrée, et tous les autres métaux sont précipités.

IV. *Action du sulfite d'ammoniaque sur les solutions d'urane.* — Le sulfite *neutre* d'ammoniaque donne, dans une solution aqueuse d'urane, un précipité cristallin d'un jaune clair, très-brillant, insoluble dans l'eau et dans un excès de précipitant; les acides non oxydants le dissolvent en dégageant de l'acide sulfureux. C'est du *sulfite d'urane*

$$U^2O^3,SO^2 + 2Aq;$$

il est toujours mélangé d'une quantité variable d'uranate d'ammoniaque.

Lorsque l'on fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur tenant le précipité de sulfite en suspension, en neutralisant peu à peu par l'ammoniaque, on remarque des changements de couleur très-remarquables; la masse passe par les différentes nuances du vert et du brun pour devenir finalement rouge de sang; ces colorations se produisent très-irrégulièrement, mais elles aboutissent toujours au rouge qui est le *rouge d'urane*, dont il a été question plus haut. Pour obtenir ce produit dans toute sa beauté, il ne faut pas qu'il y ait un trop grand excès de sulfite d'ammoniaque, et ne pas ajouter trop d'ammoniaque pour neutraliser l'hydrogène sulfuré. La liqueur qui surnage le rouge d'urane est tout à fait incolore, mais elle brunit assez rapidement à l'air, et si l'on n'a pas décanté rapidement cette liqueur, le rouge d'urane lui-même est altéré.

Le rouge d'urane ainsi obtenu a les mêmes propriétés que celui

obtenu par le sulfure ammonique; il est un peu plus clair, mais plus beau; son analyse n'a pas non plus conduit à une formule rationnelle. Les huiles altèrent la couleur du rouge d'urane, qui se rapproche alors de celle de la terra de Sienne; aussi son emploi dans la peinture présente-t-elle des difficultés.

Sur les cyanures doubles de palladium, par **M. H. ROESSLER** (1).

Le palladium que l'auteur avait à sa disposition provenait de résidus de l'extraction du platine; ils renfermaient du palladium, de l'iridium, du platine avec du fer, du cuivre et des matières terreuses. Le palladium et le platine furent transformés en chloroplatinate et chloropalladate de potassium qui furent calcinés ensemble dans un courant d'hydrogène et le résidu de platine et de palladium transformé en chlorures; dans la solution de ces chlorures, le palladium fut précipité par le cyanure de mercure.

Cyanure de palladium. — L'insolubilité du cyanure de palladium est connue depuis longtemps. Les acides n'agissent pas sur lui; l'ammoniaque le dissout en donnant le composé $PdCy,AzH^3$. Le cyanure de potassium le dissout et donne du palladiocyanure $KCy,PdCy$; l'oxyde de cuivre ne le décompose pas, comme il le fait pour la plupart des autres cyanures. L'acide cyanhydrique concentré le dissout complétement, et l'abandonne de nouveau par l'évaporation. Calciné à l'air, ou dans un courant d'hydrogène, le cyanure de palladium se transforme en métal pur. Calciné à l'abri de l'air, il dégage du cyanogène et laisse également du palladium métallique.

Acide palladiocyanhydrique. — L'auteur n'a pas réussi à obtenir cet acide : le palladiocyanure de potassium, traité par l'acétate de plomb, donne un précipité blanc de palladiocyanure de plomb; ce sel, traité par l'hydrogène sulfuré, donne non-seulement du sulfure de plomb, mais aussi du sulfure de palladium. Le palladiocyanure d'argent traité par l'acide chlorhydrique donne du chlorure d'argent et du cyanure de palladium, qui se précipitent ensemble. De même, le palladiocyanure de baryum donne du cyanure de palladium, et en même temps du sulfate de baryte.

Acide cyanhydrique et cyanure de platine. — Suivant H. Rose, le protochlorure de platine, traité par le cyanure de mercure, ne donne pas de précipité de cyanure de platine; d'après M. Claus, au contraire, il

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 176.

s'en formerait. L'auteur a répété ces essais en employant du chlorure de platine aussi neutre que possible; dans ces circonstances, le cyanure de mercure donne un précipité floconneux d'un blanc jaunâtre de cyanure de platine; ce composé se dissout très-facilement dans l'acide cyanhydrique, qui le retient plus facilement que le cyanure de palladium.

Palladiocyanure de potassium. — C'est le seul palladiocyanure connu jusqu'à présent; on peut l'obtenir : 1° en dissolvant dans le cyanure de potassium le palladiochlorure d'ammonium ou le chlorure de *palladamine*; 2° en dissolvant directement le cyanure de palladium dans le cyanure de potassium; 3° enfin, en dissolvant l'éponge de palladium dans une solution aqueuse de cyanure de potassium; cette dissolution se fait avec dégagement d'hydrogène, et après quelques jours il se sépare de beaux cristaux de cyanure double et la liqueur contient de l'hydrate de potasse. Le palladiocyanure de potassium KCy,PdCy peut cristalliser avec différentes quantités d'eau. Avec 3Aq, il forme des prismes incolores, transparents, et quelquefois réunis en trémies appartenant au système monoclinique; il est efflorescent et se transforme en sel à 1Aq. Ce dernier forme des lamelles nacrées, des croûtes ou des efflorescences; l'auteur n'a pas pu déterminer quelles sont les conditions de formation de ces divers cristaux.

Les réactions essentielles de ce sel et des autres palladiocyanures solubles sont les suivantes : par l'exposition à l'air, la solution dépose du cyanure de palladium, probablement sous l'influence de l'acide carbonique; les acides en séparent du cyanure de palladium; l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins, du sulfure de palladium. Le zinc et les autres métaux électro-positifs en séparent du palladium métallique. Les solutions d'argent, de plomb, de cuivre, y donnent des précipités de palladiocyanures correspondants.

Palladiocyanure de sodium NaCy,PdCy + 3Aq. — Il s'obtient par l'évaporation de sa solution en beaux cristaux incolores, comme le sel potassique; il n'est pas efflorescent. Les parois du vase se recouvrent cependant d'efflorescences qui ne renferment que 1Aq. Les sels de sodium et de potassium cristallisent ensemble en aiguilles légèrement efflorescentes.

Palladiocyanure d'ammonium $AzH^4Cy,PdCy$. — Il ne s'obtient pas cristallisé, à cause de son instabilité. Lorsqu'on arrose du cyanure de palladium avec de l'acide cyanhydrique faible, et qu'on ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à dissolution complète, on obtient par l'évaporation dans le vide des flocons de cyanure de palladium, et tout le cya-

nure d'ammonium se dégage peu à peu. M. Martius dit avoir obtenu ce sel cristallisé ; il est probable qu'il avait affaire au composé $PdCy,AzH^3$.

Palladiocyanure de baryum. — Il s'obtient en faisant digérer à chaud le sel de cuivre, obtenu par double décomposition et bien lavé, avec de l'hydrate de baryte, jusqu'à ce que tout l'oxyde de cuivre se soit séparé. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique et filtrée de nouveau, donne par l'évaporation des cristaux volumineux, incolores, qui sont des prismes rhomboïdaux droits, sous l'angle de 80°,53′ ; ils sont inaltérables à l'air et renferment 4Aq, comme le platinocyanure de calcium, avec lequel ils sont isomorphes. C'est de tous les palladiocyanures celui qui cristallise le mieux.

Palladiocyanure de calcium. — Il cristallise en faisceaux avec 4Aq, et s'obtient en chauffant le cyanure de palladium avec de l'acide cyanhydrique et de la chaux, jusqu'à ce que l'excès de cyanure calcique se soit décomposé.

Palladiocyanure de magnésium. — Aiguilles soyeuses solubles et incolores, renfermant 4Aq ; s'obtient comme le précédent.

Platino-palladiocyanures. — Les cyanures de platine et de palladium sont isomorphes ; aussi peuvent-ils donner des cyanures doubles renfermant à la fois du platine et du palladium. Ainsi l'auteur a obtenu, à l'aide d'une solution renfermant à la fois du sel de Gmelin (platinocyanure de potassium) et du palladiocyanure de potassium, des cristaux ayant la même forme que les sels isolés et renfermant du palladium et du platine ; ces cristaux étaient jaunes avec des reflets violets, mais se ternissaient rapidement en devenant incolores.

Une solution renfermant du platinocyanure et du palladiocyanure de magnésium donne, outre des cristaux de palladiocyanure, des aiguilles presque incolores réunies en faisceaux, de sel mixte très-soluble et difficilement cristallisable. Ce sel est d'un jaune orangé vif, ses faces ne présentent pas de reflets ; à 100° il devient vert émeraude, puis incolore ; et à 200°, lorsqu'il a perdu toute son eau, il est jaune citron ; en humectant le sel anhydre, il reprend sa couleur primitive, en passant par les nuances intermédiaires. Sa solution est incolore. Il a pour composition :

$$PtCy,MgCy + PdCy,MgCy + 14Aq.$$

C'est donc une combinaison de 1 molécule de platinocyanure avec 1 molécule de palladiocyanure.

Essai de préparation du palladiopercyanure de potassium. — Lorsqu'on

fait passer du chlore dans une solution saturée de palladiocyanure de potassium, les premières bulles colorent déjà la solution en rouge-brun, avec élévation de température; par le refroidissement, il se sépare d'abord de petites lamelles blanches, puis la liqueur se prend en une masse blanche de cyanure de palladium; les eaux-mères fournissent des cristaux de palladiocyanure primitif. L'auteur représente cette réaction par les équations :

1) $3KCy,PdCy + 2Cl = 2PdCy^2,KCy + KCl,PdCl$.
2) $PdCy^2,KCy + KCl,PdCl = PdCy,KCy + PdCy + KCl + Cl$.

Analyse des palladiocyanures. — Pour faire l'analyse de ces combinaisons, l'auteur les chauffe d'abord vers 250° pour déterminer l'eau; en ajoutant alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique au cyanure double anhydre, et en chauffant doucement, on le transforme en $RCl + PdCy$ qui, chauffé dans un courant d'hydrogène, donne $RCl + Pd$; on pèse, on enlève le chlorure par des lavages à l'eau et l'on pèse le palladium métallique. Le courant d'hydrogène n'est, à la vérité, pas absolument nécessaire; mais il est utile d'y avoir recours, car on est plus sûr de la pureté du résidu, et la réduction exige une température moins élevée.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la boronatrocalcite et l'analyse de ce minéral, par M. G. LUNGE (1).

On rencontre au Chili une *boronatrocalcite* de la composition suivante :

$$2(NaO,2BO^3) + 5\left(\left.\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right\}2BO^3\right) + 42Aq.$$

Ce minéral se présente sous la forme de masses tuberculeuses salies par des matières terreuses. L'intérieur de ces agglomérations est blanc, et a une structure cristalline, rayonnée et soyeuse. Souvent le noyau est entouré d'une croûte plus dure qui semble être de la glaubérite.

Ce minéral fournit une dissolution limpide avec les acides. L'auteur, qui, dans ses premières analyses, a d'abord éliminé le bore au moyen

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 51. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

de l'acide fluorhydrique, a reconnu qu'on pouvait éviter ce traitement désagréable en dissolvant directement dans l'acide chlorhydrique ou azotique étendu, et en dosant ensuite la chaux et la magnésie par les procédés ordinaires.

La soude est dosée au moyen d'un acide azotique titré; l'échantillon est dissous dans de l'acide, puis soumis à l'essai volumétrique; les quantités de chaux et de magnésie étant connues, on calcule facilement la proportion de soude. La proportion de magnésie ne dépasse pas 0,5 p. %.

L'auteur passe en revue les analyses de boronatrocalcite données par divers chimistes; il n'admet pas, comme le fait M. Kraut (1), qu'on puisse ramener tous les minéraux tels que la boronatrocalcite, l'hydroboracite, etc., au type unique :

$$NaO,2BO^3 + 2CaO,3BO^3 + 15HO.$$

Ce sont des composés d'acide borique, de soude et de chaux en proportions variables, l'acide borique ne dépassant jamais $2BO^3$ pour 1 équivalent de base.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Action des solutions de cobalt sur les phosphates au chalumeau, par MM. KRAUT et SCHAPER (2).

Il est dit, dans les traités de chimie, que les phosphates et les borates calcinés sur le charbon avec un sel de cobalt donnent un verre bleu; cette réaction n'est pas aussi générale, car les phosphates trimétalliques ne la produisent pas. Le phosphate bicalcique donne, avec fort peu de cobalt, une masse d'un rouge pâle, devenant mate; avec plus de cobalt, la coloration est violette ou d'un bleu violacé. Le phosphate bistrontique devient d'un bleu violet, même avec fort peu de sel de cobalt; il est plus fusible que le sel de chaux, ce qui rend la coloration plus intense; le phosphate barytique devient d'un bleu plus pur, mais fond difficilement. Le phosphate bizincique, chauffé seul, fond en une perle limpide qui, avec un peu de sel de cobalt, reste limpide en

(1) *Archiv. für Pharmacie*, t. LXII, p. 125.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IV, p. 156. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, 62.

devenant d'un violet rouge; avec plus de cobalt, elle devient d'un bleu violet; la présence de l'acide phosphorique n'empêche pas la formation de l'enduit qui caractérise les sels de zinc. Le phosphate métastannique devient bleu violet. Les phosphates tribasiques de chaux, de baryte et de strontiane deviennent gris; le phosphate trisodique seul devient bleu, mais en présence du phosphate tricalcique il devient également gris.

Dosage du soufre, nouveau procédé de M. C. H. WARREN (1).

Ce procédé, que l'auteur donne comme très-exact, est fondé sur la propriété que possède le peroxyde de plomb de transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique.

La combustion a lieu dans un tube en verre; elle doit marcher lentement et avec des précautions extrêmes. L'acide carbonique et l'eau sont recueillis comme dans une analyse organique.

Après la combustion, on fait tomber dans un verre à précipité la matière du tube, en lavant bien celui-ci. On ajoute une solution de bicarbonate de soude, on agite, on laisse déposer pendant 24 heures, on filtre, et la liqueur filtrée et acidulée, traitée par le chlorure de baryum, donne le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Sur le dosage de l'acide phosphorique en présence de l'alumine, par M. KNAP (2).

L'auteur ayant essayé de doser l'acide phosphorique dans un minéral riche en alumine, par le procédé fondé sur la non-précipitation de l'alumine et de l'oxyde ferrique par l'ammoniaque, en présence de l'acide tartrique, n'a pas obtenu de précipité par le sulfate de magnésie, bien que la présence de l'acide phosphorique eût été mise en évidence par l'acide molybdique. Pour se rendre compte de la cause de ce résultat, l'auteur a opéré sur une liqueur renfermant du phosphate d'alumine et sur une autre renfermant du phosphate ferrique; ces deux liqueurs furent additionnées d'acide tartrique, puis d'ammoniaque et traitées ensuite par le sulfate de magnésie; celle qui renfermait le phosphate de fer donna immédiatement un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, tandis que l'autre resta limpide, même après une exposition de quelques jours dans un endroit chaud. La présence

(1) *Moniteur scientifique* (1866), n° 234, p. 816.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 151.

de l'alumine rend donc le dosage de l'acide phosphorique impossible par le procédé en question, car elle retient cet acide, même lorsqu'elle est dissoute dans une liqueur alcaline.

Détermination de l'iode à l'aide du chlorure d'argent, par **M. KRAUT** (1).

Pour doser l'iode contenu dans les iodhydrates organiques, l'auteur ait digérer pendant quelques minutes leur solution avec une quantité connue de chlorure d'argent récemment précipité ; l'augmentation de poids qu'acquiert ce chlorure d'argent est en rapport avec la quantité d'iode. Cette méthode a l'avantage de ne pas altérer la substance autrement qu'en lui enlevant son iode, lequel se trouve remplacé par du chlore. Ce moyen offre dans bien des cas des avantages notables.

Détermination de l'arsenic dans le sulfure d'arsenic, par **M. GRAEBE** (2).

Pour déterminer la quantité d'arsenic contenue dans le sulfure d'arsenic, opération qu'il est très-souvent nécessaire de faire pour le dosage de l'arsenic, l'auteur se sert d'une liqueur titrée d'iode, comme pour le dosage de l'acide arsénieux. On met le sulfure d'arsenic en suspension dans l'eau, et on y ajoute du carbonate de soude, puis un peu d'empois d'amidon et la solution titrée d'iode. Il est nécessaire, évidemment, que le sulfure d'arsenic soit bien débarrassé d'hydrogène sulfuré. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$AsS^3 + 5I + 5HO = AsO^5 + 5HI + 3S.$$

Dosage volumétrique du plomb et de l'étain, par **M. GRAEGER** (3).

On peut déterminer le plomb à l'aide du cyanure jaune ; la décomposition a lieu suivant l'équation :

$$2(PbO,AzO^5) + 2(KCy),FeCy = 2(PbCy),FeCy + KO,AzO^5.$$

Le ferrocyanure de plomb est à peu près insoluble dans les acides, et sa précipitation est très-facile. L'auteur emploie une solution titrée de ferrocyanure de potassium ; lorsque tout le plomb est précipité, la liqueur colore en bleu les sels ferriques, ce qu'on peut essayer en en prenant une goutte. On peut aussi ajouter un excès de ferrocyanure jaune

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IV, p. 167.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 261.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVI, p. 330.

et déterminer cet excès, dans la liqueur filtrée, au moyen du permanganate de potasse. Comme contrôle, on peut mettre le ferrocyanure de plomb en suspension dans l'eau et le titrer par le permanganate.

L'étain, à l'état de bichlorure, peut être dosé par le même moyen; il n'en est plus de même lorsqu'il est à l'état de protochlorure; dans ce cas, il faut d'abord le transformer en bichlorure.

Dosage de l'argent à l'état métallique, par **M. CLASSEN** (1).

L'argent est précipité intégralement par le cadmium; si l'on a affaire à une solution azotique d'argent, on évapore à sec en présence de l'acide sulfurique; on dissout le sulfate d'argent dans l'eau bouillante, on y plonge une lame de cadmium, et la réduction de l'argent a lieu immédiatement. L'argent se dépose en une masse compacte facile à laver à l'eau; comme elle peut contenir un peu de cadmium, on la fait bouillir avec la liqueur acide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène; on lave alors jusqu'à ce que les eaux ne renferment plus d'acide sulfurique, puis on dessèche et on calcine; l'argent, d'abord d'un gris noir, prend l'éclat métallique; il ne reste plus qu'à le peser : les résultats sont très-exacts.

Analyse des principaux marbres du Jura, par **M. MÈNE** (2).

Voici le tableau des analyses de plusieurs de ces marbres :

	Eau.	Chaux.	Acide carbonique.	Argile.	Oxyde de fer	Matières organiques.	Perte.	Total.
Marbre de Molinger.....	0.006	0.550	0.433	0.004	0.005	»	0.002	1.000
— de Molessard....	0.002	0.536	0.427	0.020	0.007	0.006	0.002	1.000
— de Saint-Amour .	0.008	0.542	0.426	0.010	0.009	»	0.005	1.000
— de Crans.....	0.008	0.510	0.405	0.050	0.022	0.003	0.002	1.000
— de Chassal.....	0.005	0.547	0.430	0.010	0.005	0.001	0.002	1.000
— de Saint-Ylie....	0.005	0.540	0.421	0.015	0.010	0.002	0.007	1.000
— de Cousance.....	0.007	0.510	0.401	0.055	0.017	0.005	0.003	1.000
— de Villette-lès-Cornod....	0.002	0.545	0.430	0.017	traces	»	0.006	1.000
— de Pratz.....	0.010	0.532	0.425	0.025	0.005	»	0.003	1.000
— de Dampariz....	0.017	0.550	0.390	0.030	0.010	0.002	0.001	1.000
— de Nantey.....	0.020	0.520	0.415	0.035	0.010	»		1.000
— de Rotalier.....	0.095	0.555	0.395	0.020	0.020	»	0.005	1.000

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 217, 1866, n° 4.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 494 (1866).

Nouveau réactif du glucose,
par MM. FRANQUI et Van DE VYVÈRE (1).

On sait que M. Boettger a proposé l'emploi du sous-azotate de bismuth pour reconnaître la présence du glucose, spécialement dans les urines des diabétiques.

Les auteurs trouvent plus avantageux et plus certain l'emploi d'une solution alcaline d'oxyde de bismuth; ils préparent cette dissolution en précipitant l'azotate de bismuth par un grand excès de potasse, et ajoutant peu à peu dans le mélange, modérément chauffé, une solution d'acide tartrique : le précipité se dissout complétement, bien avant la neutralisation de la liqueur. Si l'on ajoute quelques gouttes de ce réactif à l'urine d'un diabétique et que l'on fasse bouillir, on voit promptement se développer une coloration noire, en même temps qu'il se forme sur les parois du vase un dépôt cristallin de bismuth métallique.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du sodium sur le chlorure d'éthylidène,
par M. B. TOLLENS (2).

Dans le but d'isoler le radical *éthylidène*, l'auteur a fait chauffer entre 180 et 200°, dans des tubes scellés, du chlorure d'éthyle chloré avec du sodium. On sait d'après les travaux de M. Beilstein que le chlorure d'éthyle chloré et le chlorure d'éthylidène sont identiques (3).

Quant au bromure d'éthyle bromé, il n'est pas identique avec le bromure d'éthylidène, d'après M. E. Caventou (4).

Dans les circonstances ci-dessus, l'auteur n'a pas obtenu d'éthylidène, mais un mélange d'acétylène, d'éthylène, de chlorure de vinyle, d'hydrure d'éthyle et probablement d'hydrogène. L'acétylène se trouve dans la proportion de 4 p. %; l'éthylène de 15,5 p. %.

(1) *Journal de médecine de Bruxelles* (1865), p. 359, et Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXI, p. 236.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 311. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 505 (1859).

(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 403 (1861).

La présence de l'hydrogène est due à l'humidité qu'on ne peut éviter malgré toutes les précautions employées, ou à la substitution du sodium à l'hydrogène dans le chlorure d'éthylidène; la formation de l'hydrure d'éthyle s'explique par la substitution de l'hydrogène au chlore. Une autre portion d'hydrogène prend naissance par suite de l'action du sodium sur l'acide chlorhydrique. Ce dernier se produi lorsqu'on chauffe le chlorure d'éthylidène seul, ou avec des corps bons conducteurs de la chaleur. En effet, lorsqu'on chauffe du chlorure d'éthylidène avec du zinc à 200°, il se dépose du charbon et il se forme une grande quantité de gaz acide chlorhydrique. Le cuivre et la pierre ponce exercent la même action, cette dernière toutefois d'une manière moins énergique.

Le chlorure d'éthylidène, chauffé à 175° pendant 4 heures et ensuite à 215° pendant 1 heure, se décompose très-peu et ne se transforme pas en chlorure d'éthylène; la production d'éthylène ne saurait donc être attribuée à un changement de cette nature.

Les recherches de l'auteur font voir que le chlorure d'éthylidène se comporte à l'égard du sodium et de l'hydrate de soude comme le chlorure d'éthylène (1); la soude produit de l'acétylène et le sodium de l'éthylène.

Sur l'aloïsol, par M. O. REMBOLD (2).

L'aloès distillé avec de la chaux caustique fournit une huile d'un brun foncé qui, purifiée par une première distillation simple et par une seconde sur la chaux caustique, possède une odeur aromatique et une couleur jaunâtre; elle n'a pas de point d'ébullition constant et devient à l'air d'abord jaune, puis brune. Robiquet, qui, le premier, a fait des recherches sur ce sujet, assigne à cette huile la formule $C^8H^{12}O^3$.

L'auteur, en soumettant cette matière à la distillation fractionnée, en a extrait de l'acétone; une partie du résidu est soluble dans une lessive de potasse et a été reconnue être de l'alcool xylique; la partie insoluble constitue une huile jaune prenant une couleur foncée à l'air et ayant une odeur aromatique particulière. Elle n'a pas de point d'ébullition constant; c'est un mélange d'un carbure d'hydrogène avec un corps oxygéné et des traces d'acétone, ainsi que le font voir

(1) MM. Wanklyn et Than, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 201.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 186. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

les analyses de portions recueillies à 170, 180 et 200°; elle ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

L'acétone, suivant l'auteur, se forme aux dépens des éléments de l'acide paracoumarique, qui est décomposé, comme on sait, par la potasse en acides paroxybenzoïque et acétique.

Action du chlorure de succinyle sur l'essence d'amandes amères
par **M. O. REMBOLD** (1).

On se rappelle que M. Bertagnini a obtenu de l'acide cinnamique en faisant réagir l'essence d'amandes amères sur le chlorure d'acétyle; l'auteur a voulu reconnaître si les chlorures des acides biatomiques agissent d'une manière analogue; il a fait réagir à cet effet le chlorure de succinyle sur l'essence d'amandes amères. La décomposition n'a point de rapport avec celle qu'on espérait provoquer; il ne s'est formé que du chlorobenzol et de l'acide succinique, en vertu de l'équation suivante :

$$\text{C}^7\text{H}^6\text{O} + \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2,\text{Cl}^2 = \text{C}^7\text{H}^6\text{Cl}^2 + \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^3.$$

La réaction commence déjà à froid; on l'achève en vase clos à 100°. La facilité avec laquelle, dans ces circonstances, l'hydrure de benzoyle échange son oxygène contre du chlore, pourra peut-être recevoir une application dans la transformation de certains chlorures en combinaisons oxygénées correspondantes.

Action de l'amalgame de sodium sur la coumarine et sur l'hélicine,
par **M. SWARTS** (2).

La coumarine, traitée par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, est décomposée; elle donne notamment de l'acide salicylique, acide qui se forme aussi par l'action de la potasse en fusion, d'après Delalande.

L'hélicine, traitée de même, fixe de l'hydrogène et se transforme en hélicoïdine. M. Lisenko (3) a poussé cette fixation d'hydrogène plus loin, puisqu'il a transformé l'hélicine en salicine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 189. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

(2) *Institut*, n° 1685, p. 325. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 29.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, p. 577, 1864.

Sur quelques nouveaux composés organiques sulfurés,
par **M. SAYTZEFF** (1).

M. d'Oefele ayant obtenu, par l'action de l'acide azotique fumant sur le monosulfure d'éthyle, un composé oxydé $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2O^4$, la diéthylsulfine, il était probable que les autres monosulfures analogues se comporteraient de même; mais les recherches suivantes de M. Saytzeff font voir que les monosulfures d'amyle, de butyle et d'éthylamyle ne prennent que 2 atomes d'oxygène.

Le monosulfure d'amyle $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}S^2$, versé goutte à goutte dans l'acide azotique fumant, s'y dissout avec élévation de température; en mélangeant ensuite le tout avec de l'eau, il se sépare un liquide oléagineux qui, débarrassé d'acide azotique, se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles groupées en étoiles; ce composé renferme :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}S^2O^2;$$

c'est l'*oxysulfure de diamyle;* il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans les acides azotique et sulfurique, d'où l'eau le sépare sans altération. Il ne distille pas sans décomposition.

L'*oxysulfure de dibutyle* $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^8H^9\end{matrix}\right\}S^2O^2$ s'obtient de même; c'est un liquide incolore, se concrétant à — 16° en une masse cristalline qui reste encore solide à 0°; il se dissout dans l'alcool et dans l'éther; la distillation le décompose.

L'*oxysulfure d'éthylamyle* $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}S^2O^2$ est un liquide visqueux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, se concrétant vers — 16° en une masse cristalline; il se décompose, comme les précédents, par la distillation.

Ces composés ne peuvent pas être oxydés davantage; en présence de l'hydrogène naissant, ils régénèrent les sulfures dont ils dérivent.

L'auteur n'a pas encore étudié l'action de l'acide azotique fumant sur le monosulfure de méthyle.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 65.

Préparation du dioxysulfocarbonate d'éthyle, par M. KUPFER (1).

Lorsqu'on traite avec précaution le xanthate de potasse par l'acide azotique, l'acide xanthique est mis en liberté, et s'oxyde en se transformant en dioxysulfocarbonate d'éthyle, qu'on obtient ainsi très-facilement, et qui avait été obtenu précédemment par M. P. Desains, en faisant réagir l'iode sur le xanthate de potasse; la réaction qui donne naissance à ce corps, par l'acide azotique, est :

$$\left.\begin{matrix}KO\\C^4H^5O\end{matrix}\right\}C^2S^4 + 2(HO,AzO^5) = KO,AzO^5 + C^4H^5O(C^2S^4)O + AzO^4 + 2HO.$$

Xanthate de potasse. — Dioxysulfocarbonate d'éthyle.

Sur un nouvel homologue de l'acide lactique, l'acide valérolactique, par MM. FITTIG et CLARK (2).

Dans une précédente note, les auteurs ont fait connaître un acide cristallisé, *l'acide amidovalérique*, obtenu par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'acide bromovalérique; ils ont, depuis, étudié un nouvel acide dérivé de l'acide valérique, acide homologue de l'acide lactique, et qu'ils nomment *acide valérolactique*, $\cancel{C}^5H^{10}\cancel{O}^3$.

Pour obtenir cet acide, on traite l'acide bromovalérique brut par l'oxyde d'argent, en présence de l'eau bouillante. La liqueur filtrée, débarrassée par l'hydrogène sulfuré de l'argent dissous, et évaporée au bain-marie, laisse un résidu sirupeux jaune, ne se concrétant que partiellement, d'acide valérolactique brut; on le purifie en le transformant en sel de chaux, puis, par double décomposition, en sel de zinc que l'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré.

L'acide valérolactique pur cristallise de la solution sirupeuse en tables rectangulaires incolores, transparentes et volumineuses, fusibles à 80° en un liquide incolore et se sublimant déjà à 100°, quoique lentement. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais n'est pas déliquescent à l'air. Son analyse a conduit à la formule $\cancel{C}^5H^{10}\cancel{O}^3$.

Valérolactate de soude, $Na\cancel{C}^5H^9\cancel{O}^3$. — S'obtient en précipitant exactement le sel calcique par du carbonate de soude. Il se sépare de sa solution concentrée en cristaux mamelonnés très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Valérolactate calcique $\cancel{C}a(\cancel{C}^5H^9\cancel{O}^3)^2 + 2H^2\cancel{O}$. — S'obtient en saturant

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 67.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 130.

l'acide libre par du carbonate de chaux et évaporant jusqu'à cristallisation; avec l'acide brut, on obtient une masse cristalline légèrement colorée, qu'on purifie très-facilement par un lavage à l'alcool et par plusieurs cristallisations; il est assez soluble dans l'eau bouillante, un peu moins dans l'eau froide, et insoluble dans l'alcool. Sa cristallisation est généralement confuse; il perd son eau de cristallisation par son exposition au-dessus de l'acide sulfurique.

Valérolactate de zinc $Zn(C^5H^9O^3)^2$.— S'obtient directement, ou mieux, par double décomposition avec le sel précédent et le chlorure de zinc. Il est peu soluble dans l'eau, même bouillante; par l'évaporation de sa dissolution, il se dépose en masses feuilletées volumineuses ressemblant beaucoup au valérate de zinc.

Valérolactate d'argent $AgC^5H^9O^3$. — Précipité blanc volumineux, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose, dans l'obscurité, en cristaux incolores. Le précipité ne se forme pas dans les liqueurs étendues.

Valérolactate de cuivre, $Cu(C^5H^9O^3)^2$. — Peu soluble, cristallisable en prismes quadrangulaires bien formés, vert clair et transparents; ils sont quelquefois assez courts pour présenter la forme tabulaire. S'obtient par double décomposition.

Sur les produits de décomposition de quelques résines sous l'influence de la potasse caustique, par **MM. H. HLASIWETZ** et **L. BARTH** (1).

— Fin —

Asa fœtida. — Lorsqu'on fond la résine purifiée (par dissolution dans l'alcool) avec 3 fois son poids de potasse caustique, il se dégage d'épaisses fumées aromatiques, puis la masse écumeuse s'affaisse. On arrête alors l'opération; on dissout dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique étendu, et on agite la liqueur filtrée avec de l'éther. La solution éthérée abandonne, par l'évaporation, un résidu qui se prend bientôt en cristaux. On redissout le tout dans l'eau, on précipite par l'acétate de plomb et l'on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. La liqueur évaporée dépose des aiguilles colorées. Pour purifier ces cristaux, on les redissout dans l'eau, on ajoute une petite quantité d'acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité commence à devenir permanent; il entraîne toutes les impuretés, et la liqueur, filtrée et débarrassée de l'excès de plomb, dépose ensuite, par l'évapo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 61. [Nouv. sér., t. LXII. Avril 1866. — Voyez la première partie, *Bulletin de la Société chimique*, nouv] sér., t. V, p. 62 (1866).

ration, des cristaux incolores. Ceux-ci possèdent la composition et les propriétés de l'acide protocatéchique

$$\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^4.$$

Les dernières eaux-mères, étendues d'eau et neutralisées par la soude, ont été agitées avec de l'éther. La solution éthérée a laissé, par l'évaporation, des cristaux qui possédaient la composition de la résorcine

$$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2 \text{ (1).}$$

L'acide protocatéchique et la résorcine constituent, avec des acides gras volatils, les seuls produits formés par l'action de la potasse sur l'*asa fœtida*. L'acide protocatéchique se forme aux dépens d'une substance cristalline complexe, qui fait partie de cette résine et que les auteurs nomment *acide férulique*.

On obtient cet acide à l'aide du procédé suivant. On précipite une solution alcoolique de la résine par une solution alcoolique d'acétate de plomb. On obtient un précipité, qu'on lave à l'alcool après l'avoir comprimé et desséché. On le délaye ensuite dans l'eau et on le décompose par l'acide sulfurique étendu. La solution concentrée fournit l'acide en cristaux, qu'on purifie en les dissolvant de nouveau dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide pur cristallise facilement en aiguilles quadrangulaires incolores, irisées, friables, appartenant au type du prisme rhomboïdal droit. Il se dissout aisément dans l'alcool froid, plus difficilement dans l'éther. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante.

La solution aqueuse donne avec l'acétate de plomb un abondant précipité floconneux jaune, et avec le perchlorure de fer un précipité jaune-brun foncé.

Une solution d'acide férulique dans la potasse ne réduit pas la solution cupropotassique. Une solution ammoniacale donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune qui brunit rapidement à la lumière. L'acide sulfurique concentré dissout les cristaux avec une coloration jaune. La solution présente une fluorescence verte qui disparaît lorsqu'on ajoute de l'eau.

L'acide férulique est très-fusible et se prend en une masse cristalline. Fondu avec la potasse, il donne de l'acide protocatéchique, indépendamment d'une petite quantité d'acides oxalique, acétique, carbonique. Sa composition est exprimée par la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv sér., t. v, p. 62 (1866).

Elle a été établie par l'analyse de l'acide et de ses sels :

Sel d'ammonium	$\mathrm{C}^{10}(\mathrm{H}^{9},\mathrm{AzH}^{4})\mathrm{O}^{4} + \mathrm{H}^{2}\mathrm{O}$
Sel de potassium	$\mathrm{C}^{10}(\mathrm{H}^{8}\mathrm{K}^{2})\mathrm{O}^{4}$
Sel d'argent	$\mathrm{C}^{10}(\mathrm{H}^{9}\mathrm{Ag})\mathrm{O}^{4}$

L'acide férulique paraît être bibasique, ou au moins diatomique, et homologue de l'acide *eugétique* que M. Scheuch a obtenu avec l'acide eugénique,

$\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}^{4}$, acide férulique.
$\mathrm{C}^{11}\mathrm{H}^{12}\mathrm{O}^{4}$, acide eugétique.

Le dédoublement de l'acide férulique sous l'influence de la potasse peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide férulique.}}{\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}^{4}} + \mathrm{O}^{4} = \underset{\text{Acide proto-catéchique.}}{\mathrm{C}^{7}\mathrm{H}^{6}\mathrm{O}^{4}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\mathrm{C}^{2}\mathrm{H}^{4}\mathrm{O}^{2}} + \mathrm{CO}^{2}.$$

Gomme-gutte. — La gomme-gutte purifiée a été fondue avec la potasse caustique, et la masse a été traitée comme on l'a indiqué plus haut à propos de l'*asa fœtida.* Dans cette réaction il se forme beaucoup d'acide acétique, et, à ce qu'il paraît, de l'acide butyrique. La liqueur sursaturée par l'acide sulfurique étant agitée avec de l'éther, celui-ci extrait plusieurs substances : de la *phloroglucine,* un acide cristallisable et précipitable par l'acétate de plomb, un acide précipitable par l'acétate de plomb mais incristallisable.

On sépare ces substances comme il suit :

La phloroglucine cristallise souvent par l'évaporation de la solution éthérée. On enlève les cristaux, on ajoute de l'eau au résidu, on neutralise par la soude et l'on agite de nouveau avec de l'éther. Celui-ci s'empare de la phloroglucine qui n'a point cristallisé. On chauffe la liqueur aqueuse pour chasser l'éther, on la sursature par l'acide sulfurique, puis on l'agite de nouveau avec de l'éther. La solution éthérée est distillée, le résidu est dissous dans l'eau, et la solution est précipitée par l'acétate de plomb. Le précipité est blanc, caséeux; il renferme deux acides; la liqueur (*a*) qui en est séparée renferme un troisième acide.

Le précipité délayé dans l'eau est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et le sulfure de plomb est lavé à l'eau bouillante. La liqueur (*a*) est traitée de la même manière.

Les solutions évaporées fournissent des cristaux. Ceux qui se déposent de la liqueur (*a*) renferment une certaine quantité d'acide précipitable par le sel de plomb. On les soumet à un nouveau traitement par l'acétate de plomb.

Acides extraits du précipité plombique. — L'un d'eux se dépose par l'évaporation en cristaux grenus, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau avec addition de charbon animal. Pur, il forme des prismes courts assez gros appartenant au système rhombique. Il possède une réaction très-acide. Il supporte une température de 140 à 150° sans rien perdre de son poids. Vers 160°, il fond; par le refroidissement, il cristallise. Sa composition répond à la formule $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$, contrôlée par l'analyse de ses sels.

Sel de calcium	$\text{C}^9(\text{H}^6\text{Ca})\text{O}^4$
Sel de baryum	$\text{C}^9(\text{H}^6\text{Ba})\text{O}^4$
Sel de cadmium	$\left\{\begin{array}{r}\text{C}^9(\text{H}^6\text{Cd})\text{O}^4\\ \text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4\end{array}\right\} + 5\text{H}^2\text{O}$
Sel d'argent	$\text{C}^9\text{H}^6\text{Ag}^2\text{O}^4$

La formule $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$ appartient à deux autres acides, indépendamment de l'acide insolinique, dont l'existence est encore un peu douteuse. Ces acides sont l'acide camphrénique, décrit par M. Schwanert (1), et l'acide uvitique, que M. Finckh a obtenu avec l'acide pyrotartrique (2).

Le nouvel acide provenant de la gomme-gutte possède une certaine analogie avec l'acide uvitique. L'auteur le nomme *isuvitique*. Les eaux-mères d'où il s'est déposé renferment un acide amorphe sirupeux.

L'acide qui n'est pas précipité par l'acétate de plomb et qui reste dans la liqueur (*a*) cristallise après l'évaporation de la solution préalablement débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré. C'est de l'acide *pyrotartrique*. 500 grammes de gomme-gutte purifiée en ont fourni 40 grammes.

En terminant, les auteurs mentionnent quelques essais qu'ils ont faits concernant l'action de la potasse en fusion sur les gommes et le sucre de lait. Ils annoncent avoir constamment obtenu une petite quantité d'acide succinique dans ces réactions.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1re sér., p. 205 (1863).
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 440 (1862).

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE ET TOXICOLOGIQUE.

Sur les concrétions qu'on rencontre dans les poires, par M. J. ERDMANN (1).

Il se forme souvent, par le durcissement des cellules, des concrétions dans les poires, les coings, les nèfles et différents autres fruits. L'auteur a étudié celles des poires et a trouvé qu'elles étaient constituées par une substance particulière qu'il appelle *glycodrupose*. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on opère de la manière suivante : on fait bouillir les poires dans l'eau pour les ramollir, on les réduit en bouillie claire et on les fait passer à travers un tamis à mailles de grandeur moyenne. On lave les concrétions par décantation, on les fait bouillir pendant quelque temps avec de l'acide acétique faible, on les lave de nouveau avec de l'eau, et on les purifie en les frottant et en les lavant avec de l'alcool et de l'éther. Desséchée à 100°, cette substance est la glycodrupose pure et présente la composition :

$$\mathrm{C^{24}H^{36}O^{16}};$$

elle constitue de petits grains de couleur jaune rougeâtre pâle. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans fondre; chauffée dans un petit tube, elle fournit une matière acide volatile et des vapeurs âcres. L'iode ne la bleuit pas. Traitées à froid par l'acide sulfurique concentré, ces concrétions brunissent; ainsi modifiées, elles ne sont pas bleuies par l'iode. A chaud, les alcalis les colorent en brun et les acides dilués en rouge. Lorsqu'on triture la glycodrupose avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on fait bouillir la dissolution après avoir ajouté de l'eau, elle réduit, si on la sursature préalablement par la potasse, le réactif cupropotassique de Fehling. Chauffés avec de l'acide azotique étendu, les grains sont attaqués et dissous en partie. Ils sont insolubles dans l'eau, l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, les acides dilués, les alcalis et la dissolution ammonio-cuivrique.

L'acide chlorhydrique bouillant, de concentration moyenne, décompose la glycodrupose en glucose et en *drupose* $\mathrm{C^{12}H^{20}O^{8}}$, selon l'équation suivante :

$$\mathrm{C^{24}H^{36}O^{16} + 4H^{2}O = C^{12}H^{20}O^{8} + 2C^{6}H^{12}O^{6}}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 1. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

Il se forme en même temps des produits de nature humique et un peu d'acide oxalique. La structure et la forme extérieure des concrétions ne sont pas altérées dans le traitement par l'acide chlorhydrique; leur couleur devient gris rougeâtre.

La drupose, chauffée sur une lame de platine, se charbonne sans fondre et brûle avec une flamme éclairante. Lorsqu'on la chauffe dans un tube, il distille une matière jaune, acide, douée d'une odeur piquante qui irrite les yeux; triturée avec de l'acide sulfurique concentré et bouillie longtemps avec de l'eau, elle réduit la liqueur cupro-potassique de Fehling, si l'on neutralise préalablement. L'iode ne colore pas la drupose, même après qu'on l'a traitée par l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique bouillant l'attaque vivement et la dissout en partie. L'acide sulfurique la brunit à froid. Elle est insoluble dans l'eau, les acides, les alcalis, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et la liqueur ammonio-cuivrique.

Lorsqu'on fait bouillir la drupose avec de l'acide azotique faible, qu'on lave à l'eau, à l'ammoniaque faible bouillante et à l'alcool, il reste de la cellulose pure sous la forme de grains colorés en jaune pâle; la structure et la forme des concrétions sont altérées dans cette réaction.

On peut admettre que dans cette décomposition $\mathrm{C^6H^{10}O^3}$ se sépare de la drupose et est oxydé :

$$\mathrm{C^{12}H^{20}O^8} - \mathrm{C^6H^{10}O^3} = \mathrm{C^6H^{10}O^5},$$

ou bien encore que $\mathrm{C^6H^{10}O^3}$ se transforme en glucose qui lui-même subit une oxydation ultérieure :

$$\mathrm{C^{12}H^{20}O^8} + 2\mathrm{O} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{C^6H^{10}O^5} + \mathrm{C^6H^{12}O^6}.$$

Quelques essais ont amené l'auteur à penser que les noyaux des drupacées (pruneaux, etc.) sont composés de glycodrupose. La formation de celle-ci dans les fruits s'explique de la manière suivante : une molécule d'amidon ou de gomme, qui constitue la matière des globules qui nagent dans le liquide des cellules, se transforme en cellulose; une autre molécule est désoxydée, et forme, en s'unissant à la première, de la drupose :

$$\mathrm{C^6H^{10}O^5} + \mathrm{C^6H^{10}O^5} - 2\mathrm{O} = \mathrm{C^{12}H^{20}O^8}.$$

D'autre part, deux molécules d'eau sont éliminées de deux molécules d'amidon :

$$2\mathrm{C^6H^{10}O^5} - 2\mathrm{H^2O} = \mathrm{C^{12}H^{16}O^8},$$

et la drupose s'ajoutant à $\mathrm{C^{12}H^{16}O^{8}}$ constitue la glycodrupose :

$$\underset{\text{Drupose.}}{\mathrm{C^{12}H^{20}O^{8}}} + \mathrm{C^{12}H^{16}O^{8}} = \underset{\text{Glycodrupose.}}{\mathrm{C^{24}H^{36}O^{16}}}.$$

En supprimant les équations qui rendent compte de la formation des produits intermédiaires, nous obtenons l'équation suivante :

$$4\mathrm{C^{6}H^{10}O^{5}} - 2\mathrm{O} - 2\mathrm{H^{2}O} = \mathrm{C^{24}H^{36}O^{16}}.$$

Il n'est pas douteux que la glycodrupose se produise aux dépens d'un hydrate de carbone, et que ce fait ne peut avoir lieu qu'autant que l'amidon ou la gomme perdent de l'eau et de l'oxygène, tandis que dans la marche ordinaire de la maturation il y a fixation d'eau pour la formation du sucre dans les cellules du parenchyme des plantes.

Composition des grains de maïs, par **M. HOPPE-SEYLER** (1).

100 parties de grains de maïs desséchés ont donné :

Extrait éthéré	3,770	contenant :
Cholestérine	0,100	
Protagon	0,149	
Graisses saponifiables et matière colorante jaune	3,521	
Total	3,770	

Les acides gras extraits des graisses saponifiables fondent entre 51 et 54°.

De l'action physiologique et thérapeutique des sulfites et des hyposulfites, par **M.** le doct. **Constantin PAUL** (2).

L'auteur appelle l'attention sur l'emploi des sulfites et des hyposulfites dans le traitement des maladies contagieuses, de l'infection purulente, des fièvres, etc., il cite des cas de guérison de chacune de ces maladies, et conclut que ces faits sont de nature à encourager les médecins à se servir des hyposulfites dans leur pratique. Bw.

De l'influence de l'eau et des aliments aqueux dans la production du lait, par **M. DANCEL** (3).

L'auteur, expose en s'appuyant sur des expériences nombreuses, que l'eau et les aliments aqueux favorisent la production du lait chez

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, 1er cahier, p. 162.
(2) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 62.
(3) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 475 (1866).

les herbivores, et que si l'on mouille les aliments secs donnés à la vache ou qu'on excite celle-ci à boire davantage en ajoutant à l'eau une petite quantité de sel marin, on obtient un rendement en lait plus considérable; mais le beurre est moins ferme et moins blanc.

Une vache qui ne boit pas 30 litres d'eau par jour n'est pas bonne laitière; elle ne donne que 6 à 8 litres de lait; au contraire, une vache qui boit 60 litres d'eau par jour, donne 20 à 25 litres de bon lait. L'auteur ne donne pas *l'analyse des laits produits* dans les divers cas.

Sur l'action toxique du phosphore, par M. le doct. **W. DYBKOWSKY** (1).

On a cherché à expliquer l'action vénéneuse du phosphore en supposant qu'il se transforme, dans l'économie, en acides phosphoreux et hypophosphoreux (Woehler et Frerichs), qui produisent les effets observés. Cette opinion a été réfutée par Sawitsch et Schuchardt. Suivant d'autres (Munk et Leyde), le phosphore agirait en se convertissant préalablement en acide phosphorique, dans l'estomac; mais les symptômes provoqués par l'acide phosphorique ne concordent pas avec ceux de l'empoisonnement par le phosphore en nature.

La plupart des médecins contemporains admettent que le phosphore est absorbé en nature dans le sang et qu'il agit soit comme phosphore, soit en s'oxydant ultérieurement. D'après l'auteur, on ne peut nier l'absorption du phosphore libre, mais il ne pense pas qu'il exerce par lui-même une action toxique. Ainsi : 1° du sang défibriné mis en contact avec du phosphore n'éprouve d'autres modifications que celles qui résulteraient de l'absorption de l'oxygène qu'il contient et de l'action ultérieure de l'acide phosphorique formé par cette réaction. On évite même cette dernière en ajoutant préalablement du carbonate de soude; 2° du sang désoxydé par l'oxyde de carbone n'est pas altéré par son contact avec le phosphore; 3° le phosphore dissous dans l'huile et injecté dans le sang ne provoque pas les mêmes symptômes que lorsqu'il est introduit par les organes digestifs; 4° l'haleine d'un animal empoisonné avec du phosphore noircit quelquefois le papier trempé dans l'azotate d'argent. D'où il résulterait que le phosphore absorbé s'échappe en partie à l'état d'hydrogène phosphoré.

L'auteur discute la question de savoir si le phosphore n'agirait pas en se convertissant préalablement en hydrogène phosphoré. Il cherche à démontrer que les symptômes de l'empoisonnement par le phosphore sont identiques avec ceux qui résultent de l'inhalation ou de

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, par Hoppe-Seyler, 1er cah., p. 49.

l'absorption intestinale de PhH^3 non spontanément inflammable (prostration, faiblesse musculaire, l'animal reste couché et laisse pendre sa tête de côté).

L'hydrogène phosphoré, dont le coëfficient de solubilité dans l'eau à 15° est égal à 0,01122, agit sur le sang en lui enlevant son oxygène et en lui communiquant les propriétés optiques du sang désoxydé ; le liquide offre alors les caractères d'une solution d'acide phosphoreux. Le sang artériel peut absorber les 26,73 p. $^0/_0$ de son volume de gaz ; le sang veineux désoxydé n'en absorbe que 0,13 p. $^0/_0$, c'est-à-dire à peine plus que l'eau pure. L'absorption est donc proportionnelle à la quantité d'oxygène fixé sur les globules.

M. Dybkowsky a fait des expériences dans le but de démontrer la possibilité de la transformation du phosphore en hydrogène phosphoré, au sein de l'économie. Or, en présence de l'eau aérée, de l'eau alcalisée, du suc gastrique, du sang désoxydé, le phosphore a donné naissance à des quantités appréciables de ce gaz et en assez peu de temps.

De l'empoisonnement par le phosphore, par **M. BELLINI.**

S'appuyant sur les propriétés chimiques du phosphore, l'auteur conseille, dans les cas d'empoisonnement par ce métalloïde, d'éliminer le poison du canal alimentaire par les vomitifs et les purgatifs; d'arrêter ou de diminuer, par l'éther, la combustion du phosphore dans l'estomac; d'administrer des substances mucilagineuses; de neutraliser les acides par la magnésie; de faire aspirer de l'air oxygéné et de maintenir le malade dans une atmosphère contenant un peu d'éther en vapeur.

Je préférerais l'essence de térébenthine à l'éther. On sait qu'en Angleterre on atténue beaucoup le danger du travail du phosphore dans les fabriques d'allumettes par l'emploi de l'essence de térébenthine.

Bw.

Sur la samandarine, poison de la salamandra maculata,
par **M.** le doct. **ZALESKY** (1).

La sécrétion vénéneuse de la salamandre s'obtient sous la forme d'un liquide crémeux en grattant avec une cuiller à café ou le dos d'un scalpel les parties postérieures de la tête et le dos de l'animal. Le liquide sortant est blanc, visqueux, fortement alcalin, amer; il ren-

(1) *Medicinische-chemische Untersuchungen*, 1er cahier, p. 85.

ferme une foule de globules qui disparaissent par une addition d'alcool, d'éther et d'acide acétique. Après la dessiccation, il laisse une masse cassante, opalescente.

Pour isoler le corps vénéneux, M. Zalesky procède comme il suit. La sécrétion est étendue d'eau et portée à 100°. On filtre pour séparer le coagulum formé ; la partie claire est additionnée d'acide phosphomolybdique. On obtient ainsi un abondant précipité floconneux jaunâtre, très-vénéneux. Celui-ci est lavé, dissous dans l'eau de baryte ; l'excès de baryte est précipité par l'acide carbonique ; on filtre après ébullition. Le liquide filtré est concentré dans une cornue tubulée, d'abord à feu nu, puis au bain-marie dans un courant d'hydrogène. Avant la dessiccation complète, il se forme de longues aiguilles qui disparaissent de nouveau après l'évaporation totale, pour donner une masse amorphe, cassante, incolore, presque entièrement soluble dans l'eau, à réaction fortement alcaline, précipitable par l'acide phosphomolybdique et par le bichlorure de platine. Ce corps est vénéneux et provoque les mêmes symptômes que la sécrétion elle-même. Pendant la dessiccation, une partie de la base devient insoluble dans l'eau ; le résidu est alors soluble avec fluorescence dans l'alcool. La base sèche peut se conserver longtemps sans altération ; elle est fixe, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisable en fixant de l'eau, à réaction fortement alcaline, donnant avec les acides des sels neutres aux réactifs colorés. Elle s'altère pendant la dessiccation à l'air. Ses dissolutions, évaporées avec du bichlorure de platine, laissent un résidu transparent bleu, insoluble.

La composition de la *samandarine* est exprimée par la formule :

$$\cancel{C}^{34}H^{60}Az^{2}\cancel{O}^{5};$$

le chlorhydrate a donné des nombres correspondant à

$$\cancel{C}^{34}H^{60}Az^{2}\cancel{O}^{5},2ClH.$$

Les symptômes provoqués par l'absorption de la samandarine ou de la sécrétion elle-même se révèlent au bout de 3 à 29 minutes ; ils se succèdent dans l'ordre suivant : anxiété, tremblements, convulsions épileptiques, apistotonos et mort.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Allumettes phosphoriques, par **M. GAILLARD.**

L'inventeur indique le moyen de rendre les allumettes chimiques beaucoup moins dangereuses; c'est d'intervertir l'ordre des couches combustibles. Les bûchettes seraient trempées d'abord dans le phosphore, puis dans le soufre; ce dernier étant insoluble dans l'eau et les acides, on éviterait ainsi un grand nombre d'accidents; en outre, la nécessité d'opérer un frottement plus énergique pour enflammer l'allumette serait une garantie contre les incendies. (*Brevet.*)

L'inventeur ne donne pas le mode de faire. Bw.

Fabrication de la soude, par **M. WALTER WELDEN** (2).

Dans un appareil capable de résister à une certaine pression, on introduit 1 équivalent de magnésie, 1 équivalent de sel marin et une petite quantité d'eau; au moyen d'une pompe, on fait arriver dans ce mélange de l'acide carbonique produit par la combustion du charbon.

L'acide carbonique tranforme la magnésie en bicarbonate, et ce sel, au fur et à mesure de sa production, réagit sur le chlorure de sodium en donnant naissance à du chlorure de magnésium et à du bicarbonate de sodium. Le premier de ces deux composés reste en dissolution, tandis que le bicarbonate de sodium, peu soluble, se précipite; il suffit de le recueillir et de le soumettre à une chaleur ménagée pour le transformer en carbonate neutre.

Quant au chlorure de magnésium, on l'évapore et on le décompose par la chaleur pour en retirer la magnésie, qui peut ainsi servir à peu près indéfiniment.

Une *seule* opération, peu dispendieuse, transforme donc le sel marin en carbonate de sodium, et de plus, les produits employés ne donnent lieu à aucune perte importante, puisqu'ils peuvent tous facilement rentrer dans la fabrication.

Fabrication du borax, par **M. George LUNGE** (3).

1° *Au moyen de l'acide borique de Toscane.* — L'acide borique de Toscane est encore aujourd'hui la matière première la plus généralement employée pour la fabrication du borax.

(1) *Journal de Pharmacie*, 4e sér., t. III, p. 49.

(2) *Mechanics' Magazine*, mars 1866, p. 164.

(3) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXI, p. 370.

En France, la transformation de l'acide borique en borax se fait par voie humide. Mais en Angleterre, on opère par voie sèche. On fait fondre l'acide borique brut avec la moitié de son poids de sel de soude sur la sole d'un four à réverbère; la masse fondue est bien brassée, et, quand on juge l'opération terminée, on retire le produit du four et on le lessive à chaud, dans des chaudières en fer; les solutions décantées sont abandonnées à elles-mêmes jusqu'à cristallisation. Pendant la calcination, on recueille de notables quantités de carbonate d'ammonium provenant de l'action du sel de soude sur le sulfate d'ammonium qui, on le sait, se trouve en abondance dans l'acide borique brut.

Généralement, les solutions de borax, préparées comme il vient d'être dit, tiennent en suspension de l'oxyde ferrique dont on les débarrasse difficilement; il est avantageux de leur ajouter une petite quantité de marc de soude (dans la proportion de 500 grammes pour 2000 kil. de borax); le sulfure de calcium forme avec l'oxyde ferrique du sulfure de fer et de la chaux, laquelle décompose une partie du borax pour former un borate de calcium insoluble, très-dense et qui, au moment de sa formation, emprisonne le sulfure de fer et l'entraîne avec lui au fond des chaudières; la solution de borax est ainsi très-promptement éclaircie, et sans frais notables, car la quantité de borax perdue est minime (1/20 p. $^0/_0$); du reste, on peut facilement retirer l'acide borique du borate de chaux.

2° *Au moyen du borate double de sodium et de calcium* (boronatrocalcite). — Divers procédés ont été publiés pour la préparation du borax au moyen de ce minéral; ni les uns ni les autres n'ont donné de bons résultats.

L'auteur commence par séparer le minéral de sa gangue et des matières étrangères qui l'accompagnent; cette séparation se fait très-facilement par lixiviation; on le pulvérise ensuite et on le traite par les $^2/_3$ de son poids d'acide chlorhydrique étendu lui-même de 2 fois son volume d'eau; la décomposition commence lorsque le liquide est tiède; on la termine à l'ébullition, en ayant soin de remplacer l'eau au fur et à mesure de son évaporation, afin d'éviter que, par la concentration des liqueurs, l'acide borique ne se dépose.

La solution décantée donne, par le refroidissement, une abondante cristallisation d'acide borique, qu'il ne reste plus qu'à laisser égoutter et qu'à purifier par un lavage à l'eau froide; on le transforme ensuite en borax par l'un des procédés connus.

Le traitement du minéral par l'acide chlorhydrique peut très-bien

se faire dans des cuves en bois, préalablement goudronnées; pour la cristallisation, il est bon d'opérer dans du plomb.

L'auteur a retiré par ce procédé 47 p. % d'acide borique cristallisé (30 p. % d'acide anhydre) du poids du minéral employé.

Métallisation des objets pour la galvanoplastie,
par **M. NÉZERAUT** (1).

L'objet à métalliser est rendu complétement imperméable par une couche de vernis, puis on le recouvre à l'aide d'un pinceau de la mixture suivante : succin, 50 grammes ; bitume de Judée, 3 grammes; mastic en larmes, 12 grammes; huile grasse, 50 grammes; le tout éclairci avec de l'essence de térébenthine. Avant que la couche soit complétement sèche, on applique sur toutes les parties enduites des feuilles métalliques extrêmement minces, et l'objet étant bien séché, on le plonge dans un bain alcalin froid composé avec les substances suivantes : acétate de cuivre, sulfate de soude, cyanure, carbonate de soude, eau distillée.

L'objet métallisé est ensuite porté dans le bain de sulfate de cuivre (2).

Sur l'amalgame de sodium, nouveau mode d'extraction de l'or et de l'argent, par **M. Henri WURTZ** [de New-York] (3).

Les procédés que nous allons sommairement décrire et qui ont été brevetés par M. Henri Wurtz, sont en ce moment l'objet d'essais nombreux en Californie : d'après les expériences que le professeur Silliman, de New-York, a faites, ces nouveaux procédés présentent des avantages sérieux sur ceux qui sont actuellement en usage.

M. H. Wurtz a observé que l'affinité du mercure pour les autres métaux est considérablement augmentée lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'un métal alcalin, sodium, potassium, etc. Il donne à cet amalgame le nom de *magnétique*.

Quand on dissout dans le mercure un centième d'amalgame de sodium, il communique à la masse une affinité extraordinaire pour les autres métaux, et surtout pour les plus électro-négatifs, comme l'or et l'argent. Leur dissolution est aussi rapide, dit-il, que l'absorption d'un liquide par un corps poreux.

(1) *Moniteur scientifique* (1866), n° 234, p. 845.

(2) Ce procédé, venu après celui de M. Oudry, est une imitation de ce dernier. Bw.

(3) *Silliman's American Journ. of science*, t. XLI, p. 217, et Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXI, p. 119.

Le mercure ainsi préparé se fixe sur le fer, l'acier, le platine, l'aluminium et l'antimoine; il ne se forme pas, à la vérité, d'amalgame dans ces conditions : le mercure ne pénètre pas ces métaux, il ne fait qu'y adhérer, et on peut l'enlever avec autant de facilité que l'eau à la surface d'une glace. De tous les métaux essayés, seul le magnésium n'est pas mouillé par le mercure *magnétique*.

L'application de l'amalgame magnétique à l'extraction des métaux nobles est très-simple. On ajoute, par petites portions, de l'amalgame magnétique au mélange de minerai et de mercure. (La proportion d'amalgame à ajouter dépend de beaucoup de circonstances : de la température, de la richesse du minerai, de l'outillage adopté, de la nature des eaux, etc.; il faut, en général, d'autant moins d'amalgame que l'on emploie plus d'eau, et que cette eau est plus pure, parce que dans ces conditions le sodium n'est presque pas attaqué.)

En opérant comme d'habitude, on constate plusieurs avantages sérieux : l'extraction des métaux nobles est plus complète, plus rapide, et la perte en mercure presque nulle, parce que l'amalgame magnétique agit non-seulement sur l'or et sur l'argent, mais encore sur le mercure lui-même, en facilitant singulièrement la réunion des globules de ce métal.

L'emploi de l'amalgame magnétique réussit également bien dans le cas où l'or et l'argent se trouvent en combinaison avec le chlore, le brome, l'acide sulfurique, etc., ou quand ils sont en dissolution; la réduction et l'amalgamation se font en même temps, au moyen de lamelles de fer recouvertes de mercure, ou en contact avec l'amalgame magnétique.

M. H. Wurtz se sert aussi de l'amalgame de sodium pour recouvrir de mercure d'autres métaux, tels que le platine, le fer, l'acier, etc.; il trouve, notamment, très-avantageux de préparer ainsi les lamelles de fer qui doivent servir à la réduction des chlorures d'or ou d'argent, comme nous venons de le voir.

Enfin il propose l'emploi de cet amalgame pour le transport du mercure, qui pourrait ainsi être expédié au loin beaucoup plus commodément que dans les bouteilles en fer actuellement usitées.

Emploi de l'acide pyroligneux pour empêcher les incrustations des chaudières à vapeur, par **M. FRIEDRICH** (1).

L'acide pyroligneux brut, c'est-à-dire mélangé de goudron, constitue, d'après l'auteur, le meilleur moyen d'empêcher les incrustations. Les

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXX, p. 321.

chaudières pour lesquelles on a employé ce préservatif fonctionnent nuit et jour depuis plusieurs années; jamais on n'y a constaté la formation de matières incrustantes. La proportion d'acide pyroligneux employée est très-minime; l'eau doit à peine rougir le papier de tournesol, de telle sorte qu'il n'est pas à craindre que la chaudière elle-même soit attaquée.

Nouveau mode de désinfection du pétrole, par M. JOEL GREEN [de New-York] (1).

Les procédés ordinaires de désinfection du pétrole reposent sur des actions chimiques; dans le procédé de M. Green, aucun agent chimique n'intervient; les huiles minérales, naphtes, pétroles, etc. sont désinfectées physiquement et mécaniquement, et le résultat, dit l'inventeur, est tellement complet que souvent on arrive à produire des huiles susceptibles d'être confondues avec de l'huile d'olive.

L'idée de M. Green est, en réalité, très-simple; elle consiste à faire le vide dans l'appareil où se trouve le pétrole, à chauffer à 50° environ, en agitant vivement pendant un certain temps, et à enlever constamment par aspiration les portions les plus volatiles, qui sont en même temps les plus odorantes.

L'appareil dont se sert M. Green est une sorte de colonne verticale, formée de deux réservoirs superposés, pouvant communiquer l'un avec l'autre et mis en rapport avec des pompes aspirantes. Le pétrole est versé dans le réservoir supérieur; on fait le vide, puis, au moyen d'un serpentin à vapeur, on chauffe à 57° environ; un agitateur à palettes met alors le liquide en mouvement; en même temps on fait fonctionner les pompes qui aspirent les parties les plus volatiles ou les gaz en dissolution dans l'huile.

Lorsque l'opération est suffisamment avancée, on fait couler le pétrole dans le réservoir inférieur, où il arrive à l'état de pluie très-fine, résultat que l'on obtient au moyen d'un disque ventilateur en fils de cuivre disposé à la partie supérieure de ce réservoir et sur lequel s'écoule le pétrole; ce disque, animé d'un mouvement rotatoire rapide, divise le liquide à l'infini et permet aux pompes d'agir sur les parties odorantes qui auraient échappé à la première opération.

Un lavage à l'eau froide termine la désinfection; cette dernière opération n'est même pas toujours nécessaire.

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXX, p. 144.

Application de la naphtaline à la désinfection des matières animales, par **M. PELOUZE.**

L'inventeur propose de faire servir la naphtaline à la *désinfection* des matières fécales, des urines, des fumiers.

Jusqu'ici on n'avait employé ce produit, à l'état brut, que comme *couverture*, c'est-à-dire pour masquer l'odeur *sui generis* que conservent, après l'absorption de l'hydrogène sulfuré, les matières des vidanges.

M. Pelouze insiste sur ce point que la naphtaline n'a pas d'action sur la peau. (*Brevet.*) Bw.

Fabrication du vernis à l'huile de lin, par **M. DULLO** (1).

Les vernis à l'huile de lin sont préparés d'ordinaire avec de l'huile cuite, soit seule, soit avec de la litharge; les modifications chimiques que cette cuisson fait subir à l'huile sont encore peu connues; y a-t-il simplement séparation de l'eau et des parties mucilagineuses, ou bien se produit-il une légère saponification, ou y a-t-il oxydation? Les expériences manquent pour décider la question. Toujours est-il que l'huile de lin prend, par cette cuisson, des propriétés particulières qui la font employer comme vernis.

Depuis quelques années, on a cherché à remplacer la cuisson par diverses opérations chimiques; mais jusqu'ici on n'est pas arrivé à de bons résultats. M. Dullo vient d'indiquer un procédé très-simple qui, dit-il, communique à l'huile de lin toutes les propriétés de l'huile cuite.

Dans une chaudière en cuivre, on verse 250 kilogrammes d'huile de lin (allemande); on y ajoute $7^k,500$ de peroxyde de manganèse et $7^k,500$ d'acide chlorhydrique pur. On brasse le tout au moyen d'une large spatule recouverte en zinc; l'opération peut être considérée comme terminée après un quart d'heure; néanmoins, il est bon de la prolonger pendant deux heures. Le chlore qui se produit dans cette réaction détruit toutes les matières mucilagineuses et colorantes; son action sur l'huile est augmentée, dit l'auteur, par la production d'électricité que détermine le contact du cuivre et du zinc; ces deux métaux ne sont attaqués que très-faiblement.

Quand la réaction est terminée, et cela a lieu sans qu'on perçoive en aucune façon l'odeur du chlore, on vide la chaudière dans de grands

(1) *Deutsche Gewerbezeitung* (1866), n° 22, et Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CLXXXI, p. 151.

tonneaux où l'on abandonne la masse à elle-même pendant une nuit, pour la laisser s'éclaircir; le lendemain, on fait écouler l'huile claire, au moyen d'un robinet disposé à quelques centimètres du fond. Si on tient à débarrasser l'huile d'une petite quantité de chlorure de manganèse qu'elle contient, on y arrive aisément au moyen d'une solution alcaline.

L'huile de lin, ainsi préparée, est d'une couleur ambrée qui ne nuit pas à son emploi.

Préparation industrielle du formiate d'éthyle (éther formique), par **M. J. STINDE** (1).

Dans un alambic en fer doublé de plomb, on introduit $14^k,500$ de peroxyde de manganèse et $4^k,500$ d'amidon. On prend pour cette fabrication de l'arrow-root avarié, qui est presque sans valeur. Le manganèse doit titrer 85 p. $^0/_0$ de peroxyde pur, ou bien il faut en augmenter la proportion, en rapport avec son titre. On verse sur l'amidon et le manganèse un mélange bien refroidi de 14 kil. d'acide sulfurique, $2^k,500$ d'eau et $7^k,500$ d'alcool; puis on place rapidement le chapiteau, car il arrive fréquemment que la distillation commence immédiatement; si cela n'est pas le cas, on chauffe légèrement au moyen d'un courant de vapeur, qu'il faut arrêter dès que la distillation commence. Les premières portions distillées ne renferment guère que de l'alcool, mais on ne tarde pas à sentir l'odeur de l'éther, et l'opération continue alors très-régulièrement. Quand la distillation s'arrête, on chauffe de nouveau légèrement; les dernières portions distillées renferment beaucoup d'acide formique libre et doivent être mises à part; elles servent à préparer des formiates.

Tout ce qui distille avant l'acide formique est livré au commerce comme éther formique.

Il est facile de faire en un jour, avec un appareil, 6 ou 7 opérations semblables en produisant environ 40 à 50 kil. d'éther formique.

(1) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CLXXXI, p. 402, et *Hamburger Gewerbeblatt* (1866), nos 28 et 29.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 2 NOVEMBRE 1866.

Présidence de M. Berthelot.

La Société a reçu les pièces imprimées dont les titres suivent :

Notice biographique sur J. T. SILBERMANN, par M. J. NICKLÈS, professeur à la Faculté des sciences de Nancy.

Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg (1866), t. IX (fascicules 1 à 4).

Jenaische Zeitschrift publiée à Leipzig, t. III, 1er fascicule (1866).

Mémoires de la Société impériale des sciences naturelles de Cherbourg.

Annuaire scientifique pour 1865, publié par M. DEHÉRAIN.

Giornale delle scienze naturali ed economiche, publié par l'Institut technique de Palerme (fascicules 1 à 4).

Annuaire des engrais et amendements pour 1865, publié par M. F. ROHART.

Emploi de la chaleur pour vieillir et conserver les vins. Rapport de M. EGIDIO POLLACCI à la Société agricole de Sienne (*en italien*).

Sur l'expiration de l'acide carbonique par les racines des plantes, Lettre de M. EGIDIO POLLACCI à M. JEAN PASSERINI à Parme (*en italien*).

M. SCHÜTZENBERGER annonce que M. BOLLEY, qui avait d'abord contesté la formule de la purpurine admise par lui, ne conteste plus maintenant la formule $C^{20}H^{6}O^{7}$ qui fait de la purpurine un dérivé oxydé de de l'alizarine. Il existe encore un désaccord entre M. Schützenberger et M. Bolley au sujet de la constitution de la matière jaune dérivée de l'alizarine. M. Schützenberger maintient ses premières conclusions.

M. BERTHELOT a soumis à de nouvelles expériences l'action du potassium sur les carbures d'hydrogène.

Non-seulement l'acétylène, mais le cumol et la naphtaline, sont attaqués par le métal alcalin; il en est de même du rétène, de l'anthracène et en général des carbures peu hydrogénés. La benzine et beaucoup d'autres carbures plus hydrogénés ne sont point attaqués.

M. BERTHELOT expose ensuite ses recherches relatives à l'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène. (Ces recherches sont en partie insérées dans le fascicule précédent.)

M. Personne annonce que dans la torréfaction de la caféïne ou du café il se forme une quantité notable de sels de *méthylamine*.

M. Albert Roussille expose quelques réactions caractéristiques des sels de *rosaniline* et de *rosatoluidine*.

M. E. Willm présente, au nom de M. Chydénius, professeur à Helsingfors (Finlande), une note sur l'*Euxénite*. L'auteur a démontré la présence de la thorine dans ce minéral.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Réactions caractéristiques des sels de rosaniline et de rosatoluidine, par M. Albert ROUSSILLE.

Sels de rosatoluidine. — Si l'on chauffe à 180° pendant une journée, dans un matras scellé à la lampe, une dissolution alcoolique de chlorhydrate de rosatoluidine avec de la potasse, on obtient une liqueur jaunâtre; cette liqueur traitée par l'eau se décolore, tandis que la rosaniline se précipite sous la forme de flocons blancs légèrement rosés.

Le précipité lavé devient à peu près blanc, lorsqu'il est conservé à l'abri de la lumière; mais par l'exposition à l'air, il devient violet. Les eaux de lavage, presque incolores d'abord, deviennent aussi violettes par l'exposition aux rayons solaires.

Sels de rosalinine. — Soumis au même traitement que les sels de rosatoluidine, ils fournissent d'abord une liqueur également jaunâtre; précipitée par l'eau, la rosaniline libre reste fortement colorée en jaune par de la chrysaniline. Les eaux de lavage sont également fortement colorées en jaune.

Le précipité lavé reste jaune, et par son exposition à l'air et à la lumière, il devient d'un rouge orangé. Les eaux de lavage exposées aux rayons solaires pendant une journée deviennent bleues.

Traitement par la soude. — Les réactions sont les mêmes qu'avec la potasse.

Traitement par la glycérine alcoolisée et l'ammoniaque.

Sels de rosatoluidine. — Si l'on met dans de la glycérine faiblement alcoolisée des sels de rosaniline, et qu'on les soumette dans, un tube scellé, à une température de 180° pendant plusieurs jours, on obtient une belle dissolution rouge qui, étendue de quatre fois son volume

d'eau, ne donne lieu à aucun dépôt; mais si l'on ajoute une quantité suffisante d'ammoniaque, il se forme un dépôt abondant d'une matière violette très-foncée. Les eaux de lavage sont légèrement violacées.

Sels de rosalinine. — Soumis au même traitement, ces sels se précipitent en rouge-brun, et les eaux de lavage sont colorées en jaune-brun.

Autres caractères.

Les dissolutions des sels de rosaniline employées en teinture, offrent un léger reflet jaunâtre que n'offrent jamais les dissolutions des sels de rosatoluidine.

Si l'on représente par 100 le pouvoir tinctorial des sels de rosaniline, celui des sels de rosatoluidine devra l'être par 140.

Les sels de rosaniline sont également moins solubles dans l'eau que ceux de rosatoluidine.

Enfin la rosatoluidine est bien plus facilement mise en liberté par les alcalis que la rosaniline.

Les potasses et les soudes de Stassfurt (Prusse), par M. L. JOULIN.
— Suite et Fin (1). —

VI

AVENIR QUI EST RÉSERVÉ A L'INDUSTRIE DE STASSFURT.

1. — *Importance que doit prendre la production du chlorure de potassium à Stassfurt.*

On a montré dans le chapitre précédent toute l'importance de la potasse pour le développement des plantes; aujourd'hui donc que l'industrie possède une source inépuisable d'un sel de potasse qui peut servir à préparer la plupart des autres, elle doit laisser à l'agriculture les substances salines qu'elle lui a enlevées jusqu'ici, et les demander à la transformation du muriate de Stassfurt. L'accomplissement de cette révolution industrielle dépend d'une simple question de prix de revient : examinons donc d'abord dans quelles conditions cette transformation peut s'effectuer à Stassfurt ou dans les centres industriels des différents pays; étudions ensuite l'influence que ces nouvelles conditions de production de la potasse peuvent avoir sur les industries qui l'ont jusqu'ici fournie; évaluons enfin les quantités de potasse nécessaires chaque année, et nous pourrons nous faire une idée du

(1) Voir les premières parties, *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série), t. III, p. 323 et 401, t. IV, p. 329 (1865), et t. VI, p. 98 et 177 (1866).

développement auquel est appelée la production de la potasse artificielle, et par conséquent celle des muriates de Stassfurt.

Nous avons dit, en parlant de la fabrication du sulfate et du carbonate de potasse à Stassfurt, que nous ne connaissions pas le prix de revient du sulfate de potasse obtenu par la réaction du chlorure de potassium et de la kiesérite, ou d'autres sulfates naturels; nous savons seulement que ce prix de revient est inférieur à celui que donnerait l'emploi de l'acide sulfurique, que l'on peut calculer, au reste, d'après le prix de revient des sels de soude. A Magdebourg et à Halle, le sel marin coûte 1 fr. les 100 kil., l'acide sulfurique à 60° B., 15fr,50, et l'on produit le sulfate de soude à 12fr,50, et le sel de soude à 35 fr. D'après les équivalents :

100 kil. NaO,SO^3 (à 80 p. %) exigent :

	kil.		fr.	fr.
NaCl	65,84	à	1,00	0,66
SO^3 (60° B.)	63,10		15,50	10,09
				10,75

et 100 kil. $KOSO^3$ (80 p. %) :

	kil.		fr.	fr.
KCl (80 p. %)	85,60	à	16,25	13,91
SO^3 (60° B.)	54,30		15,50	8,42
				22,33

Toutes choses étant supposées égales d'ailleurs, la différence de prix entre les deux sulfates serait donc de 11fr,58, et le sulfate de potasse reviendrait à 24 fr. De la même façon :

100 kil. NaO,CO^2 (à 80 p. %) exigent :

	kil.		fr.	fr.
NaO,SO^3 (à 80 p. %)	133,90	à	12,50	16,73

et 100 kil. KO,CO^2 (80 p. %) :

	kil.		fr.	fr.
KO,SO^3 (à 80 p. %)	125,90	à	24,00	30,21

La différence de prix entre les deux carbonates serait ainsi de 13fr,48, et le carbonate de potasse (à 80 p. %) reviendrait à 48fr,58. Un calcul semblable montrerait que l'industrie anglaise de Newcastle, qui possède l'acide sulfurique (à 60° B.) à 12fr,50, le chlorure de potassium (à 80 p. %) à 21 fr., et produit le sulfate de soude à 10 fr. et le sel de soude à 28 fr., fabriquerait le sulfate de potasse (à 80 p. %) à 25fr,69 et le carbonate de potasse à 54fr,03. On verrait pareillement que dans les conditions où l'industrie soudière est placée dans le nord de la France,

le sulfate et le carbonate de potasse y reviendraient à peu près aux mêmes prix qu'en Angleterre. Enfin, dans le cas où les gouvernements propriétaires des mines viendraient à vendre les sels bruts au prix de revient, 0fr,75 au lieu de 1fr,12 les 100 kil., il en résulterait une diminution de 2fr,60 sur le prix de revient des 100 kil. de muriate, qui ne serait plus que de 13fr,57, et les prix du sulfate et du carbonate de potasse à 80 p. % deviendraient :

à Stassfurt	21fr,78 et	45fr,71
en Angleterre	23fr,75	48fr,00

En nous reportant aux prix actuels du sulfate et du carbonate de potasse mentionnés dans le paragraphe IV, nous voyons que la création de l'industrie de la potasse artificielle doit amener une baisse de 20 fr. au moins sur le prix du carbonate à 95 %. Etudions donc maintenant l'influence qu'une pareille diminution de valeur de ce produit peut avoir sur les industries qui l'ont préparé jusqu'à ce jour.

Potasses de lessivages de cendres. — Le lessivage des cendres produites par la combustion des végétaux dans chaque pays, et surtout dans les contrées peu habitées de la Russie et de l'Amérique, a été pendant longtemps la source presque unique de la potasse dont l'économie domestique et l'industrie ont un si grand besoin. En Russie, on brûle des arbres entiers pour retirer les quelques centièmes de potasse que leurs cendres renferment, ou bien on cultive, pour les incinérer ensuite, des plantes qui absorbent rapidement une forte proportion d'alcali; cette culture, pratiquée dans les gouvernements de Sirnlirsk, Viatka, Kazan, appauvrit le sol de l'un de ses éléments minéraux les plus utiles, et les agriculteurs savent très-bien que les récoltes suivantes s'en ressentent. Ces potasses, appelées *potasses de Kazan*, du nom de la ville où se tient leur principal marché, contiennent en moyenne :

Carbonate de potasse	70
Chlorure de potassium	2
Sulfate de potasse	14

et, d'après une communication récente (mars 1866), reviendraient aux fabricants de 25 à 37 fr. les 100 kil.; elles se vendaient, à la même époque, 50 fr. à Kazan, 65 fr. à Hambourg et 70 fr. au Havre. Les potasses de Hongrie, qui s'obtiennent de la même façon et qui possèdent la même teneur, valent aujourd'hui 55 à 58 fr. dans le pays; quant aux potasses d'Amérique, il n'est pas probable qu'elles reviennent à un prix bien différent de celui des potasses de Kazan. Si l'on compare ces prix de revient à ceux auxquels on peut produire la potasse arti-

ficielle en Allemagne, en Angleterre et en France, on reconnaîtra que, lorsque cette dernière industrie se sera suffisamment développée, les prix que les potasses de Russie et d'Amérique finiront par trouver sur les marchés de l'Europe occidentale ne seront pas assez rémunérateurs pour que les sylviculteurs aient avantage à brûler les produits de leurs forêts et les agriculteurs à diminuer leurs futures récoltes; que ces potasses ne seront plus employées que dans les pays de production, où elles reviendront toujours moins cher que les potasses artificielles, et que leur fabrication diminuera par conséquent beaucoup.

Salins de betteraves. — Les résidus de la distillation des mélasses obtenues dans la fabrication du sucre de betterave, forment, on le sait, une autre source importante de sels de potasse. Ces salins, qui reviennent aux distillateurs à 10 fr. les 100 kil. (1), se vendent en ce moment à Lille 0fr,70 le degré, c'est-à-dire qu'une potasse brute moyenne de la campagne de 1865-66, renfermant :

Carbonate de potasse	28kil
Carbonate de soude	22
Chlorure de potassium	20
Sulfate de potasse	8

vaut 19fr,60 les 100 kil. et donne un bénéfice de près de 10 fr. au distillateur. Une partie de ces salins est employée à l'état brut dans différentes fabrications, celle du savon vert, par exemple; l'autre est raffinée et fournit aux industries du savon, du verre, du salpêtre, de l'alun, une partie des sels de potasse qu'elles emploient. D'après les indications d'un industriel du Nord, le rendement au travail du raffinage du salin de composition moyenne s'établit de la manière suivante :

	Perte dans l'opération.	Quantités obtenues.	Prix par 100 kil.	Valeur.
Carbonate de potasse pur	4 kil.	24 kil.	80 fr.	19fr,20
Carbonate de soude	4	18	32	5,76
Chlorure de potassium	3	17	20	3,40
Sulfate de potasse	1	7	32	2,24
				30fr,60

Les frais du raffinage sont les suivants :

Coût de la potasse brute	19fr,60
Transport et commission	1
Main-d'œuvre et combustible	3
Emballage	1
Frais généraux, intérêts, etc.	1
Total	25fr,60

(1) La dépense de combustible entre pour les 9/10 dans ce prix de revient.

Le bénéfice du raffineur serait donc de 5 fr. par 100 kil. de potasse brute, ou (comme il faut de 3 à 400 kil. de salin pour faire 100 kil. de potasse raffinée) de 15 à 20 fr. par 100 kil. de carbonate pur, en reportant tout le bénéfice sur ce dernier sel. Si les prix du chlorure, du sulfate et du carbonate venaient à diminuer dans la proportion indiquée plus haut, la valeur des produits du raffinage deviendrait :

Carbonate de potasse pur	24 kil.	à	59fr.	les 100 kil.	12fr,96
Carbonate de soude pur	18		32	—	5 ,76
Chlorure de potassium pur	17		20	—	3 ,40
Sulfate de potasse pur	7		29	—	2 ,03
			Total		24fr,15

et la différence 18fr,15 que l'on obtient en retranchant les frais de main-d'œuvre, de combustible, etc., représenterait le prix d'achat de la potasse brute et le bénéfice du raffineur. Or, au prix de 60 francs les 100 kilog. de carbonate de potasse pur, le salin coûtera 0fr,50 environ le degré, et le salin de composition moyenne 14 francs les 100 kil.; nous pensons que dans ces nouvelles conditions, les bénéfices du distillateur et du raffineur seront assez réduits pour que la fabrication et le raffinage des salins n'offrent plus assez d'avantages, et que l'agriculteur reprendra à l'état de vinasses plus ou moins concentrées, pour les répandre directement sur le sol, des matières si nécessaires à sa culture (1).

Salpêtre de l'Inde. — Aujourd'hui que le gouvernement anglais a enlevé tous les droits à la sortie du salpêtre de l'Inde, et que, grâce aux prix peu élevés du nitrate de soude, le salpêtre de conversion a presque atteint sa valeur minimum, on peut se demander si ce produit, qui forme une autre source importante de potasse, pourra continuer à lutter avec le salpêtre de conversion. Nous n'avons pas de renseignements précis sur le prix de revient du salpêtre indien; il ne doit toutefois pas excéder de beaucoup celui du nitrate de soude du Pérou, 16 à 17 francs par 100 kil., et nous savons qu'à Calcutta le salpêtre de bonne qualité (4 à 8 p. % de déchet), qui coûtait, il y a deux ans, 35 à 40 francs, s'est vendu quelquefois de 23 à 25 francs. Comme on compte sur une dépense de 20 francs pour l'amener à Londres

(1) Nous avons appris depuis, qu'un industriel de Vardrecke (Pas-de-Calais), M. Porrion, a inventé un four, au moyen duquel il calcine les vinasses avec 2 hectolitres seulement de charbon, au lieu de 8, par 100 kil. de salin produit; ce qui lui permettrait de vendre la potasse brute 9 à 10 fr. les 100 kil. Malgré ce perfectionnement, nous n'en croyons pas moins que la fabrication et le raffinage du salin sont très-sérieusement menacés par la création de l'industrie de la potasse artificielle.

(droit de 3 p. % *ad valorem*, assurances, fret, commission, chargement, déchargement), ce salpêtre pourrait ainsi revenir à 45 francs en Europe, et l'on ne doit pas s'étonner qu'il lutte avec le salpêtre de conversion qui vaut 55 francs. Nous remarquerons cependant, qu'il y a deux ans à peine, le salpêtre de l'Inde se vendait 90 fr. à Londres, et que, malgré l'enlèvement du droit de 15 francs à la sortie de la colonie, il se trouve avoir subi aujourd'hui une dépréciation de 20 francs; aussi nous paraît-il douteux que les spéculateurs qui se livrent à ce commerce le trouvent encore longtemps suffisamment lucratif; nous serions plutôt tentés de croire que la production du salpêtre ira en diminuant dans les Indes, et que l'Angleterre, qui en est aujourd'hui entièrement approvisionnée, finira par être, en partie du moins, tributaire de l'industrie du salpêtre de conversion.

Ainsi, ce sont les industries fondées sur la transformation des muriates de Stassfurt, dont les produits sont appelés à remplacer les potasses de provenances diverses employées actuellement. Evaluons successivement les diverses productions de potasse, et nous en déduirons la quantité de chlorure de potassium que Stassfurt devra fournir comme matière première à ces industries.

Potasses de lessivage de cendres (*Russie, Amérique, Hongrie*). — D'après le *Journal du Commerce et de l'Industrie*, publié par les soins du Ministère des finances de Russie, on a exporté pendant la période 1861-1865, exclusivement par les ports de Saint-Pétersbourg et de Kronstadt, les quantités suivantes de potasse :

1861	1862	1863	1864	1865
kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
9,365,840	9,174,304	7,052,704	10,587,280	9,588,365 (1)

Les potasses d'Amérique proviennent soit des Etats-Unis, soit des pos-

(1) Les quantités de potasse exportées de Russie en 1865 avaient les destinations suivantes :

	kilogr.
France	896,848
Hollande	2,345,424
Grande-Bretagne	1,680
Belgique	448,128
Lübeck	494,496
Königsberg	404,048
Stettin	3,168,176
Danemark	641,408
Dantzick	313,840
Brême	265,744
Autres contrées (Suède, Portugal, etc.)	608,573
Total	9,588,365

sessions anglaises du nord de l'Amérique : aux Etats-Unis, l'exportation avait presque entièrement cessé pendant la guerre civile, et pour juger de l'importance de ce commerce, il faut remonter jusqu'à l'année 1862 pendant laquelle il a été exporté 5,067,465 kil. de potasse, dont 5,019,855 kil. à destination de l'Europe (1); quant à la production de la Nouvelle-Bretagne, elle a augmenté dans ces dernières années, et les exportations, presque uniquement à destination de l'Angleterre, ont été :

1862	6,138,046 kil
1863	6,758,360

Enfin, le Bureau de Statistique de Vienne évaluait à 5,000,000 kil. la quantité de potasse fabriquée en Hongrie en 1861, et cette production parait être restée constante depuis cette époque. Si l'on réunit les chiffres de production d'une même année, 1862 par exemple, on voit que, sans tenir compte des alcalis retirés dans chaque pays des cendres du bois employé comme combustible, les quantités de potasse de lessivage de cendres dont l'Europe occidentale a eu besoin s'élèveraient à 25,000,000 kil., qui, d'après la composition moyenne indiquée plus haut, correspondent à :

Carbonate de potasse	20,000,000kil.
Chlorure de potassium	600,000
Sulfate de potasse	4,400,000

Salins de betteraves (*France, Allemagne et Belgique*). — Les quantités de potasse retirées des résidus de certaines industries indiennes ont considérablement augmenté depuis une vingtaine d'années, ainsi qu'on en peut juger, pour la France du moins, par le tableau placé en note (2). Les quantités de potasse retirées de la distillation des mélasses peuvent s'évaluer de la manière suivante : on compte 11 kil. de salins par

(1) L'exportation des potasses des États-Unis en Europe est répartie de la manière suivante en 1862 :

Hambourg	349,330
Brême	633,395
Hollande	1,226,787
Belgique	769,828
Angleterre	469,407
Ecosse	8,365
France	1,542,243
Total	5,019,855

(2) Le tableau qui suit (en note p. 362) renferme les chiffres du commerce spé-

100 kil. de mélasse, $3^{kil},4$ de mélasse par 100 kil. de betteraves (1), et 56 p. % de sels de potasse (carbonate, chlorure et sulfate) dans un salin de composition moyenne; on connaît, d'après les quantités de sucre fabriquées, celles des betteraves traitées dans les différents pays,

cial des sels de potasse en France pendant les périodes (1839-1843) et (1859-1863).

COMMERCE SPÉCIAL de la France.		1839	1840	1841	1842	1843
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Potasses, sulfate et carbonate de potasse.	Import..	3.855.321	3.451.287	4.062.033	3.832.355	3.289.398
	Export..	38.298	43.520	24.081	13.049	12.203
Différence.....		+3.817.023	+3.417.767	+4.038.952	+3.819.306	+3.277.195

COMMERCE SPÉCIAL de la France.		1859	1860	1861	1862	1863
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Potasses, sulfate et carbonate de potasse.	Import..	1.997.671	2.501.637	2.979.975	1.985.330	2.957.784
	Export..	1.681.570	2.754.253	2.698.066	1.634.215	3.355.259
Différence.....		+316.101	—252.615	+281.909	+381.115	—397.475

Nous ferons remarquer que dans la période 1839-43 le salpêtre indien formait une grande partie des approvisionnements de l'Administration de la guerre, ainsi que le montre le tableau ci-dessous, tandis que dans la période 1859-63, le salpêtre provenant presque uniquement de la conversion du nitrate de soude, les besoins de potasse devaient être notablement plus grands.

COMMERCE SPÉCIAL de la France.		1839	1840	1841	1842	1843
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Salpêtre	Importations.....	2.048.123	1.661.524	2.285.991	2.637.823	2.264.205
	Exportations	1.773	1.741	17.493	2.788	11.870

COMMERCE SPÉCIAL de la France.		1859	1860	1861	1862	1863
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Salpêtre	Importations.....	1.189.666	638.909	44.511	913.088	83.149
	Exportations	277.133	103.316	801.433	1.101.433	444.195

(1) C'est la moyenne obtenue dans la campagne 1863-64, par une fabrique du département du Nord, qui a produit 1,200,000 kil. de sucre.

et l'on peut dresser le tableau de la production de salin pendant la campagne 1863-64 :

	Nombre de fabriques de sucre.	Quantités de betteraves traitées. kil.	Quantités de salins obtenus. kil.	Quantités de sels de potasse. kil.
France	362	2,321,579,797	8,176,708	4,578,956
Etats du Zollverein	253	1,995,576,000	7,734,853	4,331,518
Autriche	130	853,446,200	3,306,826	1,851,822
Belgique	92	478,260,000	1,619,084	906,687
			Total	11,668,983

Nous remarquerons toutefois que les coefficients dont nous nous sommes servi sont plutôt faibles que forts, car le rendement en sucre est meilleur dans les départements de l'Aisne, de la Somme, et en Allemagne, et les salins y sont plus riches en potasse que dans le département du Nord ; ajoutons encore que la production française du sucre a été très-faible de 1863 à 1864, les 2/3 seulement de la fabrication précédente, et la moitié de celle de 1865 à 1866. Nous pouvons donc avancer que la distillation des mélasses fournit chaque année au moins 12,000,000 kil. de sels de potasse, à savoir, d'après la composition moyenne de salin indiquée plus haut :

Carbonate de potasse	5,800,000 kil.
Chlorure de potassium	4,500,000
Sulfate de potasse	1,700,000

En résumé, les quantités de sels de potasse aujourd'hui importés d'Amérique et de Russie, ou extraits des résidus de certaines industries (1) en France, en Belgique et en Allemagne, peuvent s'évaluer de la manière suivante :

	Quantités kil.	Prix actuels des 100 kil. purs dans le nord de la France. fr.	Valeur. fr.
Carbonate de potasse pur	25,800,000	80	20,640,000
Chlorure de potassium pur	5,100,000	21 (2)	1,071,000
Sulfate de potasse	6,100,000	31	1,891,000
Total	37,600,000 (3)	représentant une valeur de	23,602,000

On peut en déduire le développement que doit atteindre la fabrication du chlorure de potassium à Stassfurt : en effet, on calcule facilement que les quantités de potasse extraites aujourd'hui des industries

(1) Nous ne parlons pas ici des tartrates, recueillis en quantités considérables dans les pays vinicoles, mais dont les usages sont tout différents de ceux des autres sels de potasse.

(2) On sait que les muriates provenant du raffinage des salins de betterave ont une valeur moindre que les muriates de Stassfurt.

(3) Voici, dans le tableau suivant, les chiffres du commerce spécial des potasses

qui doivent faire place à l'industrie de la potasse artificielle, correspondent à 47,540,000 kil. de chlorure de potassium à 80 p. %; en ajoutant les 11,500,000 kil. que l'industrie de Stassfurt a produits en 1856, et qui représentent les besoins de la fabrication du salpêtre, des chromates, des chlorates et de l'alun de potasse, on arrive au chiffre de 60 millions de kil. de chlorure de potassium à 80 p. %, d'une valeur de 10 millions de francs, que Stassfurt devra produire tous les ans, sans tenir compte toutefois des besoins de l'agriculture, qui seront encore considérables, même lorsqu'on en sera venu à rendre à la terre les sels enlevés par la culture de la betterave.

2. — *Importance que doit prendre la fabrication des sels de soude à Stassfurt.*

Dans l'évaluation du développement de la fabrication des sels de soude à Stassfurt, nous suivrons la même marche que pour les sels de potasse; nous établirons d'abord les prix de revient des différents sels de soude à Stassfurt; nous les comparerons ensuite aux prix de revient des mêmes sels dans les fabriques de soude artificielle alle-

en France, en Angleterre et dans les Etats du Zollverein, pendant la période 1859-1863.

COMMERCE SPÉCIAL		IMPORTATION				
		1859	1860	1861	1862	1863
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
FRANCE.....	Potasses.....	1.985.330	2.499.007	2.979.975	1.985.330	1.901.243
	Sulfate et chlorure	»	»	»	»	1.056.541
	Carbonate.....	12.341	2.637	»	»	»
		1.997.671	2.501.637	2.979.975	1.985.330	2.957.784
ANGLETERRE.	Potasses.....	7.683.150	7.054.350	6.452.400	8.055.650	8.816.700
Etats du ZOLLVEREIN	Potasses.....	8.351.050	8.829.400	8.418.250	8.692.700	8.321.900
	Sulfate de potasse.	506.650	648.650	489.700	573.000	502.050

COMMERCE SPÉCIAL		EXPORTATION				
		1859	1860	1861	1862	1863
		kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
FRANCE.....	Potasses.....	1.633.862	2.749.444	2.696.196	1.633.862	3.328.641
	Sulfate et chlorure	»	»	»	»	»
	Carbonate.....	49.708	4.807	1.870	353	25.618
		1.681.570	2.754.253	2.698.066	1.634.315	3.355.259
ANGLETERRE.	Potasses.....	»	»	»	»	»
Etats du ZOLLVEREIN	Potasses.....	1.891.100	3.554.950	2.640.150	3.309.550	3.176.950
	Sulfate de potasse.	915.200	103.155	103.390	566.550	1.008.950

mandes et anglaises, et si cette comparaison est favorable à l'industrie de Stassfurt, nous pourrons, d'après les tableaux de la production et du commerce des sels de soude, nous faire une idée du développement dont elle est susceptible.

On a vu que, pendant les deux derniers hivers, on a préparé à Stassfurt, par l'action du froid naturel sur des dissolutions de sel marin et de sulfate de magnésie, des quantités notables de sulfate de soude, qui est revenu, brut, de 1 fr. 50 à 1 fr. 90 les 100 kil.; calciné, de 4 fr. 75 à 5 fr. Une partie de ce sel a été transformée en carbonate dans les fabriques de Magdebourg et de Halle, et l'on peut, d'après les prix cités plus haut du charbon et du calcaire dans ces localités, calculer le prix de revient de la soude ainsi obtenue, à l'aide des tableaux connus du prix de revient des sels de soude en Angleterre :

Soude artificielle.

kil.		fr.		fr.
62,5	sulfate de soude à	5,50	les 100 kil.	3,43
72,0	calcaire —	0,62	—	0,45
80,0	charbon —	2,50	—	2,00
Main-d'œuvre				0,50
Frais généraux, entretien et intérêts				0,75
Prix de revient des 100 kil. soude artificielle				7,25

Sel de soude à 80°.

	kil.		fr.		fr.
Soude brute	250	à	7,25	les 100 kil.	18,12
Charbon	150	—	2,50	—	3,75
Main-d'œuvre et surveillance					1,65
Emballage (le même que pour le chlorure de potassium)					0,90
Frais généraux, entretien, intérêts, etc.					5,00
Prix de revient des 100 kil. sel de soude à 80°					29,42

Nous remarquerons toutefois que les chiffres que nous venons de trouver sont supérieurs à ceux que l'on a dû atteindre, parce que les frais de main-d'œuvre indiqués sont ceux de l'industrie anglaise, qui sont plus élevés qu'à Stassfurt.

Rappelons maintenant les conditions de cette fabrication en Angleterre, où l'on produit les sels de soude à meilleur compte, et en Allemagne dans les centres de fabrication qui avoisinent Stassfurt. Lors de l'Enquête sur le Traité de commerce, MM. Christian Allhusen et Ed-

mond Musprat, grands industriels de Newcastle, ont donné les tableaux des prix de revient des sels de soude dans leurs usines :

Sel de soude à 80°.

		kil.		fr.			fr.
Mat. premières	Soufre	38,0	à	22,50	les	100 kil.	8,55
	Nitrate de soude	3,2		37,50		—	1,20
	Sel marin	140,0		2,50		—	3,50
	Craie	150,0		1,00		—	1,50
	Houille	400,0		0,62		—	2,50
	Main-d'œuvre						5,00
	Emballage						1,45
	Frais généraux, intérêts, entretien						5,00
	Prix de revient des 100 kil. sel de soude à 80°						28,75

Cristaux de soude.

	fr.
Mat. premières (44 p. °/₀ du coût du sel de soude)	7,65
Main-d'œuvre	2,00
Emballage	1,45
Frais généraux, intérêts, entretien, etc.	3,90
Prix de revient des 100 kil. cristaux de soude	15,00

Ainsi, bien qu'à Stassfurt le prix de la houille soit plus élevé qu'à Newcastle, on pourrait y produire le sel de soude aux mêmes conditions, et les cristaux de soude à meilleur compte. Voyons maintenant dans quelles conditions l'industrie de Stassfurt se trouve placée vis-à-vis de l'industrie soudière allemande : à Magdebourg, à Halle, le sel gemme coûte 1 fr. les 100 kil., la houille 2 fr. 50, la craie 0 fr. 62, l'acide sulfurique (à 60° B.) 15 fr. 50, et le sel de soude (à 80°) revient à 35 fr.; ces prix dépassent d'au moins 5 fr. celui que l'on obtiendrait en se servant du sulfate de soude de Stassfurt, et nous pouvons dire que l'industrie de Stassfurt est appelée, par les prix auxquels elle peut préparer les sels de soude, à faire une concurrence sérieuse à l'industrie soudière allemande.

Quelle est la production générale de la soude? A quel commerce donne-t-elle lieu? C'est ce que nous allons étudier. Nous trouvons dans le rapport du Jury international de l'Exposition universelle de 1861, les chiffres de la production de la soude en Angleterre, en France et en Allemagne : en Angleterre, 50 fabriques décomposent chaque année 260,000,000 kil. de sel marin correspondant à 195,000,000 kil. d'alcali; en France, 12 fabriques opèrent la décomposition de 59,000,000 kil. de sel; dans les États du Zollverein on traite annuellement 30,000,000 kil. de sel, et en Autriche à peu près la même quantité. En

somme, on fabrique tous les ans dans ces pays 300,000,000 kil. de soude, et l'Angleterre à elle seule en produit les deux tiers. MM. Christian Allhusen et Edmond Musprat, lors de l'enquête sur le Traité de commerce avec l'Angleterre, évaluaient ainsi la production anglaise des différents sels de soude :

	par semaine.	par an.	
Sel de soude	3,000,000 k.	150,000,000	qui correspondent aux 195,000,000 kil. d'alcali signalés plus haut.
Cristaux de soude	2,000,000	100,000,000	
Bicarbonate de soude	280,000	1,400,000	

Si l'on admet que dans les autres pays les différents sels de soude se fabriquent dans la même proportion, la valeur de la production totale de soude s'établirait de la manière suivante d'après les prix de vente en Angleterre :

		Valeur moyenne des 100 kil.	Valeur totale
225,000,000 kil.	soude caustique, sel de soude, etc.	18fr.	40,500,000fr.
150,000,000	cristaux de soude	15	20,500,000
2,800,000	bicarbonate de soude	33	9,240,000

Les produits de l'industrie soudière en Angleterre, en France et en Allemagne atteindraient ainsi une valeur de 70 millions de francs environ.

L'importance du commerce international auquel donnent lieu les produits de cette grande industrie, ressort du tableau suivant, dans lequel nous avons réuni les chiffres du commerce extérieur de la soude en France, en Angleterre, et dans les États du Zollverein pendant l'année 1863.

		Angleterre.	France.	États du Zollverein.
IMPORTATIONS	Soudes cristaux	»	5,416,659	»
	Soudes autres de toute sorte	»	4,663,075	11,390,000
	Natrons	»	66,222	»
	Sulfate de soude	»	3,071,720	»
	Bicarbonate de soude	»	105,051	»
		»	13,422,727	11,163,000
EXPORTATIONS	Soude caustique, sel de soude	75,896,650	»	»
	Cristaux de soude	24,129,000	»	»
	Bicarbonate de soude	6,820,100	»	»
	Soude pure et impure	»	7'790,011	1,060,558
		106,845,750 (1)	7,790,011	1,060,550

(1) L'exportation anglaise de 1863 n'est pas exceptionnellement élevée, ainsi

On voit en même temps que c'est l'Angleterre qui possède la plus grande partie du commerce extérieur des sels de soude, et l'on peut juger des différents pays qu'elle approvisionne, par le tableau placé en note (1).

Il nous reste à voir dans quelle proportion l'industrie de Stassfurt doit arriver à produire la soude. Le premier résultat des conditions avantageuses de la fabrication de la soude à Stassfurt sera de fermer le marché allemand aux produits de l'industrie anglaise; le tableau ci-dessous qui renferme les chiffres du Commerce spécial des sels de soude pour les États du Zollverein et la Prusse en particulier, pendant la période 1859-1863, montre que dans l'état actuel de l'industrie soudière allemande, Stassfurt devrait produire chaque année 4 à 5 millions de kil. de sels de soude pour affranchir l'Allemagne du tribut payé à l'industrie anglaise :

qu'on peut le voir par le tableau des exportations de sels de soude pendant la période 1859-63 :

1859	1860	1861	1862	1863
kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.	kilogr.
101,488,050	102,479,100	71,016,350	104,762,450	106,850,750

(1) L'exportation des soudes anglaises se répartissait ainsi en 1863 :

	Sel de soude, soude caustique.	Cristaux de soude.	Bicarbonate de soude.
	kil.	kil.	kil.
Russie	7,506,950	»	»
Suède	708,800	717,800	»
Danemark	834,250	1,288,850	»
Prusse	4,441,500	399,800	»
Oldenbourg	483,100	»	»
Hambourg	2,757,200	2,130,250	»
Hollande	2,809,300	5,568,550	»
Belgique	3,137,250	1,085,900	»
France	3,448,150	5,054,500	14,200
Portugal, Açores, Madère	927,350	»	»
Espagne et Canaries	2,096,100	»	»
Autriche	2,546,100	»	»
Grèce	983,900	»	»
Turquie	670,750	»	»
Etats-Unis, ports de l'Atlantique	34,070,700	2,226,850	4,996,900
Etats-Unis, ports du Pacifique	254,650	179,500	44,000
Brésil	1,553,950	»	»
Confédération argentine	493,650	»	»
Chili	462,258	»	»
Australie	974,800	596,750	241,950
Possessions anglaises du nord de l'Amérique	1,306,150	»	1,088,350
Autres contrées	3,429,500	3,895,250	434,700
Total	75,897,650	24,134,000	6,320,100

ÉTATS DU ZOLLVEREIN	SELS DE SOUDE				
	1859	1860	1861	1862	1863
	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Importations	10.542.200	11.308.600	11.423.150	10.977.050	11.390.600
Exportations	5.560.750	6.524.550	6.850.900	8.062.750	7.302.400
Différence	4.781.450	4.784.050	4.572.250	2.914.300	4.091.200

PRUSSE	SELS DE SOUDE				
	1859	1860	1861	1862	1863
	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
Importations	7.446.100	7.087.400	7.871.700	7.929.350	8.501.100
Exportations	3.369.400	2.361.600	2.436.350	3.255.550	2.665.050
Différence	5.076.700	4.724.800	5.436.350	4.673.800	5.836.050

Il résulte, du reste, de ce que nous avons dit plus haut que les sels de soude de Stassfurt pourraient lutter avantageusement avec les produits anglais sur les marchés des pays limitrophes de la Prusse, qui ont reçu d'Angleterre en 1863 :

	Sel de soude et soude caustique.	Cristaux de soude.
Russie	7,506,959 kil.	» kil.
Suède	708,800	717,800
Danemark	834,250	1,288,850
Oldenbourg	413,100	»
Autriche	2,546,100	»
Total	12,079,200	2,006,650

et il y aurait là un nouveau débouché de 12,000,000 kil. offerts à l'industrie soudière de Stassfurt. En résumé, dans l'état actuel de l'industrie soudière allemande, Stassfurt peut être appelé à fabriquer une vingtaine de millions de kilog. de sels de soude d'une valeur de 4 à 5 millions de francs. Si nous nous rappelons que les résidus de la fabrication du *kalisalz*, en 1865, pourraient fournir 7,000,000 kil. de sulfate de soude calciné; que les rebuts de l'exploitation du kalisalz, dans la même année, pourraient en donner 10,000,000 kil.; que, selon nous, la production du chlorure de potassium doit devenir quintuple

de celle fabriquée en 1865; qu'enfin il existe dans la mine une couche puissante de kiesérite renfermant le sel marin et le sulfate de magnésie dans la proportion favorable à la préparation du sulfate de soude, nous reconnaîtrons que sous le rapport de la quantité des matières premières dont elle dispose, comme sous celui du prix de revient de la fabrication, l'industrie de Stassfurt peut facilement fournir cette quantité de soude.

3. — *Phases que l'industrie de Stassfurt a traversées jusqu'ici; mesures qui peuvent favoriser son développement.*

Les habitants de Stassfurt, les premiers témoins de la précieuse découverte que le fonçage des puits de Prusse avait amenée, furent aussi les premiers à exploiter la carnallite et construisirent dès 1861 quelques usines de peu d'importance; bientôt après, MM. Vorster et Grüneberg, raffineurs de potasse à Cologne, et MM. Leisler et Townsend, fabricants d'iode à Glasgow, vinrent exploiter la nouvelle source de potasse qui était destinée à faire une puissante concurrence aux produits qu'ils fabriquaient; plus tard, à la fin de 1863, M. Douglas, grand industriel d'Achersleben (Saxe prussienne), fondait à Leopoldshall-Stassfurt, sur le territoire d'Anhalt, la troisième grande fabrique. La somme des capitaux engagés ainsi dans l'industrie de Stassfurt, en comprenant l'achat des terrains, les constructions, les machines, les ustensiles, etc., peut être évaluée à 2,250,000 fr.; on sait que le fonçage des trois puits de Prusse et d'Anhalt, les bâtiments et les machines d'exploitation de ces mines ont coûté 3,500,000 fr.; c'est donc à 6 millions de francs que s'élève le capital d'établissement pour l'extraction du sel gemme et de la carnallite, et l'exploitation industrielle de cette dernière.

Les quantités de chlorure de potassium fabriquées pendant les années 1862 et 1863, ont été dans un rapport très-favorable avec la consommation, alors presque exclusivement bornée à la fabrication du salpêtre de conversion; aussi l'industrie de Stassfurt fut très-rémunératrice, ce qui amena la construction de plusieurs usines, et, de son côté, le gouvernement prussien, qui connaissait les bonnes conditions de cette industrie, ne craignit pas, en élevant le prix des sels bruts, de s'assurer à lui-même un bénéfice notable dans l'exploitation de la carnallite. Au commencement de 1864, l'industrie de Stassfurt pouvait avec raison compter sur de nouveaux débouchés; les démarches combinées de ses industriels et des salpêtriers français avaient déterminé le gouvernement impérial à lever, en juillet 1864, les barrières qui jus-

qu'alors avaient empêché l'introduction en France des muriates allemands, on devait s'attendre à ce que la baisse qui s'était déjà produite sur le prix du salpêtre de conversion viendrait diminuer la production indienne; et l'on était déjà arrivé à augmenter les usages du chlorure de potassium. On devait donc prévoir que les besoins de l'année qui s'ouvrait dépasseraient de beaucoup ceux de l'année précédente; aussi la fabrication fut extrêmement active et la production atteignit 16,000,000 kil.

Cependant certains débouchés, sur lesquels on avait compté, vinrent à manquer : les adjudications de salpêtre du ministère de la guerre français, qui s'élevaient annuellement à 4,000,000 kil., furent réduites à 1,800,000 kil.; les entrepôts de Londres se trouvèrent remplis de salpêtres de l'Inde achetés à des prix élevés, qui attendaient que leur vente pût s'effectuer dans de meilleures conditions, et le gouvernement anglais abaissa de moitié le droit de 15 fr. à la sortie de ce produit de la colonie; enfin, le commerce de commission qui, dans les différents pays, s'était chargé de la vente des produits un peu lointains de Stassfurt, ne trouva pas tous les débouchés qu'ils devaient attendre. Il arriva alors que, les demandes n'ayant pas augmenté en proportion de la production, les prix du muriate s'avilirent, d'autant plus qu'à cause de leurs faibles ressources, la plupart des industriels de Stassfurt ne pouvaient garder leurs produits en magasin et devaient les vendre à tout prix, et l'on finit même par considérer comme offrant peu de sécurité une industrie qui jusque-là avait été très-lucrative.

Dans ces circonstances, il restait aux gouvernements propriétaires des mines à abaisser le prix de vente des sels bruts, dans l'espérance que les muriates se présenteraient sur le marché dans de meilleures conditions : partant de l'égalité qui existait entre les prix des salpêtres de conversion et de l'Inde avant l'abaissement du droit à la sortie de ces derniers, les gouvernements de Prusse et d'Anhalt se crurent obligés de diminuer d'autant le prix de la quantité de muriate nécessaire pour faire 100 kil. de salpêtre; c'est ainsi qu'en deux fois, en mars et juillet 1865, les prix de vente du kalisalz furent abaissés de $2^{fr},06$ et $2^{fr},27$ à 1 fr. et $1^{fr},12$. Mais, il faut le dire, l'industrie n'en tira pas un avantage sérieux, car il en résulta aussitôt une diminution correspondante du prix du muriate, qui baissa en peu de temps de 30 fr. à 17 fr.; et ces fréquentes variations de prix des sels bruts vinrent en outre accroître la méfiance déjà répandue sur l'industrie de Stassfurt. La fabrication de 1865 ne fut pas, du reste, aussi considérable que l'avait été celle de 1864, et ne dépassa pas les 11,000,000 kil. qui

avaient trouvé un facile débit en 1863. Cette diminution de production, coïncidant avec l'abaissement de prix du nitrate de soude, a amélioré les conditions de l'industrie de Stassfurt, qui, vers la fin de 1865, est devenue plus rénumératrice. En même temps le marché des muriates s'est établi à Londres, et il y a tout lieu de croire qu'entre les mains des négociants anglais, le débit ne leur fera pas défaut. Les chiffres de la production du premier semestre 1866 montrent d'ailleurs que pendant cette année la fabrication dépassera de beaucoup celle de 1864, et l'on peut dire aujourd'hui que la crise est complétement passée.

La crise que l'industrie de Stassfurt a traversée à ses débuts n'aura cependant pas été sans utilité pour elle : la marche de l'exploitation industrielle de la carnallite a été améliorée, et l'on a ramené à de justes proportions le taux des salaires, qui s'était élevé d'une manière exorbitante; on a cherché à utiliser les produits accessoires de la fabrication du chlorure de potassium, et l'on est arrivé à préparer ces engrais à bon marché qui ont donné des résultats satisfaisants dans la culture; ces résidus ont également servi à la préparation du sulfate de soude par l'action du froid naturel; on est aussi parvenu à étendre les usages du chlorure de potassium, qui a remplacé le carbonate dans la préparation du chlorate et du chromate de potasse; enfin, on a fondé l'industrie de la potasse artificielle. Cette dernière fabrication est-elle appelée à prendre une grande extension à Stassfurt? Nous ne le pensons pas, pour notre part; dans l'état actuel des tarifs de transport de l'acide sulfurique et de la pyrite, les muriates de Stassfurt seront transformés dans les pays où ces produits sont à bon marché, à moins toutefois que le procédé fondé sur la décomposition de la kiesérite et du chlorure de potassium, ne finisse par s'effectuer dans de bonnes conditions.

Après avoir montré tout le développement dont l'industrie de Stassfurt est susceptible, après avoir examiné les différentes phases parcourues par cette industrie et exposé les causes du malaise qu'elle a éprouvé en 1864 et 1865, il nous reste à signaler quelques moyens qui nous semblent propres à favoriser son développement. L'une des causes qui ont jusqu'ici entravé les progrès de l'industrie de Stassfurt, tient aux changements fréquents des prix de vente des sels bruts, qui ont déjà subi cinq ou six variations; on comprend, en effet, qu'une pareille instabilité arrête les spéculations des industriels. Il importe donc tout d'abord que les gouvernements propriétaires des mines fixent d'une manière définitive le prix de vente des matières premières, ou

tout au moins qu'ils déclarent qu'ils ne le changeront pas pendant une période déterminée. Il y aurait, selon nous, une mesure radicale à prendre; ce serait d'adopter à l'égard du kalisalz la même manière de voir que pour le sel gemme destiné à l'industrie, c'est-à-dire de le vendre au prix de revient. Aux prix de vente actuels du kalisalz, les deux gouvernements ont dû faire en 1865 un bénéfice de 800,000 fr.; nous sommes persuadé que les différents droits résultant de l'extension de l'industrie et du commerce de Stassfurt dédommageraient les deux gouvernements du bénéfice qu'ils abandonneraient sur le prix des matières premières. Les Administrations des mines doivent également s'attacher à livrer aux industriels de la kiesérite moins impure que celle qu'elles ont vendue jusqu'ici, afin de rendre possibles les procédés de transformation du muriate en sulfate que l'on a découverts, et d'arriver ainsi à la meilleure utilisation des minéraux du gisement. De leur côté, les industriels de Stassfurt doivent unir tous leurs efforts pour obtenir des Compagnies de chemins de fer qu'elles apportent au plus bas prix possible les matières premières nécessaires à leur industrie, et notamment la pyrite, et qu'elles emportent aux mêmes conditions les produits de leurs fabriques; aujourd'hui les prix de transport des sels de potasse et de soude varient, suivant les Compagnies, de $0^{fr},05$ à $0^{fr},15$ par tonne et par kilomètre; d'après nos calculs, ils pourraient être abaissés à $0^{fr},03$.

Nous ne doutons pas que lorsque l'industrie de Stassfurt aura ains été placée dans de meilleurs conditions, elle ne trouve rapidement les capitaux dont elle a besoin. Cette industrie est, avons-nous vu, appelée à produire annuellement 60,000,000 kil. de chlorure de potassium, d'une valeur de 10 millions de francs et exigeant un capital d'établissement de 7 millions, et 20,000,000 kil. de sels de soude d'une valeur de 5 millions de francs et demandant un capital d'établissement de 1 million; c'est donc à 8 millions de francs que le capital des usines de Stassfurt devrait être porté, c'est-à-dire qu'il faudrait presque quadrupler le capital actuel.

Quelque influence qu'ait exercée jusqu'ici l'industrie de Stassfurt, elle vient, nous le répétons, de traverser une période d'expérience que l'on reconnaît aussi bien aux faibles moyens d'action dont elle a disposé, qu'aux crises qui l'ont accompagnée. Il appartient au gouvernement prussien, qui, dans un but à la fois scientifique et pratique, a fait exécuter les sondages de Stassfurt, de contribuer, par tous les moyens dont il dispose, à fonder la grande industrie qui doit exploiter les richesses naturelles qu'il a découvertes.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Action du cuivre et de l'argent sur les acides arsénieux, sulfureux, sélénieux, phosphoreux et antimonieux,

par M. H. REINSCH (1).

L'auteur a fait connaître, il y a quelques années (2), l'action que l'acide sulfureux exerce sur le cuivre métallique. Les acides arsénieux, sélénieux, phosphoreux, antimonieux, ont été soumis à un examen analogue.

Quand on fait bouillir une solution étendue d'acide sulfurique ou chlorhydrique renfermant de l'acide sulfureux, avec du cuivre ou de l'argent métallique, ces métaux se recouvrent promptement d'une couche de sulfure noir; si ensuite on les chauffe dans un tube de verre, même à une très-haute température, le sulfure ainsi formé n'est pas décomposé, il adhère au contraire au métal, beaucoup plus énergiquement qu'avant la calcination.

Si maintenant on fait bouillir une solution étendue d'acide chlorhydrique avec du cuivre et de l'argent, et qu'on y ajoute une goutte d'une dissolution d'acide arsénieux, l'argent restera brillant pendant longtemps, tandis que le cuivre se recouvrira immédiatement d'arsenic métallique; on distinguera facilement l'arsenic d'avec le sulfure de cuivre, en ce que le premier, soumis au grillage dans un tube de verre, se transformera en acide arsénieux. L'acide antimonieux, dans les mêmes circonstances, donne les mêmes réactions. L'acide phosphoreux n'agit en aucune façon sur l'argent, et quant au cuivre, ce n'est qu'après une ébullition d'un quart d'heure que sa surface est légèrement ternie.

Si l'on fait bouillir une solution étendue d'acide chlorhydrique avec un morceau de cuivre et qu'on y ajoute une goutte d'acide sélénieux, il se forme immédiatement à la surface du métal une couche noire

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXV, p. 204, et Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXI, p. 332.

(2) *Polytechn. Journ.*, t. CLXIII, p. 286.

de séléniure de cuivre; si on laisse la solution pendant un certain temps en contact avec le cuivre, elle se colore en rouge par la mise en liberté du sélénium. Le séléniure se détache très-facilement du métal, et si l'on chauffe le tout dans un tube de verre, on obtient d'une part du séléniure de cuivre d'un éclat métallique, et de l'autre le cuivre lui-même coloré en gris de plomb. Ces réactions permettent de distinguer facilement ces divers acides.

Sur la production des nitroprussiates par l'action des acides nitrique et sulfurique sur les prussiates, par **M. RUNGE** (1).

Lorsqu'on ajoute à une solution saturée de ferricyanure de potassium son volume d'acide azotique concentré, elle devient verdâtre, et si l'on verse ensuite de l'acide sulfurique pur et concentré dans la liqueur, il s'y forme un trouble blanc qui disparaît aussitôt; il se dégage des vapeurs nitreuses, et, lorsque l'addition d'acide sulfurique ne produit plus le même trouble momentané, la liqueur est devenue d'un rouge presque noir et donne, après neutralisation par du carbonate de soude, la réaction caractéristique des nitroprussiates.

Pour préparer le nitroprussiate de soude par ce moyen, on ajoute l'acide sulfurique beaucoup plus rapidement (il en faut un quart environ du volume de la solution saline saturée), puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus avec les sels ferreux la réaction du cyanure rouge; on neutralise alors par du carbonate de soude, dont il ne faut pas ajouter un excès; on filtre et on évapore à sec la liqueur filtrée, pour reprendre enfin le résidu par l'alcool qui dissout le nitroprussiate de soude et l'abandonne en cristaux prismatiques par l'évaporation.

Ce procédé ne donne pas autant de nitroprussiate que le procédé de M. Playfair, mais il est beaucoup plus expéditif, et peut-être sera-t-il possible d'en augmenter le rendement.

Sur quelques azotites doubles de cobalt et de nickel, par **M. O. L. ERDMANN** (2).

Un des modes de séparation du cobalt et du nickel consiste à précipiter le cobalt à l'état d'azotite double de cobalt et de potasse. Lorsqu'on ajoute de l'azotite de potasse à du chlorure, ou mieux, à de l'acétate de nickel, on obtient aussi un azotite double soluble, cristal-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 88.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 385, 1866, n° 7.

lisant en octaèdres d'un rouge brun; ce sel double a pour composition, comme l'a déjà établi M. Rammelsberg, $2KO,AzO^3 + NiOAzO^3$; il renferme, d'après l'auteur, HO.

Il existe dans cette séparation une cause d'erreur que l'on ne connaissait pas et qui peut avoir une grande importance; si de la chaux se trouve en présence du nickel lorsqu'on ajoute de l'azotite de potasse, il se produit un précipité jaunâtre; cette réaction peut même servir à découvrir de très-petites quantités de chaux. Le précipité qui se forme ainsi est un :

Azotite triple de nickel, de potasse et de chaux $\left.\begin{matrix}NiO\\CaO\\KO\end{matrix}\right\}3AzO^3$. — On l'obtient facilement en grande quantité en ajoutant, par exemple, du chlorure de calcium à une solution renfermant un sel de nickel et de l'azotite de potasse; lorsque les solutions sont concentrées, la précipitation est complète. L'acide acétique libre n'empêche pas cette précipitation, s'il n'est pas en trop grande quantité. Le précipité est à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble à l'ébullition, mais en éprouvant une décomposition partielle; il se dégage du bioxyde d'azote et il se forme un précipité qui est probablement de l'hydrate de nickel ou un azotite très-basique. Le précipité formé promptement ne présente que des traces de cristallisation; mais lorsqu'il se forme lentement, comme cela a lieu dans des solutions étendues, il est composé d'octaèdres réguliers microscopiques, bien formés, transparents et jaunâtres. Il ne renferme pas d'eau; lorsqu'on le calcine, il commence par fondre et se décompose en donnant de la chaux, de l'azotite de potasse et du protoxyde de nickel.

Azotite de nickel, de potasse et de baryte. — Ce sel triple forme un précipité cristallin d'un jaune brun, qui s'attache en croûtes compactes sur les parois des vases, lorsqu'il se forme lentement. Par l'ébullition il se comporte comme le sel calcique.

Ce sel a été déjà obtenu par M. Lang; il renferme :

$$\left.\begin{matrix}NiO\\BaO\\KO\end{matrix}\right\}3AzO^3.$$

M. Lang a aussi décrit un azotite :

$$\left.\begin{matrix}NiO\\BaO\\BaO\end{matrix}\right\}3AzO^3.$$

Azotite de nickel, de potasse et de strontiane. — Précipité cristallin d'un

jaune rougeâtre, peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en croûtes cristallines très-dures, formées de petits cubes; il renferme :

$$\left.\begin{matrix}NiO\\SnO\\KO\end{matrix}\right\}3AzO^3.$$

Les sels de cobalt donnent des composés triples semblables aux précédents. Des solutions concentrées de chlorure de cobalt, de chlorure de calcium et d'azotite de potasse en excès donnent, lorsqu'on les mélange, un précipité cristallin d'un vert presque noir, qui renferme

$$CoO,CaO,KO,3AzO^3.$$

Avec le chlorure de baryum ou de strontium, le précipité est encore plus beau. Ces sels cobaltiques ne se forment que dans des solutions concentrées; en présence d'une grande quantité d'eau, ou par des lavages prolongés, ils se transforment en azotite double jaune. En petites quantités, le sel triple, séché rapidement, conserve sa couleur verte, mais en présence de l'humidité, il jaunit rapidement; lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau, celle-ci se colore en rose, mais évaporée, elle donne de nouveau une masse verte qui se comporte comme le sel primitif.

Azotite de diamine-nickeleux. — Lorsqu'on mélange des solutions de nickel et d'azotite d'ammoniaque, on obtient un liquide vert qui se trouble bientôt par la formation d'un précipité vert; mais si l'on ajoute de l'alcool, la liqueur reste claire et dépose à la longue, dans un endroit froid, des cristaux brillants d'un rouge cerise; la présence d'ammoniaque libre paraît favoriser la formation de ces cristaux. Ceux-ci paraissent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit; l'eau les décompose en donnant un précipité vert; l'humidité de l'air seule produit peu à peu le même effet. Ils sont insolubles dans l'alcool; mais on peut les faire cristalliser en les dissolvant dans un liquide ammoniacal et ajoutant de l'alcool; il se forme quelquefois immédiatement un précipité cristallin bleuâtre, qui se transforme peu à peu en cristaux rouges. La composition de ces cristaux correspond à la formule $NiO,2AzH^3 + AzO^3$, dans laquelle l'auteur admet l'existence du groupe nickelique $NiO,2AzH^3$, *diamine-nickeloxydule.*

L'auteur n'a pas obtenu l'azotite double de nickel et d'ammoniaque correspondant au sel potassique.

Azotite cobaltopotassique (sel de Fischer). — Ce sel est généralement complexe et renferme, en proportions variables, deux sels bien définis.

Lorsqu'on mélange des solutions de cobalt avec un excès d'azotite de potasse, il se forme divers produits, suivant que la solution cobaltique est *neutre* ou *acide*.

1) *Sel de Fischer obtenu dans une solution neutre.* — Le précipité se forme peu à peu et se dépose à l'état d'une poudre cristalline jaune, offrant quelquefois des cubes microscopiques bien formés; à la surface de la liqueur, il se forme quelquefois des croûtes d'un jaune brun composées de cristaux dont quelques-uns sont volumineux. *Il n'y a pas absorption d'oxygène* dans la formation de cette poudre jaune, comme l'auteur s'en est assuré en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique. Ce sel est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout en se colorant en rose; la solution renferme alors du protoxyde de cobalt, et donne de nouveau la poudre jaune par l'évaporation. Il se dissout dans l'acétate de potasse, en petite quantité, et donne une solution violette. La composition de ce sel est exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}3CoO\\3KO\end{matrix}\right\}6AzO^3 + HO.$$

Il est difficile d'admettre que ce sel renferme du sesquioxyde de cobalt, puisqu'il n'y a pas absorption d'oxygène au moment de sa formation; si le cobalt y était à cet état, il faudrait admettre que la combinaison renferme un degré inférieur d'oxydation de l'azote, par exemple AzO^2; la formule serait alors :

$$Co^2O^3,AzO^2,AzO^3 + 2(KO,AzO^3).$$

2) *Sel de Fischer obtenu dans une solution acide.*— Lorsqu'on opère en présence d'acide acétique libre, la poudre jaune se dépose beaucoup plus vite et est plus claire qu'avec une solution cobaltique neutre. Lorsque la quantité d'acide libre est faible, la liqueur devient neutre et même alcaline, à mesure que la poudre se dépose, et paraît être alors un mélange du sel précédent avec celui tout différent que l'on obtient lorsque la liqueur est assez acide pour provoquer un dégagement d'acide azoteux. Vu au microscope, ce nouveau sel apparaît en lamelles groupées en étoiles, à côté desquelles on reconnaît quelquefois des cristaux cubiques de l'autre azotite double. Ce sel est insoluble dans l'acétate de potasse; avec l'eau il se comporte comme le sel précédent. Chauffé, il dégage de l'acide azoteux. La composition de ce sel ne diffère pas beaucoup de celle trouvée par M. Stromeyer; tandis que dans le sel obtenu dans une solution neutre, le rapport des

éléments est $Co^3K^3Az^6O^{18}$; dans celui-ci, il est $Co^2K^3Az^6O^{18}$. Si l'on admet que le cobalt y est à l'état de protoxyde, sa formule sera

$$2CoO,3KO,6AzO^3 + 3HO;$$

mais si on envisage, comme on en a l'habitude, ce sel comme renfermant du sesquioxyde de cobalt, sa formule devient :

$$Co^2O^3,3KO,6AzO^3 + 3HO,$$

qui diffère de la formule adoptée par M. Stromeyer par une fois AzO^3 en plus.

On obtient un *azotite ammoniaco-cobalteux* analogue au sel potassique lorsqu'on ajoute de l'azotite d'ammoniaque à une solution de protochlorure de cobalt renfermant de l'acide acétique libre; il se produit un dégagement de gaz qui paraît être de l'azote et qui renferme de l'acide azoteux si l'acide acétique est en grand excès. Le sel ammoniacal forme des cubes microscopiques qu'on peut laver avec une solution d'acétate de potasse, puis avec de l'alcool. Il renferme, comme le sel potassique,

$$2CoO,3AzH^4O,6AzO^3 + 3HO \text{ ou } Co^2O^3,3AzH^4O,6AzO^3 + 3HO.$$

Ce sel est un peu soluble dans l'eau froide, sa solution est jaune et n'est précipitée ni par le carbonate d'ammoniaque, ni par la potasse ajoutés avec précaution, ce qui fait penser que le cobalt y est dans un état particulier. L'azotate d'argent décolore cette solution et y provoque la formation de petites lamelles, puis de cristaux bien caractérisés d'azotite d'argent. La même solution jaune, portée à l'ébullition, devient rose et est alors précipitée par le carbonate d'ammoniaque et par la potasse : elle renferme du protoxyde de cobalt.

Azotite de diamine-cobaltique et azotite de potasse. — Lorsque l'on ajoute un excès d'azotite de potasse à une solution de protochlorure de cobalt additionnée de beaucoup de sel ammoniac, il se dépose, surtout à une douce chaleur, une grande quantité d'une combinaison jaune, en écailles micacées tirant sur le vert, en même temps que la liqueur devient très-acide et dégage de l'acide azoteux; elle dépose encore plus tard des cristaux jaune-brun solubles dans l'eau. Les écailles qui se sont déposées d'abord n'ont pas une composition constante; elles renferment probablement le sel de Fischer mélangé d'une combinaison ammoniacale; on ne peut pas les faire recristalliser. Quant aux cristaux bruns, on les purifie facilement par cristallisation; leur solution jaune foncé ne précipite ni par le carbonate d'ammoniaque, ni par la potasse. Chauffés à l'air libre, ces cristaux dégagent de l'ammoniaque; mais

dans un tube, ils donnent de l'acide azoteux. Leur composition est exprimée par la formule $Co^2O^3 2AzH^3, 3AzO^3 + KO, AzO^3$; la potasse peut y être remplacée par d'autres oxydes, mais non l'ammoniaque qui y existe à l'état de AzH^3.

Azotite de diamine-cobaltique et azotite d'argent. — Le sel précédent donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune ou orange soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement en lamelles ou en croix; il se dépose finalement des aiguilles d'azotite d'argent. La composition de ce sel est $Co^2O^3, 2AzH^3, 3AzO^3 + AgO, AzO^3$.

Azotite double ammoniacal $Co^2O^3, 2AzH^3, 3AzO^3 + AzH^4O, AzO^3$. — Ce sel s'obtient par l'évaporation spontanée d'un mélange de protochlorure de cobalt neutre et d'azotite d'ammoniaque neutre. Si la solution est un peu acide, elle dépose l'azotite ammoniacal double correspondant au sel de Fischer, et, plus tard, des cristaux bruns semblables au sel potassique. La solution de ce sel donne avec la potasse, à froid, un dégagement d'ammoniaque, mais pas de précipité; à chaud, il se forme un précipité brun. Avec l'azotate d'argent, il se comporte comme le sel potassique.

Les cristaux de ce sel ont été déterminés par M. Werther; ils appartiennent au système rhomboïdal.

Azotite de triamine-cobaltique. — Lorsqu'à une solution de protochlorure de cobalt on ajoute de l'azotite de potasse en excès et de l'ammoniaque caustique, la solution se colore au contact de l'air, la coloration partant de la surface et se communiquant peu à peu à tout le liquide; il se dépose peu à peu des lamelles d'un jaune brunâtre qu'on peut laver à l'eau froide. Ces cristaux se dissolvent assez bien dans l'eau bouillante et s'en séparent par le refroidissement en lamelles ou en aiguilles aplaties et brillantes. En chauffant longtemps la solution, elle se décompose en laissant déposer de l'oxyde cobaltique. Le carbonate d'ammoniaque et la potasse à froid n'agissent pas sur la solution de ce composé ou sur ses cristaux. A chaud, la potasse en dégage de l'ammoniaque et il s'en dépose de l'oxyde de cobalt. La composition de ce corps est représentée par la formule $Co^2O^3, AzH^3 + 3AzO^3$.

Sur les degrés inférieurs d'oxydation du molybdène, par M. RAMMELSBERG (1).

Berzelius admettait 3 degrés d'oxydation du molybdène dans lesquels le rapport de l'oxygène au molybdène était 1, 2, 3. M. de Kobell décri-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 174 (1866), n° 3.

vit plus tard un sesquioxyde brun; Swanberg et Struve un autre sesquioxyde gris. M. Blomstrand fit voir que le chlorure de Berzelius MoCl est un sesquichlorure, et que l'acide molybdique est réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique à l'état de sesquioxyde. En un mot, le protoxyde ne paraît pas exister, et les nombres 1 : 2 : 3 de Berzelius doivent être remplacés par les rapports 1 $^1/_2$: 2 : 3 ou 3 : 4 : 6. L'auteur a repris quelques expériences pour éclaircir la question.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, l'acide molybdique donne d'abord du molybdate molybdique bleu, puis de l'oxyde brun MoO^2, enfin du molybdène métallique; mais il faut pour cela une température blanche.

En présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, le molybdate d'ammoniaque est réduit; l'auteur a déterminé le degré d'oxydation du produit résultant, en titrant la liqueur par du permanganate de potasse qui ramène les oxydes de molybdène à l'état d'acide molybdique. Ses expériences confirment celles de M. Blomstrand. Le cuivre, en présence de HCl, réduit également l'acide molybdique à l'état de sesquioxyde.

Le molybdène métallique réduit la solution d'acide molybdique ou de ses sels; il se forme d'abord l'oxyde intermédiaire bleu, mais par une action prolongée, la liqueur devient brune. Berzelius pensait qu'elle renfermait du bioxyde, mais il n'a pas vérifié le fait; d'après les recherches de l'auteur, l'acide molybdique ne perd, en effet, que $^1/_3$ de son oxygène et devient MoO^2. L'ammoniaque donne dans cette liqueur un précipité d'hydrate ressemblant à l'hydrate ferrique.

La liqueur brune renfermant MoO^2, additionnée de molybdate d'ammoniaque, donne $Mo^2O^5 + 2Aq$ ou $MoO,MoO^3 + 3Aq$, qui reste dissous dans l'eau qu'il colore en brun, mais qui se précipite par l'addition de sel ammoniac. Dans la préparation de ce corps, il s'en sépare un autre en petits cristaux bruns qui ont pour composition :

$$2(MoO^2,MoO^3) + AzH^4O,2MoO^3 + 9Aq;$$

chauffée à l'abri de l'air, cette combinaison perd de l'eau et de l'ammoniaque, et se transforme en oxyde bleu $Mo^3O^8 = MoO^2,2MoO^3$. C'est la troisième combinaison bleue du molybdène; les autres renferment pour 1 molécule d'oxyde 1 et 4 molécules d'acide molybdique.

La série d'oxydation du molybdène est parallèle à celle du tungstène; on a, en effet, les termes :

Mo^2O^3	Wo^2O^3 (inconnu).
MoO^2	WoO^2
MoO^3	WoO^3
Mo^2O^5	Wo^2O^5.

Ce parallélisme se soutient entre les molybdates récemment décrits par MM. Marignac et Delafontaine et les tungstates étudiés par MM. Lots et Scheibler.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la composition de la Tschewkinite, par **M. R. HERMANN** (1).

La Tschewkinite a été découverte et analysée par M. G. Rose; c'est un minéral très-rare, renfermant essentiellement de la silice, de l'acide titanique, de l'oxyde de fer et les oxydes cériques; comme ces derniers sont généralement accompagnés de thorine, c'est principalement cette dernière base que l'auteur a cherché à déterminer; M. G. Rose ne l'avait pas cherchée; elle en contient pourtant environ 21 p. % qui avaient été confondus avec les oxydes cériques.

Voici la marche qu'a suivie l'auteur : Le minéral non calciné a été traité par HCl, la solution évaporée pour séparer la silice, puis précipitée par l'ammoniaque; dans la liqueur filtrée, la chaux a été précipitée à l'état d'oxalate.

Le précipité ammoniacal, redissous dans HCl, a été porté à l'ébullition avec de l'hyposulfite de soude qui a précipité la thorine et l'acide titanique; ce précipité a été redissous et traité par l'oxalate d'ammoniaque, qui ne précipite que la thorine, l'acide titanique restant dissous dans un excès d'ammoniaque (il n'a pas été trouvé de zircone dans cette solution). Les autres oxydes ont été dosés par les méthodes généralement employées. Le résultat de cette analyse est le suivant :

		Oxygène.	
Silice	20,68	10,74	
Acide titanique	16,07	6,38	16,32
Thorine	20,91	2,54	
(CeO, DiO, LaO)	22,80	3,31	
Yttria	3,45	0,68	
Oxyde ferreux	9,17	2,05	
— manganeux	0,75	0,16	
— d'urane	2,50	0,28	
Chaux	3,25	0,92	
Perte par calcination	0,42		
	100,00		

De cette analyse et du rapport de l'oxygène, on peut déduire la for-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 345, 1866, n° 6.

mule générale $3(RO,TiO^2),SiO^2$; la Tschewkinite a donc une composition analogue à celle du sphène avec lequel elle est probablement isomorphe (elle n'a pas encore été observée cristallisée); on peut l'envisager comme de la *thorotitanite*, la *keilhauite* étant de l'*yttrotitanite*, et la *titanite* ordinaire ou sphène, de la *calcotitanite*.

Sur la non-existence de la norine et sur la préparation de la zircone, par **M. R. HERMANN** (1).

Swanberg, en étudiant la zircone, en 1845, avait été amené à penser que cette terre était un mélange de zircone et d'une nouvelle terre qu'il avait nommée *norine*. Les caractères qu'il donnait pour ce corps étaient son faible poids atomique, sa non-précipitation par le sulfate acide de potasse et la solubilité de son oxalate, de son chlorure, plus grande que celle des composés correspondants de zircone. Il avait été amené à penser à l'existence de ce corps par le poids spécifique du zircon, poids spécifique variant de 4,03 à 4,70.

Plus tard, en 1849, Sjögren arriva à des résultats analogues en étudiant un minéral particulier, la *kataplèite*. Il trouva pour la densité de la zircone 4,30, et pour celle de la nouvelle terre 5,50. M. Berlin, en répétant ces recherches, arriva à douter de l'existence de cette terre; dans tous les cas, il résultait de son travail que son poids atomique, si elle existait, s'éloignait beaucoup moins de celui de la zircone que ne l'avait pensé Swanberg. Ce dernier, en admettant la formule ZrO pour l'oxyde de zirconium, est, d'après Berzélius et d'après l'auteur, égal à 380.

Les recherches de M. Berlin ne rendaient pas compte des écarts considérables qu'on observe dans la densité des zircons, et surtout dans celle de la zircone, qui varie de 4,30 à 5,50, ni des grandes variations dans le poids atomique 316 à 440 (O=8), déduit par Swanberg de l'analyse des sulfates de zircone, ni d'un certain nombre d'autres circonstances du même ordre. Ce sont ces points que l'auteur a voulu reprendre.

1) *Densité des zircons.* — Nous donnons ici la moyenne des densités observées par l'auteur pour les différentes variétés de zircon :

Zircon des l'Ilmenmouts	4,620
Zircon d'Expailly	4,611 (variant de 4,664 à 4,521).
Zircon de Ceylan	4,560 à 4,453
Zircon de Frederikswärn	4,531
Zircon de Suède	4,222 à 4,072
Zircon de Marinpol	4,249

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 221 (1866), n° 6.

Cette dernière variété n'est pas, d'après l'auteur, un zircon $2ZrO,SiO^2$, mais de l'Auerbachite $4ZrO,3SiO^2$; la densité de ce minéral est égale à 4,06. Une des causes de variation de densité des zircons doit être attribuée à la température à laquelle le zircon s'est formé; cette densité peut varier en effet et s'élever par la calcination, comme l'a observé Henneberg.

Voici des exemples de ces variations :

	Avant la calcination.	Après la calcination.
Zircon de la Nouv.-Caroline	4,515	4,540
Zircon de Laurwig	4,658	4,707
Zircon de Fréderikswärn	4,489	4,638

On voit que cette cause peut rendre compte d'une grande partie des divergences; d'un autre côté, une plus grande quantité de silice abaissant la densité du minéral, une autre partie de ces variations doit être attribuée à des teneurs différentes en silice, comme cela a lieu pour le soi-disant zircon de Marinpol, et il n'est pas nécessaire de supposer l'existence d'une nouvelle terre, la *norine*.

2) *Densité de la zircone.* — Les grandes divergences observées dans cette densité tiennent essentiellement au degré de pureté de la zircone; en effet, quand on la précipite par l'ammoniaque, il se forme toujours des sels basiques qui sont très-difficiles à enlever par lavage. Mais on obtient de la zircone pure par la calcination de son oxalate; à cet état elle a pour densité 5,45, ce qui répond au chiffre le plus élevé donné par Swanberg; tout mélange avec un sel basique en abaisse la densité.

3) *Préparation de la zircone.* — Pour préparer de grandes quantités de cette terre, on commence par porphyriser le zircon, on le mélange avec 3 fois son poids de carbonate de soude sec et on calcine ce mélange au rouge vif dans un creuset de fer ou dans un creuset de charbon protégé par un creuset de Hesse. Dans ce dernier cas, une partie de la masse en fusion pénètre le charbon, et on est obligé de pulvériser le creuset et de le laver à l'eau bouillante, avec toute la masse fondue, aussi longtemps qu'il se dissout du silicate de soude; la portion insoluble est une combinaison de soude et de zircone presque inattaquable par HCl, mais se dissolvant très-bien dans l'acide sulfurique; on évapore cette solution jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser, on reprend le résidu acide par de l'eau, on précipite l'hydrate de zircone par la soude, et on redissout cet hydrate dans HCl; on étend de beaucoup d'eau et on fait bouillir avec de l'hyposulfite de soude; toute la zircone est précipitée à l'état d'hyposulfite, tandis que le fer reste en solution.

L'hyposulfite de zircone est une poudre blanche facile à laver; lorsque le lavage est terminé, on redissout le précipité dans HCl, et l'on chauffe la solution jusqu'à ce que tout le soufre mis en liberté se soit bien réuni; on filtre, et la solution contient du chlorure de zirconium pur qu'on peut faire servir à d'autres préparations.

4) *Composition des sulfates obtenus à l'aide des précipités fractionnés formés par l'oxalate d'ammoniaque dans le chlorure de zirconium.* — Swanberg ayant trouvé, par l'analyse de ces sulfates, des poids atomiques de la zircone variant de 316 à 440, l'auteur a répété ces expériences et il est arrivé à des résultats tout différents; le poids atomique de la zircone, déduit de tous ces sulfates, se rapproche toujours du chiffre 380; ce n'est que lorsque la zircone renferme beaucoup d'alumine que ce poids atomique est notablement abaissé.

5) *Action du sulfate de potasse sur le chlorhydrate de zircone.* — D'après Swanberg, la zircone est précipitée complétement par le sulfate de potasse à l'état de sulfate, et ce qui reste en dissolution serait de la *norine* non précipitable par le sulfate de potasse. Encore ici l'auteur trouve des résultats différents; ce qui reste en dissolution est de la zircone avec un peu d'oxyde de fer.

De toutes ces recherches l'auteur conclut que la norine n'existe pas.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la séparation de la zircone de l'acide titanique et de quelques autres substances, et sur la présence de la zircone dans l'æschinite, par **M. R. HERMANN** (1).

I. *Action du carbonate d'ammoniaque sur l'oxalate double d'ammoniaque et de zircome, et sur celui de titane.* — Dix parties de chlorure basique de zirconium (ZrO,ZrCl + 9HO), dissous dans 1,000 parties d'eau et additionné de 20 parties d'oxalate d'ammoniaque, donnent d'abord un précipité qui disparaît complétement quand tout l'oxalate a été ajouté; la solution claire d'oxalate d'ammoniaque et de zircone n'est nullement troublée par l'addition de carbonate d'ammoniaque. Le chlorure de titane, dans des conditions analogues (10 p. d'hydrate de titane + HCl; 2,000 p. d'eau; 40 p. d'oxalate), se comporte d'abord

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 337, 1866, n° 6.

de même; mais lorsqu'on verse la solution d'oxalate double dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, tout le titane est précipité à l'état d'hydrate; seulement, pour que la précipitation soit complète, il faut faire bouillir le liquide pendant quelque temps. Lorsqu'on opère sur un mélange de zircone et d'acide titanique, la majeure partie de ce dernier se précipite exempt de zircone, mais une partie reste dissoute avec celle-ci à l'état de titanate $6ZrO,TiO^2$; pour opérer la séparation de cette combinaison, il suffit d'évaporer sa solution chlorhydrique jusqu'à cristallisation; toute la zircone se sépare à l'état de chloroxyde et le chlorure de titane reste en dissolution.

II. *Séparation de la thorine et de la zircone.* — Cette séparation se fait très-bien par l'oxalate d'ammoniaque ; la thorine est entièrement précipitée, tandis que la zircone reste dissoute dans un excès d'oxalate et peut alors être précipitée par l'ammoniaque.

III. *Séparation de la zircone, des bases de la cérite, de l'yttria et de l'oxyde ferrique.* — Cette séparation peut se faire par l'hyposulfite de soude, qui ne précipite que la zircone, pourvu qu'il y ait assez d'eau pour empêcher la précipitation des oxydes cériques (100 p. d'eau pour 1 partie d'oxyde). On porte à l'ébullition la solution des oxydes avec l'hyposulfite (4 parties d'hyposulfite pour 1 partie d'oxyde). On calcine le précipité d'hyposulfite de zircone avec du sulfate d'ammoniaque, on reprend la masse par l'eau et on précipite la solution par l'ammoniaque.

IV. *Zircone, acide titanique, thorine, bases cériques, yttria et oxyde ferrique.* — Par l'ébullition de la solution de ces oxydes avec de l'hyposulfite de soude, la zircone se précipite complétement en même temps que l'acide titanique et la majeure partie de la thorine; la thorine restant en solution doit être dosée à part. On reprend le précipité d'hyposulfite par de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide sulfureux et il se dépose du soufre ; on évapore la liqueur filtrée, à consistance sirupeuse; on reprend par l'eau, on précipite la thorine par de l'oxalate d'ammoniaque, et la liqueur filtrée, renfermant la zircone et l'acide titanique, par le carbonate d'ammoniaque qui ne précipite que l'acide titanique, comme on l'a vu plus haut.

V. *Recherche de la zircone et de la thorine dans l'æschynite.* — En se basant sur cette dernière méthode, l'auteur a refait l'analyse de l'æschynite, dans laquelle il avait précédemment cru trouver de la zircone.

En faisant usage de sa nouvelle méthode, l'auteur n'y a plus trouvé cet oxyde. Voici les résultats de ses dernières analyses :

		Oxygène.	
Acide ilménique (1)	30,16	6,26	
Acide niobique	3,43		
Acide titanique	16,12	6,33	
Thorine	22,57	2,74	7,56
Oxyde de cérium — de didyme — de lanthane	14,36	2,13	
Yttria	4,30	0,85	
Oxyde ferreux	5,58	1,23	
Chaux	2,16	0,61	
Perte par calcination	1,50		
	100,18		

De cette analyse, ainsi que de celles faites précédemment par l'auteur, et du rapport de l'oxygène qui est pour $RO : TiO^2 : (Il^2O^3, Nb^2O^3)$ comme 8 : 6 : 6, on déduit la formule générale

$$3(2RO,TiO^2) + 2(RO,Il^2O^3,Nb^2O^3)$$

qui est aussi celle de l'euxénite.

L'æschynite, pour cette analyse, a été fondue avec du sulfate acide de potasse, et la masse fondue, traitée par l'eau bouillante, laisse l'acide ilménique et la majeure partie de l'acide niobique; la liqueur filtrée, précipitée par l'ammoniaque, donna les oxydes dont la séparation a été effectuée d'après la méthode ci-dessus.

Nouvelle réaction de la gélatine, par **M. CAREY-LEA** (2).

Quand on plonge un morceau de gélatine dans une solution acide et froide de nitrate de bioxyde de mercure, il se colore peu à peu en rouge foncé et s'y dissout au bout d'un certain temps avec une belle couleur rouge; si l'on fait bouillir le mélange pendant quelques minutes, cette coloration augmente encore d'intensité. La réaction, pour se manifester, exige un certain temps, que l'on ne peut pas remplacer par la chaleur.

Dans les mêmes conditions, une solution de nitrate de protoxyde de mercure ne donne qu'une coloration jaunâtre.

La réaction du nitrate mercurique n'est pas extrêmement sensible; cependant une solution renfermant 0,5 p. $^0/_0$ de gélatine se colore encore manifestement en rouge après vingt-quatre heures de contact avec le sel de mercure, de telle sorte que ce réactif a une valeur réelle.

La *métagélatine* donne des résultats analogues; on l'a préparée en

(1) D'après M. Marignac, l'ilménium n'existe pas. (V. dans ce vol., p. 111.) F. L.

(2) *American Journ. of science and arts* (1865), t. XI, p. 118.

faisant gonfler de la gélatine dans une solution saturée d'acide oxalique, et chauffant le tout jusqu'à ce que la masse restât liquide par le refroidissement; après saturation par le carbonate de chaux, on a obtenu une solution limpide de métagélatine, qui, abandonnée pendant plusieurs mois dans un endroit chaud, n'a présenté aucune trace de moisissure. Le nitrate mercurique a donné avec cette solution une coloration rouge très-intense, peut-être même plus riche qu'avec la gélatine ordinaire.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les terpènes, par **MM. BEILSTEIN** et **HIRZEL** (1).

L'essence de térébenthine, comme le xylène, donne de l'acide téréphtalique par son oxydation. En considérant cette essence comme un homologue d'un hydrocarbure C^6H^8, de même que le xylène est un homologue de la benzine, on a pour les isoméries de l'essence de térébenthine $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ les quelques cas suivants :

I.	II.	III.
$\text{C}^6\text{H}^7(\text{C}^4\text{H}^9)$	$\text{C}^6\text{H}^6\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right.$	$\text{C}^6\text{H}^5\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{CH}^3\end{matrix}\right.$
	$\text{C}^6\text{H}^6\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{C}^3\text{H}^7\end{matrix}\right.$	

Les *terpènes* de la forme I devront donner, par l'oxydation, de l'acide benzoïque; ceux de la forme III devront donner de l'acide xylique ou l'un de ses dérivés. L'essence de térébenthine appartiendrait à la classe II comme donnant de l'acide toluique ou de l'acide téréphtalique.

L'*essence de térébenthine*, chauffée avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, donne un acide toluique identique avec celui que fournit le xylène, mais la production de cet acide n'est pas abondante. Les auteurs rappellent que la formation de cet acide était connue : l'*acide térébenzique* de M. Caillot n'était autre que de l'acide toluique impur.

L'*essence de citron*, qui cependant diffère par plusieurs caractères de la précédente, fournit également de petites quantités d'acide toluique.

L'*essence de thym* donne par son oxydation, suivant M. Schwanert,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 204.

de l'*acide téréphtalique* et son homologue l'*acide insolinique*, mais il a été reconnu que l'acide considéré comme tel par M. Schwanert était de l'acide téréphtalique renfermant de l'acide toluique.

Les auteurs ont pensé d'abord que le *thyméne* rentrait dans la classe III des terpènes, mais ils ont reconnu que ce corps, aussi bien que la partie de l'essence bouillant à 175°, c'est-à-dire le *cyméne*, donnaient par leur oxydation de l'acide toluique, et la formation de ce dernier est même si abondante que c'est le meilleur moyen pour l'obtenir.

Ces recherches et ces considérations, quoique ne menant pas à des conclusions générales, permettent cependant d'affirmer que les isoméries dans les terpènes sont moins nombreuses qu'on ne le pensait.

Sur les hydrocarbures volatils du goudron de houille, par M. C. M. WARREN (1).

L'auteur a repris les travaux de MM. Mansfield, Ritthausen, Church, sur la composition des produits volatils du goudron de houille; il a opéré des distillations fractionnées sur des quantités considérables de liquide (100 barils), après l'avoir préalablement traité par de l'acide sulfurique et par un alcali. Voici les résultats auxquels il est arrivé.

La portion des hydrocarbures bouillant entre 80° et 178° est formée de 4 hydrocarbures, comme l'ont trouvé M. Mansfield et M. Ritthausen, et non de 5. Ces hydrocarbures appartiennent à la série de la benzine. Leur point d'ébullition diffère de l'un à l'autre de 30°, et est pour chacun d'eux à 80°, 110°, 140°, 170°.

Le produit bouillant à 140° n'est pas identique, pas même isomère, avec le cumol de l'acide cuminique.

Le cumol de l'acide cuminique et celui de l'essence de cumin n'appartiennent pas à la série de la benzine.

Le parabenzol, récemment découvert par M. Church, n'est très-probablement qu'un mélange de benzine et de toluène.

L'auteur ajouta quelques détails sur les propriétés de ces hydrocarbures :

Benzine. — La benzine bout à 79°4 (corrigé, 80°1). Densité à 0° = 0,8957; à 15°,5 = 0,882.

Toluène $C^{14}H^{8}$. — Point d'ébullition corrigé = 110°,3. Densité à 0° = 0,8824; à 15° = 0,862.

(1) *Sillim. Amer. Journ.* 2e sér., t. XL, p. 79. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 50 (1866); n° 1.

Xylène $C^{14}H^{10}$ (Cumol de MM. Mansfield et de Ritthausen). — Point d'ébullition corrigé = 139°8. Densité à 0° = 0,878; à 15°,5 = 0,866.

Isocumol $C^{18}H^{12}$ (Cymol de M. Mansfield). Point d'ébullition corrigé = 169°,8. Densité à 0° = 0,861; à — 15° = 0,853.

Hydrocarbures de l'essence de cumin. — L'essence de cumin contient une petite quantité d'hydrocarbure isomère de l'essence de térébenthine, bouillant à 155°,8 (corrigé), d'une densité, à 0°, = 0,8772, à + 15°, = 0,8657. Sa densité de vapeur à 4,7281 (théorique = 4,7028), et correspond à $C^{20}H^{16}$, ainsi que la composition.

Le cumol ou cumène de l'essence de cumin est identique avec celui obtenu par MM. Gerhardt et Cahours par l'action de la chaux sur l'acide cuminique; cette réaction produit en outre un autre hydrocarbure, probablement du cymène.

Le cumol bout à 151°1 (corrigé). Densité à 0° = 0,8791; à 15° = 0,8675. Sa densité de vapeur = 4,2003 correspond à $C^{18}H^{12}$. Il est isomère avec l'isocumol retiré du goudron de houille.

L'essence de cumin renferme enfin du cymol ou cymène bouillant à 179°5 (corrigé). Densité à 0° = 0,8724; à = 14° = 0,8592. Densité de vapeur = 4,753 (théorique = 4,6361), correspond à $C^{10}H^{14}$.

Préparation de l'acide valérique et du valérate d'amyle, par M. PIESSE (1).

On mélange peu à peu 1 partie d'alcool amylique avec 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau; puis on y ajoute une bouillie faite avec 2 parties 1/2 de bichromate de potasse et 4 1/2 d'eau; on chauffe et on pousse le feu de manière à ce que l'ébullition ne soit pas interrompue dans la cornue. Le produit de la distillation est neutralisé par du carbonate de soude, et fournit du valérate cristallisé par évaporation.

Pour la préparation du valérate d'amyle, on mélange 1 partie d'alcool amylique, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie 1/2 de valérate de soude sec, et on chauffe le tout au bain-marie. On précipite l'éther formé par l'eau.

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXX, p. 498.

Sur l'éther tungstique, par **M. MALY** (1).

Ce composé s'obtient par l'action de l'alcool sur l'oxychlorure de tungstène W^2OCl^4(W. = 92); il a pour composition :

$$W^2O^5 \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\} O + H^7O.$$

C'est une masse vitreuse, dure, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sur l'éther picrique, par **MM. H. MÜLLER** et **J. STENHOUSE** (2).

Ce corps a été obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le picrate d'argent. Ce dernier corps s'obtient facilement en ajoutant du carbonate d'argent à une solution chaude d'acide picrique. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre : le sel d'argent cristallise par le refroidissement sous la forme d'aiguilles jaunes brillantes. On traite ce sel par un grand excès (5 fois son poids) d'iodure d'éthyle, et lorsque la réaction est terminée, on enlève par distillation l'excès d'iodure d'éthyle et l'on fait bouillir le résidu avec de l'alcool (8 parties). Par le refroidissement de la solution filtrée, l'éther picrique se dépose en longues aiguilles. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il forme de longs prismes offrant une légère teinte jaune. Il se colore un peu à la lumière. Il est peu soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'iodure d'éthyle, le sulfure de carbone et la benzine. Il fond à 78°,5, et se solidifie de nouveau à 73°. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme fuligineuse, mais lorsqu'on le chauffe dans un tube bouché, il fond d'abord et se décompose ensuite avec déflagration. Il renferme :

$$C^6H^2(C^2H^5)(AzO^2)^3O.$$

Sur l'éther styphnique ou oxypicrique, par **M. STENHOUSE** (3).

L'acide styphnique a été obtenu par l'action de l'acide azotique bouillant sur l'extrait de bois jaune. On évapore la liqueur acide jusqu'à consistance sirupeuse, puis on ajoute de nouveau de l'acide azotique, et on fait digérer pendant plusieurs heures à la température de l'ébullition. L'acide styphnique se dépose sous la forme d'un pré-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 255 (1865), n° 4.
(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. IV, p. 235. Juin 1866.
(3) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. IV, p. 236. Juin 1866.

cipité grenu. Après l'avoir lavé, on le délaye dans l'eau et on le sature par une solution concentrée de carbonate de potasse. Dès que la liqueur offre une réaction alcaline, on porte à l'ébullition et on laisse refroidir. Le styphnate de potasse cristallise. En le décomposant par l'acide azotique, on obtient l'acide styphnique à l'état de pureté.

L'hypochlorite de chaux transforme, *à froid*, cet acide en chloropicrine. A chaud, l'acide styphnique est décomposé tout entier avec formation de chloropicrine et d'acide carbonique. De même, un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique le décompose entièrement. Il se forme de la chloropicrine sans aucune trace de chloranile.

L'*éther styphnique*, $C^6H(C^2H^5)^2(AzO^2)^3O^2$, a été obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le styphnate d'argent, préparé lui-même par double décomposition avec le sel de potassium et l'azotate d'argent. Il cristallise en longues lamelles presque incolores, mais qui se colorent rapidement, à la lumière, en brun-orangé. Il fond à 120°,5 et se volatilise à une température plus élevée, mais non sans se décomposer partiellement. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, plus encore dans la benzine. Il est peu soluble dans le sulfure de carbone et insoluble dans l'eau.

Recherches sur les acides aromatiques, par **M. E. ERLENMEYER** (1).

Acide homotoluique $C^9H^{10}O^2$ (2). *Préparation.* — On met en suspension une partie d'acide cinnamique pulvérisé dans 20 à 24 parties d'eau, et on ajoute de l'amalgame de sodium en proportion telle qu'il y ait pour 1 molécule d'acide 1 atome de sodium; on agite jusqu'à ce que le mercure soit liquéfié et que la liqueur soit neutre ou faiblement alcaline. On ajoute alors une portion d'amalgame un peu plus considérable que la première et on laisse l'opération s'achever. On extrait l'acide homotoluique en neutralisant avec de l'acide sulfurique, on fait évaporer un peu; il se dépose du sulfate de soude; on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à l'eau-mère, il se forme une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse; on lave avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide (3).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 327. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866.

(2) C = 12; O = 16; Ba = 137; Ca = 40; Pb = 207; Cu = 63,4; H = 1.

(3) L'acide homotoluique des eaux de lavage peut être extrait au moyen de l'éther.

On dessèche et on distille par portions de 20 à 30 grammes.

En faisant dissoudre le produit dans l'alcool, on obtient de grands cristaux, mais ils sont constamment souillés par de l'homotoluate d'éthyle. Une dissolution aqueuse fournit à une basse température des aiguilles très-fines, longues de 2 à 3 pouces. Une dissolution saturée à chaud laisse déposer pendant le refroidissement la plus grande partie sous forme d'une huile qui se prend en masse, une autre portion cristallise en longues aiguilles.

Propriétés. — L'acide homotoluique, obtenu par distillation, fond à 47°; entre 50 et 60° il constitue un liquide mobile transparent. Il bout à 280° sous la pressiou de 754 millimètres, par conséquent à 15° au-dessus de l'acide alphatoluique, son homologue. Sa vapeur se condense d'abord en un liquide qui peut être refroidi jusqu'à 25° sans se solidifier; lorsqu'alors on y plonge un thermomètre, celui-ci détermine la solidification de l'acide et la température s'élève à 42°. Il se forme une masse rayonnée composée de longues aiguilles très-cassantes qu'on peut facilement réduire en poudre fine. L'acide homotoluique est plus dense que l'eau et se dissout dans 168 parties d'eau à 20°; il est plus soluble dans l'eau bouillante et se sépare pendant le refroidissement sous forme de gouttes huileuses. Il se volatilise avec la vapeur d'eau. Il est plus soluble dans l'alcool et fournit ainsi des cristaux bien développés du système monoclinique, une partie de l'acide est éthérifiée par l'alcool; l'éther pur, à son tour, est acidifié par l'humidité de l'air. L'acide est soluble dans l'éther ordinaire, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable, etc.

Réactions. — L'acide homotoluique décompose les carbonates. La dissolution d'homotoluate de potasse ne précipite pas les chlorures de calcium, de baryum et de magnésium, les azotates de nickel et de cobalt et le sulfate de manganèse. L'azotate d'argent forme un précipité caséeux soluble à l'ébullition et cristallisant par le refroidissement en feuilles nacrées. Le sulfate de zinc produit un précipité caillebotté soluble dans beaucoup d'eau bouillante. L'azotate de cuivre forme un précipité floconneux gris-bleu. Le bichlorure de mercure donne un précipité floconneux soluble presqu'en entier à l'ébullition. Le perchlorure de fer donne un précipité de couleur isabelle. Le perchlorure de chrome fournit un précipité floconneux d'un vert clair, devenant gris-vert à l'ébullition. Avec l'acétate de plomb il se forme une masse poisseuse, fusible à chaud et soluble dans beaucoup d'eau.

Homotoluate d'argent $C^9H^9AgO^2$. — Feuilles nacrées incolores devenant un peu foncées à l'air.

Homotoluate de baryum $(C^9H^9O^2)^2Ba$. — Larges aiguilles assez solubles.

Homotoluate de potassium $C^9H^8KO^2$. — Larges aiguilles brillantes très-solubles.

Homotoluate de calcium $(C^9H^6O^2)^2Ca + 2H^2O$. — Larges aiguilles brillantes groupées en étoiles lorsqu'on l'obtient par évaporation au bain-marie; grandes tables presque rectangulaires lorsqu'il est préparé par l'évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique. Il perd son eau de cristallisation à 125°.

Les sels décrits ci-dessus sont obtenus par l'action directe de l'acide sur les carbonates correspondants.

Homotoluate de plomb. — On l'obtient en précipitant l'acétate de plomb par l'homotoluate de potassium. Il constitue de fines aiguilles enchevêtrées, qui se fondent en une résine à 79° et se dissolvent ensuite. Formule : $C^9H^9O^2)^2Pb + H^2O$. L'eau de cristallisation est éliminée à 100°.

Homotoluate de cuivre $(C^9H^9O^2)^2Cu$. — Poudre bleu-vert très-peu soluble dans l'eau.

Homotoluate de méthyle $C^{10}H^{12}O^2$.— Liquide d'une odeur particulière. Densité 1,0455 à 0° et 1,0180 à 49°. Coëfficient de dilatation 0,02701 pour 49°. Point d'ébullition 238 à 239° sous la pression de 756,5 millimètres.

Homotoluate d'éthyle $C^{11}H^{14}O^2$. — Liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur aromatique et rappelant celle de l'ananas. Densité 1,0343 à 0°; 0,9925 à 49°. Coëfficient de dilatation 0,0421 pour 49°. Point d'ébullition 247 à 249° sous 759,5 millimètres de pression.

Homotoluate d'amyle $C^{14}H^{20}O^2$. — Liqueur d'une odeur faible, mais narcotique. Densité 0,9807 à 0° et 0,9520 à 49°. Coëfficient de dilatation 0,03015 pour 49°.

Les trois éthers dont la description précède ont été obtenus par l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange d'acide homotoluique et de l'alcool correspondant.

Lorsqu'on fait agir un mélange d'eau, d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'acide homotoluique, il y a réaction à froid, il se dégage de l'acide carbonique; si l'on chauffe ensuite, il distille de l'acide benzoïque et une matière huileuse qui paraît renfermer de l'essence d'amandes amères et une autre huile d'une odeur de sauge qui ne se combine pas au bisulfite de soude et dont le point d'ébullition est situé entre 160 et 200°. La formation de l'acide benzoïque s'explique par l'équation suivante :

$$C^9H^{10}O^2 + O^6 = C^7H^6O^2 + 2CO^2 + 2H^2O.$$

En faisant agir la chaux sodée sur l'acide homotoluique on obtient un produit de distillation qui renferme du toluène et probablement de la benzine. On constate qu'à un certain moment de la réaction il s'est formé de l'acide benzoïque (1).

L'auteur termine son mémoire par un aperçu sur la constitution des acides cinnamique et homotoluique, et des carbures d'hydrogène qui en dérivent; en même temps il présente des considérations ingénieuses sur la théorie de la série aromatique, publiée récemment par M. Kekulé.

Cette partie du mémoire ne pouvant que perdre à être tronquée, nous renvoyons le lecteur au travail même de l'auteur.

Sur l'acide benoléique, dérivé de l'acide bromérucique, par M. O. HAUSSKNECHT (2).

L'auteur a obtenu, à l'aide de l'acide bromérucique ($C^{22}H^{41}BrO^2$), un acide de la formule générale $C^nH^{2n-4}O^2$ analogue à l'acide *stéaroléique* $C^{18}H^{32}O^2$, obtenu par M. Overbeck à l'aide de l'acide oléique et à l'*acide palmitoléique* de M. H. Schroeder. Cet acide, que l'auteur nomme acide *bénoléique*, renferme par conséquent $C^{22}H^{40}O^2$. L'auteur se réserve l'étude de cet acide ainsi que celle d'autres dérivés de l'acide bromérucique.

Recherches sur l'acide thiodiglycolique ou monosulfacétique, par M. E. SCHULZE (3).

Lorsqu'on soumet à la distillation le thiodiglycolate acide d'ammoniaque, il fond d'abord, puis il entre en ébullition et un liquide ammoniacal passe à la distillation; si l'on maintient la température à 180 ou 200° jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'eau; le résidu brun se prend

(1) L'auteur explique les réactions de la manière suivante : Il se forme d'abord une acétone $C^{17}H^{18}O$ en vertu de l'équation $(C^9H^9O^2)^2Ca = C^{17}H^{18}O + CO^3Ca$. Cette acétone est décomposée par une autre portion d'alcali en acides homotoluique et alphatoluique; ce qui justifie cette interprétation, c'est que M. Gottlieb a fait voir (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 130) que l'acétone est décomposée par la chaux potassée en acides acétique et formique. L'acide alphatoluique donne naissance à du toluène et à une acétone de la composition $C^{15}H^{14}O$. Celle-ci peut fournir des acides alphatoluique et benzoïque. Ce dernier enfin donne directement de la benzine ou de la benzophénone qui, à son tour, peut devenir une source de benzine.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 145.

(3) *Jenaïsche Zeitschrift*, 1865, p. 466. — *Zeitschrift für Chemie*, t. II, nouv. sér., p. 181.

par le refroidissement en une masse cristalline; ce produit est soluble dans l'eau bouillante et s'y dépose par le refroidissement en petites aiguilles ayant pour composition $\overline{C}^4H^5Az\overline{S}\overline{O}^2$ et représentant l'*imide de l'acide thiodiglycolique*. Ce produit ne s'obtient incolore qu'après un traitement au noir animal et un grand nombre de cristallisations. Sa solution a une réaction acide. Il forme de fines aiguilles ou des lamelles; lorsqu'il se dépose lentement, il se présente en prismes aiguillés. Il fond à 128°, se sublime sans altération à une température plus élevée; il commence même à se sublimer à 100°.

Chauffé avec de la soude, il perd tout son azote à l'état d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute une solution d'azotate d'argent à une solution de thiodiglycolimide additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux blanc d'une combinaison argentique

$$\overline{C}^4H^4AgAz\overline{S}\overline{O}^2;$$

vue au microscope, cette combinaison se montre en petites aiguilles. Elle est soluble dans l'ammoniaque, et cette solution se décompose par l'ébullition en noircissant.

L'hydrate de baryte transforme, à l'ébullition, la thiodiglycolimide en ammoniaque et thiodiglycolate de baryte; mais à froid, elle éprouve une transformation analogue à celle que M. Heintz a fait subir à la diglycolimide; il se forme le sel barytique d'un acide amidé. Si à l'imide pulvérisée et arrosée d'eau on ajoute peu à peu une solution concentrée et chaude d'hydrate de baryte, elle se dissout sans dégager d'ammoniaque; cette solution, débarrassée de l'excès de baryte et évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, laisse une masse gommeuse incristallisable, soluble dans l'eau et précipitable de cette dissolution par l'alcool. Si l'on ajoute l'alcool sans mélanger les couches, le sel barytique se sépare après 12 ou 24 heures en mamelons cristallins; si la solution est trop concentrée, le sel se sépare à l'état d'une masse sirupeuse.

Le sel barytique, décomposé par l'acide sulfurique, fournit une solution qui par l'évaporation donne des prismes d'acide *thiodiglycolamidique libre* $\overline{C}^4H^7Az\overline{S}\overline{O}^3$; on obtient le même acide en soumettant le thiodiglycolate acide d'ammoniaque à une température inférieure à celle qui donne naissance à l'imide; pour cela on chauffe ce sel à 145° jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau, ce qui exige plusieurs jours; le résidu brunâtre qui ne se prend que lentement en une masse semi-cristalline est soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose à l'état cristallisé par la concentration.

L'acide thiodiglycolamidique ainsi obtenu renferme généralement un peu d'imide dont la séparation se fait facilement sur les cristaux, les derniers étant toujours beaucoup plus colorés que ceux de l'acide amidé.

L'*acide thiodiglycolamidique* pur cristallise en prismes incolores et brillants, paraissant être des prismes rhomboïdaux droits. Ces cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau bouillante mais peu solubles à froid ; ils fondent à 125°. Chauffés fortement, ils perdent de l'eau et se transforment en imide. Leur solution a une réaction acide ; elle ne donne pas d'ammoniaque à froid avec l'eau de baryte, ce qui a lieu par l'ébullition ; elle ne précipite ni les sels de plomb ni les sels d'argent.

Le *thiodiglycolamidate de baryte* $(\cancel{C}^4H^6Az\cancel{S}\cancel{O}^3)^2\cancel{B}a + H^2O$, dont la préparation a été indiquée plus haut, est très-soluble dans l'eau ; sa solution est décomposée lentement à l'ébullition, en dégageant de l'ammoniaque.

Le *sel calcique* $(\cancel{C}^4H^6Az\cancel{S}\cancel{O}^3)^2\cancel{C}a + H^2O$ s'obtient en saturant l'acide par la chaux, et évaporant à froid la solution jusqu'à consistance sirupeuse ; elle fournit alors des aiguilles réunies en mamelons. Mêmes propriétés que le sel de baryte.

Thiodiglycolamidate d'argent $\cancel{C}^4H^6AgAz\cancel{S}\cancel{O}^3$. — Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à la solution du sel barytique et qu'on filtre le précipité qui se forme d'abord, on obtient une liqueur qui dépose peu à peu des aiguilles réunies en faisceaux, ou des prismes qui constituent le sel d'argent ; on peut faire cristalliser de nouveau ce sel dans l'eau bouillante. Il noircit à la lumière et se décompose à 120° en se charbonnant.

Le sel barytique n'est précipité ni par l'acétate de plomb ni par l'acétate de cuivre.

L'auteur représente l'*acide thiodiglycolique* par la formule :

$$\left.\begin{array}{l}\cancel{C}H^2\cancel{C}\cancel{O}\\ \cancel{C}\cancel{S}\cancel{C}\cancel{O}\end{array}\right\}\begin{array}{l}H^2O\\ H^2O\end{array}.$$

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas à la température de 150 à 180°, mais l'acide iodhydrique, bouillant, à 125° le réduit facilement, en tubes scellés, à l'état d'acide acétique. Les oxydes de plomb ou d'argent, les sels de plomb, d'argent, de cuivre décomposent complétement l'acide thiodiglycolique à 140°.

Le thiodiglycolate de baryte anhydre, maintenu longtemps dans son eau-mère, prend 5 molécules d'eau et devient $\cancel{C}^4H^4\cancel{B}a\cancel{S}\cancel{O}^4 + 5H^2O$ qui forme des prismes transparents. Ces cristaux sont inaltérables à

l'air, mais, exposés au-dessus de l'acide sulfurique, ils s'effleurissent; traités par l'eau bouillante, ils deviennent opaques en se transformant en sel anhydre.

On obtient le thiodiglycolate cuivre avec 1 molécule d'eau en mélangeant des solutions concentrées de thiodiglycolate d'ammoniaque et de sulfate de cuivre; il se forme un précipité blanc bleuâtre formé de petites aiguilles; si l'on chauffe ce précipité avec son eau-mère; il se transforme en petits cristaux grenus bleus du sel cuivrique anhydre.

Le thiodiglycolate de cuivre cristallise non en prismes, mais en octaèdres souvent modifiés.

Action de la chloropicrine et du chloroforme sur l'acétate de potasse, par **M. H. BASSETT** (1).

Lorsqu'on fait chauffer à 100° centigr. en vase clos un atome de chloropicrine avec 9 atomes d'acétate de potasse fondu en présence de l'alcool, il se forme des chlorure, biacétate, azotite et carbonate de potasse, ainsi que de l'acétate d'éthyle en vertu de l'équation suivante :

$$\text{CNO}^2\text{Cl}^3 + 9\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^2 + 3\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 3\text{KCl} + \text{KAzO}^2 + \text{K}^2\text{CO}^3 + 3\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2 + 3\text{C}^4\text{H}^7\text{KO}^4.$$

Le chloroforme traité de la même manière est peu attaqué à 100° centigr., mais à 125° centigr. il se produit des chlorure, biacétate et formiate de potasse, de plus de l'acétate d'éthyle, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$\text{CHCl}^3 + 6\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^2 + 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 3\text{KCl} + \text{CHKO}^2 + 2\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2 + 2\text{C}^4\text{H}^7\text{KO}^4.$$

Lorsqu'on fait chauffer à 145° centigr. une partie de chloropicrine avec trois parties d'aniline, il se produit une vive réaction, et il se dégage beaucoup d'azote; il se forme en même temps une matière colorante rouge et probablement de la carbotriphényltriamine.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'azobenzide, par **M. N. ZININE** (2)

Lorsqu'on fait chauffer à 100°, en vase clos, quatre parties d'acide chlorhydrique fumant, saturé à + 8° centigr. avec une partie d'azo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 255. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866. — *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 31.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 376. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866.

benzide, il se forme de la benzidine; à 115° la réaction s'accomplit en quelques minutes. Il se produit en même temps une matière d'un bleu foncé intense, que l'alcool et les acides dissolvent en partie.

Action de l'hydrogène naissant sur l'azodinaphtyldiamine,
par **M. W. H. PERKIN** (1).

Lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique d'azodinaphtyldiamine de l'acide chlorhydrique concentré, il se produit une belle coloration violette due au sel $C^{20}H^{15}Az^3,2HCl$ (2). On ajoute de l'étain; la liqueur prend une coloration d'un jaune-rougeâtre pâle; on décante et on chasse l'excès d'alcool par la distillation. Le résidu est étendu d'eau et traité par l'hydrogène sulfuré qui précipite le sulfure d'étain; on filtre et on évapore la liqueur à siccité; on dissout dans une petite quantité d'eau bouillante et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré pour favoriser la cristallisation.

Les eaux-mères renferment, ainsi que l'a constaté l'auteur, de la pyridine et de l'ammoniaque. Les cristaux sont lavés à l'acide chlorhydrique faible et desséchés. Ils constituent un mélange de chlorhydrates de deux bases dont l'une est la *naphtylamine* et l'autre une nouvelle combinaison, la *naphtyldiamine* $C^{10}H^{10}Az^2$, isomérique avec la naphtène-diamine ou azonaphtylamine. On sépare ces deux chlorhydrates en les traitant par l'alcool absolu; celui-ci dissout le chlorhydrate de naphtylamine seulement.

Lorsqu'on ajoute un alcali à une dissolution concentrée de chlorhydrate de naphtyldiamine, celle-ci se précipite sous la forme de belles feuilles brillantes. La naphtyldiamine est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; son point d'ébullition est trop élevé pour être évalué au moyen du thermomètre à mercure; elle est volatile sans décomposition dans un courant d'hydrogène, et se présente alors sous la forme d'une huile qui se concrète pendant le refroidissement. Son odeur rappelle celle de la naphtylamine. La naphtyldiamine s'oxyde rapidement à l'air, de manière qu'il se produit en peu d'instants, par la décomposition d'un de ses sels au moyen d'un alcali, une masse qui prend une coloration d'un vert foncé. Sa composition répond à la formule :

$$C^{10}H^{10}Az^2.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 359. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866; et *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 173.

(2) C = 12; O = 16; Az = 14; Cl = 35,5; S = 32; H = 1.

Chlorhydrate de naphtyldiamine $C^{10}H^{10}Az^2,2HCl$. — Ce sel est peu soluble dans l'eau, et se dépose sous la forme de petites tables cristallines dans une dissolution préparée à l'ébullition; l'acide chlorhydrique en excès le précipite presque en totalité de ses dissolutions. A l'état de pureté, il est presque blanc; mais, par suite d'une oxydation, il présente généralement une coloration d'un jaune grisâtre. Ses dissolutions ont une saveur brûlante. Il forme avec les chlorures d'or et de platine des précipités d'un vert sale qui sont des produits d'oxydation.

Sulfate de naphtyldiamine $C^{10}H^{10}Az^2,H^2SO^3$. — On prépare ce sel en ajoutant de l'acide sulfurique faible à une dissolution de chlorhydrate saturée à l'ébullition; il se forme des aiguilles cristallines groupées concentriquement. Le sulfate est peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool; il s'oxyde à l'air. Il se dissout dans l'acide sulfurique fumant et forme, à une chaleur modérée, un sulfacide peu soluble.

Azotate de naphtyldiamine. — On l'obtient en faisant bouillir des quantités équivalentes d'une dissolution d'azotate de strontiane et de sulfate de naphtyldiamine et en faisant évaporer le liquide filtré dans le vide. Ce sel constitue des cristaux mamelonnés noircissant rapidement à l'air humide.

L'*oxalate de naphtyldiamine* forme de petits cristaux agglomérés.

L'*azotate d'argent* donne avec une dissolution alcoolique de naphtyldiamine un précipité blanc, qui se transforme en une masse d'un vert foncé; en même temps il y a élimination d'argent métallique.

Avec le bichlorure de mercure il se forme un précipité jaunâtre, qui par la dessiccation, même dans le vide, se décompose et se colore en vert.

Lorsqu'on mélange une dissolution alcoolique de naphtyldiamine avec du sulfure de carbone, il se forme de petits cristaux d'un rouge grenat; les dissolutions de ces cristaux possèdent à un haut degré la fluorescence. Les eaux-mères contiennent une seconde substance qui se dépose sous la forme de tables brillantes incolores.

Les oxydants tels que l'azotite de potasse, le perchlorure de fer, etc., produisent dans une dissolution, même étendue d'un sel de naphtyldiamine, une belle coloration verte, et dans les dissolutions concentrées un précipité floconneux de même couleur. L'ammoniaque change la couleur en violet foncé, et l'acide chlorhydrique en rouge brunâtre. La naphtyldiamine est régénérée par la distillation sèche avec ou sans addition de potasse.

La formation du composé vert permet de distinguer la naphtyldia-

mine de son isomère la naphtène-diamine; celle-ci, suivant la quantité d'acide en présence, donne, dans les mêmes circonstances, une coloration pourpre ou d'un brun châtain.

L'auteur explique la constitution de la naphtyldiamine en admettant que le radical $C^{10}H^7$, qui dans l'azodinaphtyldiamine et dans la naphtylamine est monoatomique, devient triatomique dans la naphtyldiamine (1). L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^7)'\\(C^{10}H^7)'\\Az'''\\H\end{matrix}\right\}Az^2 + 2H^2 = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^7)'''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}(C^{10}H^7)'\\H^2\end{matrix}\right\}Az.$$

Azodinaphtyldiamine. Naphtyldiamine. Naphtylamine.

La production de pyridine à la température de l'ébullition de l'alcool est remarquable, et l'auteur essaye de l'interpréter par l'addition de 3 équivalents d'hydrogène à 1 équivalent de naphtyle, et par le dédoublement de $C^{10}H^{10}$ en $2C^5H^5$, radical dont on admet l'existence dans la pyridine.

Sur la formation des composés nitrosés par l'action de l'acide hypoazotique, par **M. N. RUNGE** (2).

On sait que l'acide hypoazotique a été envisagé par Berzelius et par d'autres comme de l'azotate azoteux AzO^5, AzO^3. Dans ces derniers temps les recherches de M. Muller l'ont conduit à écrire ce composé

$$\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Az\Theta\end{matrix}\right\}\Theta;$$

la formation de corps nitrés sous son influence, avec production d'acide azoteux, vient à l'appui de cette manière de voir, et cette confirmation serait beaucoup plus complète si par le même agent on pouvait donner naissance à des corps nitrosés, c'est-à-dire renfermant le radical $Az\Theta$ à la place de 1 d'hydrogène : c'est ce que l'auteur a cherché à réaliser.

Action de l'acide hypoazotique sur le ferricyanure de potassium. — Cette action donne naissance à du nitroprussiate; l'expérience a été faite en dirigeant des vapeurs nitreuses, dégagées de l'azotate de plomb par la calcination, dans une solution à 10 p. $^0/_0$ de ferricyanure de potassium jusqu'à ce que cette solution ne donnât plus la réaction du ferricyanure, et neutralisant ensuite par du carbonate de baryte.

(1) Son isomère, la naphtène-diamine, renferme le radical $C^{10}H^6$ diatomique.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv., sér. t. II, p. 82.

L'amalgame de sodium, mis en présence d'une solution concentrée de nitroprussiate de potassium, produit une réaction très-vive avec élévation de température; la liqueur se trouble (par la production d'oxyde ferrique?) et il se dégage de l'ammoniaque. Quand la solution de nitroprussiate est moins étendue, l'ammoniaque ne se dégage que si l'on chauffe. L'auteur n'a pas poussé plus loin l'étude de cette réaction, ce sujet étant étudié par M. Weith. L'ammoniaque qui se forme dans cette action provient-elle de la réduction du groupe AzO, ou bien provient-elle simplement de l'action de l'hydrogène naissant sur l'azote qui se forme par l'action des alcalis sur les nitroprussiates? C'est une question à élucider.

Action de l'acide hypoazotique sur l'alcool amylique. — L'acide hypoazotique, dégagé de l'azotite de plomb sec, dirigé dans de l'alcool amylique bouillant à 132°, donne lieu à plusieurs composés; le produit de la réaction est partagé par la distillation en trois parties; la première distillant au bain-marie, la seconde au bain de sable jusqu'à 188° et la dernière restant dans la cornue. La première portion consiste principalement en azotite d'amyle bouillant entre 93 et 96° et d'une densité égale à 0,905, c'est-à-dire plus forte que celle donnée pour ce composé, 0,877; cette différence de densité tient probablement à la présence d'un peu d'azotate d'amyle. La seconde portion contient aussi de l'azotite d'amyle, et, en outre, de l'azotate et du valérianate d'amyle bouillant à 187-188°. Enfin, la dernière portion, c'est-à-dire le résidu de la distillation, est une masse brune poisseuse, d'une odeur désagréable, soluble dans l'alcool; elle est accompagnée d'acide valérianique qu'on peut enlever par un lavage à la soude. L'auteur n'a pu constater la présence de l'aldéhyde valérique dans aucune de ces portions; il est probable qu'il s'en forme, mais qu'elle est aussitôt oxydée.

En recherchant cette aldéhyde, l'auteur a observé que l'azotite d'amyle est décomposé en présence du bisulfite de soude, avec dégagement d'azote et production de flocons cristallins ne donnant pas d'aldéhyde valérique sous l'influence des acides ou des alcalis, et qui ne sont, par conséquent, pas du sulfite valéryle-sodique. L'auteur se réserve l'étude de cette réaction. Il se propose de poursuivre cette étude et de faire réagir l'acide hypoazotique sur les hydrocarbures ou sur leurs dérivés chlorés, notamment sur les hydrocarbures

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{matrix}\right\},$$

c'est-à-dire les soi-disant radicaux, et sur leurs isomères C^nH^{2n+2} ou

hydrures alcooliques; cette réaction pourra servir à déterminer s'il y a identité entre ces hydrocarbures. Les exemples suivants rendent compte de la différence d'action possible :

$$\underset{\text{Hydrure de rutyle.}}{C^{10}H^{21}H} + \left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{21}\\AzO^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$\underset{\text{Amyle.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\AzO^2\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}(AzO);$$

$$\text{ou bien} = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\AzO\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}(AzO^2).$$

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par de l'azote, par **M. P. GRIESS** (1).

— Suite (2). —

L'auteur a décrit antérieurement l'action de l'acide azoteux sur quelques acides amidés du groupe phénylique. Il étend aujourd'hui ses intéressantes recherches aux acides amidés appartenant aux composés aromatiques. Les réactions observées sont analogues, avec cette différence pourtant, que dans le cas des acides amidés aromatiques, 2 molécules de l'acide amidé sont attaquées par l'acide azoteux. Ainsi, tandis qu'une seule molécule d'acide picramique donne, par l'action d'une molécule d'acide azoteux, du diazodinitrophénol,

$$\underset{\text{Acide picramique.}}{C^6H^5Az^3O^5} + AzHO^2 = \underset{\text{Diazodinitrophénol.}}{C^6H^2Az^4O^5} + 2H^2O \text{ (3)},$$

on constate que 2 molécules d'acide amidobenzoïque réagissent sur 1 molécule d'acide azoteux pour former un nouveau composé :

$$2(\underset{\text{Acide amidobenzoïque.}}{C^7H^7AzO^2}) + AzHO^2 = \underset{\text{Nouveau composé.}}{C^{14}H^{11}Az^3O^4} + 2H^2O.$$

Acide diazoamidobenzoïque. — Le corps qui prend naissance dans cette dernière équation a reçu le nom d'*acide diazoamidobenzoïque*. Pour le préparer, on dirige un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique froide, saturée d'acide amidobenzoïque pur

$$C^7H^5(H^2Az)O^2.$$

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III (1866).

(2) Voyez le mémoire précédent (5e partie), dans ce volume, p. 228.

(3) C = 12; H = 1; O = 16.

Lorsque le gaz a passé pendant quelques instants, la couleur rouge de vin disparaît et le nouveau corps se dépose sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé. Pour modérer l'énergie de la réaction, il convient de refroidir avec de l'eau. On purifie le produit par des lavages répétés à l'alcool chaud.

Un autre procédé de préparation fort avantageux consiste à ajouter une solution alcoolique d'éther azoteux (obtenue en saturant l'alcool par le gaz nitreux) à une solution alcoolique d'acide amidobenzoïque et à chauffer à 30°. Le nouvel acide se précipite alors en abondance sous la forme d'aiguilles microscopiques.

Il forme de petits prismes d'un jaune orangé pur. Il est sans saveur et sans odeur, presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. Les acides minéraux le dissolvent aisément à chaud, mais non sans le décomposer. Dissous dans une solution de potasse ou d'ammoniaque, il se précipite de nouveau sans altération lorsqu'on neutralise la liqueur par un acide. On peut le chauffer à 100°, mais à 180° il se décompose avec déflagration. Quoique l'acide diazoamidobenzoïque soit un acide faible, il est capable de saturer complétement les alcalis les plus énergiques et d'expulser l'acide carbonique des carbonates. L'auteur a étudié divers sels de l'acide diazoamidobenzoïque qui renferme 2 atomes d'hydrogène basique. L'éther diazoamidobenzoïque renferme

$$C^{14}H^{8}(C^{2}H^{5})^{2}Az^{3}O^{4}.$$

On l'obtient en dirigeant un courant d'acide azoteux à travers une solution alcoolique d'éther amidobenzoïque.

$$\underset{\text{Éther amidobenzoïque.}}{2[C^{7}H^{4}(H^{2}Az)(C^{2}H^{5})O^{2}]} + AzHO^{2} = \underset{\text{Nouvel éther.}}{C^{14}H^{9}(C^{3}H^{5})^{2}Az^{3}O^{4}} + 2H^{2}O.$$

L'éther diazoamidobenzoïque se dépose de sa solution alcoolique bouillante sous la forme de magnifiques aiguilles d'un jaune d'or. Il fond à 44°, et se décompose à une température plus élevée en dégageant de l'azote. L'auteur a préparé aussi le diazoamidobenzoate de méthyle.

Produits de décomposition de l'acide diazoamidobenzoïque. — Lorsqu'on chauffe doucement cet acide avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'azote et il se sépare un corps cristallin qui est de l'acide monochlorobenzoïque. L'eau-mère acide retient en dissolution du chlorhydrate amidobenzoïque :

$$C^{14}H^{11}Az^{3}O^{4} + 2HCl = C^{7}H^{5}ClO^{2} + C^{7}H^{5}(H^{2}Az)O^{2},HCl + Az^{2}.$$

L'acide monochlorobenzoïque ainsi obtenu s'est montré identique par sa forme cristalline et son point de fusion (150°) avec celui qui se forme, d'après MM. Limpricht et Uslar, par l'action de l'eau sur le chlorure de benzoyle chloré, et isomérique avec l'acide chlorosalylique obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique.

Ce mode de dédoublement de l'acide diazoamidobenzoïque conduit à supposer que cet acide est un composé d'acide diazobenzoïque et d'acide amidobenzoïque :

$$\left.\begin{array}{l} C^7H^4Az^2O^2 \\ C^7H^5(H^2Az)O^2 \end{array}\right\}.$$

Partant de cette formule, l'auteur donne l'interprétation suivante du dédoublement dont il s'agit. L'acide se sépare d'abord en ses deux éléments, acide amidobenzoïque et acide diazobenzoïque, mais celui-ci, étant peu stable, échange ses deux atomes d'azote contre une molécule d'acide chlorhydrique et devient acide monochlorobenzoïque.

Lorsqu'on chauffe l'acide diazoamidobenzoïque entre 180 et 190°, il se décompose avec violence et en dégageant des torrents de gaz azote. Il se forme un sublimé de cristaux blancs qui sont de l'acide amidobenzoïque et il reste une substance fondue que l'auteur considère comme un nouvel acide. Il attribue à ce dernier la formule $C^7H^4O^2$, qui n'a pas été établie par l'analyse, et il admet que cet acide se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide diazoamido-benzoïque.}}{C^{14}H^{11}Az^3O^4} = \underset{\text{Acide amidoben-zoïque.}}{C^7H^7AzO^2} + \underset{\text{Nouvel acide.}}{C^7H^4O^2} + Az^2.$$

L'*acide iodhydrique* décompose l'acide diazoamidobenzoïque, comme le fait l'acide chlorhydrique. Il se forme de l'acide amidobenzoïque et de l'acide monoïodobenzoïque $C^7H^5IO^2$. Ce dernier acide se précipite. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente sous la forme de cristaux blancs ou légèrement rougeâtres.

Le *brome* sec décompose l'acide diazoamidobenzoïque avec une grande énergie ; des torrents d'azote et de gaz bromhydrique se dégagent, et il se forme une résine brunâtre fusible.

Lorsqu'on ajoute du brome à de l'acide diazoamidobenzoïque divisé et mis suspension dans l'eau, la matière résineuse prend également naissance, et il se forme en outre des acides cristallisables dont la séparation n'est pas exempte de difficultés. L'auteur a isolé l'acide monobromobenzoïque $C^7H^5BrO^2$, cristallisable en magnifiques écailles, et

l'acide tribromobenzoïque $C^7H^3Br^3O^2$, cristallisable en aiguilles. Ces deux acides peuvent être sublimés sans décomposition. Ils sont l'un et l'autre peu solubles dans l'eau chaude, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'action de l'iode sur l'acide diazoamidobenzoïque est moins énergique que celle du brome. Mis en suspension dans l'eau et traité par l'iode, cet acide se convertit en un composé brun cristallin; il se forme en même temps de l'iodhydrate amidobenzoïque. On purifie la première substance par cristallisation dans l'alcool faible, avec addition de charbon animal, et on la fait cristalliser ensuite au sein de l'alcool et de l'éther. C'est un acide bien défini; il apparaît généralement en lamelles longues, étroites et presque incolores, qu'on peut sublimer en les chauffant doucement. Sa composition répond à la formule

$$C^7H^5IO^3,$$

qui est celle de l'acide iodoxybenzoïque. Sa formation est due à l'action décomposante que l'iode exerce sur l'eau, dont l'oxygène se fixe sur le groupement $C^7H^4Az^2O^2$ de l'acide diazoamidobenzoïque :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^4Az^2O^2 \\ C^7H^5(AzH^2)O^2 \end{matrix}\right\} + I^2 + H^2O = HI, C^7H^5(AzH^2)O^2 + C^7H^5IO^3 + Az^2.$$

Action de l'acide azotique sur l'acide diazoamidobenzoïque. — Lorsqu'on chauffe l'acide diazoamidobenzoïque avec de l'acide azotique ordinaire, une réaction très-énergique s'accomplit, avec dégagement de vapeurs rouges. En évaporant le liquide au bain-marie, on obtient un résidu acide, visqueux, qui est souvent traversé par des cristaux. C'est un nouvel acide qui a pris naissance. On le purifie en dissolvant le tout dans un excès d'eau de baryte, qui précipite une matière résineuse, débarrassant la liqueur de l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique et évaporant le sel de baryte cristallisé. On le purifie par plusieurs cristallisations, puis on le décompose par l'acide sulfurique.

L'acide ainsi isolé cristallise en prismes rhomboïdaux bien définis, très-solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sec, il est presque incolore, mais sa solution possède une couleur d'un jaune intense. Sa saveur est amère. Il est réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce corps est l'acide *trinitro-oxybenzoïque* $C^7H^3(AzO^2)^3O^3$. Il est bibasique et forme des sels bien définis.

Action de l'acide azoteux sur l'acide diazoamidobenzoïque. — Mis en suspension dans l'eau bouillante, l'acide diazoamidobenzoïque est com-

plétement décomposé par un courant d'acide azoteux. Il se convertit en acide nitroxybenzoïque $C^7H^5(AzO^2)O^3$.

En présence de l'alcool, l'acide azoteux convertit l'acide diazoamidobenzoïque en acide benzoïque, en même temps qu'il se forme une résine brune et qu'il se dégage de l'azote et de l'aldéhyde.

Action de l'ammoniaque sur l'acide diazoamidobenzoïque. — Cet acide est décomposé, avec dégagement d'azote, lorsqu'on le fait bouillir avec l'ammoniaque. Les produits de la décomposition sont de l'acide amidobenzoïque et un corps rouge brun résineux qui joue le rôle d'un acide.

Acide diazoamidanisique. — Cet acide prend naissance lorsqu'on dirige un courant d'acide azoteux dans une solution froide et saturée d'acide amidanisique pur, ou encore lorsqu'on fait réagir sur ce dernier acide un éther de l'acide azoteux. Il importe d'éviter un excès d'acide azoteux et d'opérer sur de petites quantités. Le nouvel acide se sépare sous la forme d'une poudre amorphe d'un jaune verdâtre. On le recueille sur un filtre et on le purifie par des lavages répétés à l'alcool. Sa formation est expliquée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide amidanisique.}}{2(C^8H^9AzO^3)} + AzHO^2 = \underset{\text{Nouvel acide.}}{C^{16}H^{15}Az^3O^6} + 2H^2O.$$

Conformément à l'hypothèse émise plus haut sur l'acide diazoamidobenzoïque, on peut représenter la constitution du nouvel acide par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6Az^2O^3 \\ C^8H^7(AzH^2)O^3 \end{matrix}\right\} \text{Acide } \textit{diazoamidanisique}.$$

Il constitue une poudre amorphe, jaune ou jaune-verdâtre. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Les acides énergiques le dissolvent, mais non sans le décomposer. Il se dissout sans décomposition dans les solutions alcalines, pourvu qu'on n'atteigne pas la température de l'ébullition; les acides étendus le précipitent sans altération. On peut le chauffer à 100° sans décomposition. Chauffé sur une lame de platine, il se décompose avec une légère déflagration; le résidu fond et brûle tranquillement. L'acide diazoamidoanisique est bibasique. L'auteur décrit quelques-uns de ses sels, ainsi que les diazoamidanisates d'éthyle :

$$C^{16}H^{13}(C^2H^5)^2Az^3O^6$$

et de méthyle

$$C^{16}H^{13}(CH^3)^2Az^3O^6.$$

On obtient le premier de ces éthers en faisant réagir l'acide azoteux

sur une solution d'éther amidanisique. Il se dépose en petits cristaux qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool. Ce sont de petites lamelles d'un jaune rougeâtre.

Produits de décomposition de l'acide diazoamidanisique. — Lorsqu'on chauffe cet acide avec de l'acide iodhydrique, il se forme de l'acide iodanisique $C^8H^7IO^3$ et de l'acide amidanisique qui demeure en combinaison avec l'acide iodhydrique :

$$\underset{\text{Acide diazoamidanisique.}}{C^{16}H^{15}Az^3O^6} + 2HI = \underset{\text{Acide iodanisique.}}{C^8H^7IO^3} + \underset{\text{Iodhydrate amidanisique.}}{C^8H^7(H^2Az)O^3,HI} + Az^2.$$

L'acide iodanisique pur se présente sous la forme d'aiguilles très-fines, presque insolubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

L'iodhydrate amidanisique, qu'on obtient par l'évaporation de l'eau-mère, cristallise en lamelles ou en aiguilles, souvent groupées en étoiles. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les acides bromhydrique et chlorhydrique décomposent l'acide diazoamidanisique en acide amidoanisique et en un acide rouge-brun, insoluble dans l'eau, que l'auteur n'a pas encore étudié.

Lorsqu'on dirige de l'acide azoteux dans l'alcool tenant en suspension de l'acide diazoamidanisique, celui-ci est décomposé avec dégagement d'azote. Il se forme en même temps de l'acide anisique et de l'aldéhyde :

$$\underset{\text{Acide diazoamidanisique.}}{C^{16}H^{15}Az^3O^6} + AzHO^2 + 2C^2H^6O$$

$$= \underset{\text{Acide anisique.}}{2C^8H^8O^4} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4O} + 2H^2O + 4Az.$$

On le voit, par toutes ses réactions, l'acide diazoamidoanisique se rapproche de l'acide diazoamidobenzoïque. Cette analogie est encore plus complète pour les composés suivants.

Acide diazoamidotoluique. — On prépare cet acide en faisant réagir l'acide azoteux sur l'acide amidotoluique (1) :

$$\underset{\text{Acide amidotoluique.}}{2C^8H^9AzO^2} + AzHO^2 = \underset{\text{Acide diazoamidotoluique.}}{C^{16}H^{15}Az^3O^4} + 2H^2O.$$

Il cristallise en prismes jaunes microscopiques qui ne se distinguent des cristaux de l'acide amidé que par un volume plus considérable.

(1) Cet acide amidotoluique a été préparé avec l'acide toluique de Noad, obtenu lui-même par l'oxydation du cymène par l'acide azotique. L'auteur envisage cet acide toluique comme le véritable homologue de l'acide benzoïque.

Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Les acides le dissolvent en le décomposant.

L'auteur a étudié qualitativement quelques sels de l'acide diazoamidotoluique. Les transformations qu'éprouve cet acide sous l'influence des divers réactifs sont analogues à celles qui ont été indiquées pour l'acide diazoamidobenzoïque. L'acide chlorhydrique donne avec l'acide diazoamidotoluique de l'acide monochlorotoluique. Avec les acides bromhydrique et iodhydrique, on a observé des décompositions analogues. L'acide iodotoluique $C^8H^7IO^2$ cristallise en petites lamelles ou en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il ressemble à l'acide iodobenzoïque.

Acide diazoamidocuminique $C^{20}H^{23}Az^3O^4 = \left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{10}Az^2O^2 \\ C^{10}H^{11}(H^2Az)O^2 \end{array} \right.$. — On le prépare comme les acides qui viennent d'être étudiés. On dirige un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique d'acide amidocuminique qu'on place dans un tube bouché et qu'on refroidit à 0°. L'acide diazoamidocuminique cristallise en prismes ou en lamelles microscopiques, presque insolubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau. C'est le plus instable de tous les composés qui viennent d'être décrits; il se décompose, avec dégagement d'azote, par la simple ébullition avec l'alcool.

En décrivant le mode de préparation des composés précédents, on a indiqué la nécessité d'éviter un excès d'acide azotique et d'opérer à une basse température. Lorsqu'on néglige ces précautions, on observe des réactions différentes. Sous l'influence d'un excès d'acide azoteux, le groupe AzH^2, qu'on suppose exister dans les acides amidés, est simplement remplacé par de l'hydrogène. Les autres produits sont de l'eau, de l'aldéhyde et de l'azote, comme le montre l'équation suivante :

$$\underset{\substack{\text{Ac. amidanisique} \\ \text{(anisamique).}}}{C^8H^7(AzH^2)O^3} + AzHO^2 + C^2H^6O$$

$$= \underset{\substack{\text{Acide} \\ \text{anisique.}}}{C^8H^8O^3} + C^2H^4O + 2H^2O + Az^2.$$

Chacun des acides amidés qui ont été étudiés se transforme dans ces circonstances en un acide identique avec celui qui a donné naissance à l'acide amidé par l'action de l'acide azotique et par une réduction subséquente :

$C^8H^8O^3$	$C^8H^7(AzO^2)O^3$	$C^8H^7(AzH^2)O^3$	$C^8H^8O^3$
Acide anisique.	Acide nitranisique.	Acide amidanisique.	Acide anisique.

$C^7H^6O^2$ Acide benzoïque.	$C^7H^5(AzO^2)O^2$ Acide nitrobenzoïque.	$C^7H^5(AzH^2)O^2$ Acide amidobenzoïque (benzamique).	$C^7H^6O^2$ Acide benzoïque.
$C^6H^4(AzO^2)^2O$ Acide dinitrophénique.	$C^6H^3(AzO^2)^3O$ Acide trinitrophénique.	$C^6H^3(AzO^2)^2(AzH^2)O$ Acide amidodinitrophénique.	$C^6H^4(AzO^2)^2O$. Acide dinitrophénique.

Sur la coniférine, glucoside contenu dans la sève des conifères,
par **M. W. KUBEL** (1).

Ce composé, analogue à la salicine, a été découvert par M. Hartig dans le cambium de quelques conifères, *Abies excelsa, pectinata, Pinus strobus, Cembra, Larix europea;* il existe probablement aussi dans les autres variétés des arbres à aiguilles. Son origine lui a fait donner le nom de *coniférine* par M. Hartig, qui en a abandonné l'étude chimique à l'auteur.

On recueille le cambium en raclant la surface du bois récemment dépouillé de son écorce et exprimant la masse ainsi obtenue; on fait bouillir le suc trouble pour coaguler les matières albuminoïdes qu'il renferme, coagulation qui entraîne les cellules, la matière amylacée, etc.; le liquide filtré est alors clair, d'une saveur amère et douceâtre; en l'évaporant au cinquième de son volume, il s'en sépare une grande quantité de coniférine en cristaux aciculaires. La liqueur sirupeuse qui les accompagne possède une saveur très-douce et renferme un sucre qui se rapproche beaucoup du sucre de canne. On redissout les cristaux de coniférine dans l'eau, on les décolore par le noir animal et on les fait cristalliser finalement dans l'alcool faible.

La coniférine pure forme des aiguilles minces d'un éclat soyeux, renfermant de l'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100°; elles sont efflorescentes. La coniférine fond à 185°; à une température plus élevée, elle se colore en brun et finit par se charbonner en répandant une odeur de caramel. Sa composition répond à la formule

$$C^{24}H^{32}O^{12},3H^2O.$$

Elle est peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que 0,51 p. %; mais l'eau bouillante la dissout avec facilité; l'alcool absolu n'en dissout presque pas, et elle est complétement insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse a une saveur légèrement amère; elle dévie le plan de polarisation à gauche; elle ne précipite ni l'acétate ni le sous-acétate de plomb, et ne produit pas de coloration avec le chlorure ferrique. Traitée à l'ébullition par de l'acide sulfurique ou chlorhy-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 243 (1866), n° 4.

drique faible, elle se trouble par suite de la séparation d'un corps résineux légèrement bleuâtre; il se dégage en même temps une odeur de vanille. Le précipité se fonce par la dessication; il se dissout dans la soude avec une coloration jaunâtre et en est de nouveau précipité par les acides; chauffé, il exhale une odeur très-aromatique. La liqueur filtrée de ce précipité est dextrogyre et renferme du sucre dont on peut reconnaître la présence par le tartrate cupro-potassique.

La coniférine présente une réaction caractéristique; tandis que la salicine se colore en rouge par l'acide sulfurique concentré, la coniférine se colore en violet foncé; en ajoutant ensuite un peu d'eau, il se forme un précipité qui communique à la liqueur une coloration d'un bleu indigo, et qui n'est probablement autre chose que la matière dont il a été question plus haut.

L'acide chlorhydrique froid dissout la coniférine sans coloration, mais si l'on chauffe et si l'on évapore, on donne naissance au même précipité bleu-indigo.

L'acide sulfurique est un bon réactif pour reconnaître la coniférine; il suffit de toucher une coupure fraîche faite dans un arbre de la famille des conifères pour y reconnaître la présence de la coniférine.

Sur la scoparine, par M. H. HLASIWETZ (1).

La matière colorante jaune cristallisée, extraite du *Spartium scoparium* qu'a fait connaître M. Stenhouse (2), appartient au groupe de la quercétine. Traitée par la potasse, elle fournit de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique; la quercétine se décompose de la même manière. Il semble que la formation de ces produits ultimes est précédée de la production d'une combinaison intermédiaire analogue à l'acide quercimérique. En adoptant la formule que M. Stenhouse attribue à la scoparine, la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Scoparine.}}{C^{21}H^{22}O^{10}} + 4O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{6}H^{6}O^{3}} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{2C^{7}H^{6}O^{4}} + CO^{2} + H^{2}O.$$

Sur la phloroglucine, par M. H. HLASIWETZ (3).

Action de l'acide iodhydrique sur la phloroglucine. — Cette action n'est pas réductrice; l'acide iodhydrique enlève seulement de l'eau à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 190. [Nouv. sér., t. LXII.] Mai 1866.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 15.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 154 (1866), n° 3.

la phloroglucine. En opérant à 140°, dans des tubes scellés, il se sépare des flocons cristallins peu solubles dans l'eau même bouillante, un peu plus dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther; pour purifier cette substance d'un peu de matière colorante et de la phloroglucine qui l'accompagnent, on lave à l'éther. La matière obtenue est formée d'écailles microscopiques; elle s'obtient plus facilement en remplaçant l'acide iodhydrique par l'acide chlorhydrique.

Elle contient de l'eau de cristallisation qui se dégage à 120°; son analyse a conduit à la formule $\cancel{C}^{12}H^{10}\cancel{O}^{5} + 2H^{2}\cancel{O}$. C'est l'anhydride de la phloroglucine; celle-ci étant représentée par :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^{6}H^{5}\cancel{O}^{2}\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O},$$

le nouveau corps est représenté par :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^{6}H^{5}\cancel{O}^{2}\\ C^{6}H^{5}O^{2}\end{matrix}\right\}\cancel{O},$$

Phloroglucine, quinine. — Lorsqu'on mélange des solutions suffisamsamment concentrées de phloroglucine et de sulfate de quinine avec excès d'acide, il se sépare immédiatement des aiguilles de 2 à 3 millimètres, groupées concentriquement. Cette facilité de combinaison de la phloroglucine avec le sulfate de quinine est caractéristique et appartient aussi à l'orcine et à la résorcine.

L'analyse de ces cristaux a conduit à la formule :

$$\cancel{C}^{20}H^{24}Az^{2}\cancel{O}^{2},\cancel{S}\cancel{O}^{3} + \cancel{C}^{6}H^{3}\cancel{O}^{3} + 3H^{2}\cancel{O}$$

et pour la substance privée de son eau :

$$\cancel{C}^{20}H^{24}Az^{2}\cancel{O}^{2}\cancel{S}\cancel{O}^{3} + \cancel{C}^{6}H^{3}\cancel{O}^{3}.$$

M. Malin a trouvé pour le sulfate d'*orcine-quinine* :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^{20}H^{24}Az^{2}\cancel{O}^{2}\\ C^{7}H^{8}O^{2}\end{matrix}\right\}\cancel{S}\cancel{O}^{3}.$$

Sur la corydaline, par M. M. WICKE (1).

Cet alcaloïde, découvert en 1826 par Wackenroder, a été depuis l'objet des recherches de plusieurs chimistes; mais les conclusions résultant de ces recherches présentaient peu de concordance.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 274. [Nouv. sér., t. LXI.] Mars 1866.

Préparation.— On traite les racines sèches d'*Aristolochia cava* (*Bulbocapnus cavus Corydalis, tuberosa*) concassées, avec 6 fois leur poids d'eau acidulée faiblement avec de l'acide sulfurique et chauffée à 50°; on décante et on répète 2 fois la même opération; le liquide vert foncé est additionné d'acétate de plomb, tant qu'il se forme un précipité; le liquide séparé du dépôt est traité par l'acide sulfurique pour éliminer l'excès de plomb; on a ainsi un liquide fortement acide auquel on ajoute du phosphotungstate de soude (obtenu avec le métatungstate brut et le phosphate de soude) jusqu'à qu'il ne se forme plus de dépôt par les acides.

Il faut que la dissolution reste acide; par l'agitation le précipité d'un blanc jaunâtre se rassemble en flocons et peut être séparé du liquide par décantation. On le lave avec de l'eau, on l'exprime et on le décompose à chaud avec de la craie délayée dans l'eau.

La masse pâteuse est desséchée au bain-marie, épuisée avec de l'alcool aussi longtemps que la teinture de noix de galle produit un trouble dans le liquide. Les liqueurs sont soumises à la distillation au bain-marie; le résidu s'épaissit, et au bout de 24 heures la plus grande partie de l'alcaloïde cristallise en cristaux prismatiques groupés en étoiles.

On les sépare de l'eau-mère qui, par l'évaporation, donne encore quelques cristaux, mais qui, à la fin, ne fournit plus qu'une matière résineuse. On évapore alors à siccité, on reprend par l'acide acétique faible, on précipite par l'acétate de plomb, puis on se débarrasse de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et on précipite avec du carbonate de soude. Le dépôt lavé, exprimé et desséché fournit encore des cristaux lorsqu'il est traité par l'alcool (1).

Les cristaux sont purifiés par des cristallisations répétées dans l'alcool additionné d'un peu d'éther.

Propriétés. — Les dissolutions concentrées de *corydaline* fournissent des prismes courts; les dissolutions étendues, des aiguilles fines. La corydaline est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'alcool amylique, le sulfure de carbone, la benzine et l'essence de térébenthine.

Lorsque les sels de corydaline sont précipités par l'ammoniaque et

(1) L'auteur décrit encore le procédé suivant : on épuise les racines par l'alcool bouillant, on chasse celui-ci par la distillation; on traite le résidu avec de l'acide acétique faible et on obtient un extrait d'un vert foncé qu'on purifie au moyen de l'acétate de plomb; on élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré; on précipite par le phosphotungstate de soude et on continue pour le reste comme il est dit plus haut.

que le liquide est agité avec de l'éther, la corydaline s'y dissout en plus grande quantité qu'à l'état cristallisé. La corydaline pure est peu soluble dans l'alcool, mais associée à de la résine elle devient plus soluble. Elle est insoluble dans l'eau et n'est pas fusible dans l'eau bouillante. La solution alcoolique est alcaline, l'eau précipite des aiguilles microscopiques fines. La corydaline fond à 130°, et jaunit lorsqu'elle est maintenue pendant quelque temps entre 110 et 120°. La corydaline fondue est une masse amorphe résineuse d'une belle couleur rouge-brun qui, à la loupe, devient cristalline. Elle se décompose à 180° en dégageant des vapeurs empyreumatiques et en laissant un charbon léger rouge-brun. Chauffée sur une feuille de platine, la corydaline fond et brûle facilement avec une flamme brillante.

La corydaline a peu de saveur ; dissoute dans l'alcool ou dans les acides, elle a un goût amer. L'acide tannique donne un précipité floconneux avec sa solution alcoolique ; le sulfocyanure de potassium, un précipité blanc cristallin insoluble dans l'eau. Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins forment avec les dissolutions salines un précipité soluble dans un excès de soude caustique ; le bichlorure de mercure ainsi que l'iodure de potassium produisent des précipités blancs solubles dans un excès d'eau. L'iodure de mercure dissous dans l'iodure de potassium donne avec les dissolutions salines un précipité d'un blanc jaunâtre pâle, insoluble dans l'eau. L'eau iodée détermine un précipité brun épais, le picrate de soude un précipité jaune cristallin soluble dans un excès d'eau, le chromate de potasse un précipité jaune soluble dans un excès d'eau, le métatungstate de soude un précipité blanc floconneux, insoluble dans l'eau. Les chlorure d'or et de platine donnent des précipités jaunes cristallins.

Le précipité platinique est soluble dans un excès d'eau, mais à la longue le sel double se dépose de nouveau à l'état cristallin.

L'acide sulfurique concentré produit avec la corydaline une dissolution incolore que les oxydants, tels que le bichromate de potasse, colorent en jaune ; l'acide azotique concentré produit une dissolution d'un jaune d'or en laissant une masse résineuse agglutinée d'un rouge-brun.

La corydaline est anhydre. Sa formule, d'après l'auteur, est :

$$C^{18}H^{19}AzO^{4}.$$

Iodure d'éthyle-corydaline $C^{18}H^{19}(C^{2}H^{5})AzO^{4}$. — La corydaline se combine avec l'iodure d'éthyle à la température ordinaire ; à 50°, en vase clos, il se forme un liquide d'un jaune d'or qui, par le refroidis-

sement, dépose des cristaux. L'iodure d'éthyle-corydaline se présente sous la forme de prismes d'un jaune rougeâtre inaltérables à 180°, se charbonnant entre 180 et 200° sans fondre. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool en fournissant des liquides d'un jaune d'or. La soude caustique précipite la dissolution aqueuse.

L'oxyde d'argent récemment préparé décompose cette combinaison, lentement à froid, plus vite à chaud; il se forme de l'éthyle-corydaline

$$\overline{C}^{18}H^{19}(\overline{C}^{2}H^{5})Az\overline{O}^{4},$$

alcali soluble dans l'eau qui, chauffé avec de l'iodure d'éthyle, fournit de nouveau de l'iodure d'éthyle-corydaline.

Le chlorure d'éthyle-corydaline et de platine

$$\overline{C}^{18}H^{19}(\overline{C}^{2}H^{5})Az\overline{O}Cl,PtCl^{2}$$

est un précipité d'un jaune sale.

On obtient le chlorhydrate de corydaline $\overline{C}^{18}H^{19}Az\overline{O}^{4},HCl + 5H^{2}\overline{O}$ en agitant une dissolution de corydaline dans le sulfure de carbone avec de l'acide chlorhydrique. Ce sel constitue des agglomérations d'aiguilles d'un blanc éclatant et perd dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique son eau de cristallisation au bout de 2 jours. Il est très-soluble dans l'eau. La solubilité est plus grande à chaud qu'à froid.

Le chlorhydrate anhydre se forme, lorsqu'on fait dissoudre la corydaline dans l'acide chlorhydrique bouillant et qu'on évapore jusqu'à cristallisation; il constitue de petites aiguilles, d'un blanc éclatant, moins solubles dans l'eau que le sel hydraté et solubles dans l'alcool. Chauffé pendant quelque temps à 110°, ce corps prend une couleur jaune pâle, puis devient plus foncé; il ne se charbonne qu'à 140°.

Le bisulfate de corydaline $\overline{C}^{18}H^{19}Az\overline{O}^{4},H^{2}\overline{S}\,\overline{O}^{4}$ obtenu par l'action de l'acide sulfurique étendu chaud sur la corydaline, cristallise en aiguilles prismatiques déliées d'un blanc éclatant; il est peu soluble dans l'eau froide et bouillante ou dans l'alcool.

Il se colore en jaune à 110°, brunit à une température plus élevée, fond à 180° en une masse résineuse d'un beau jaune de safran et développe en même temps des vapeurs empyreumatiques.

Le chlorure de corydaline et de platine $\overline{C}^{18}H^{19}Az\overline{O}^{4},HCl,PtCl^{2}$ est un précipité cristallin microscopique jaune, soluble dans beaucoup d'eau. A 110° il prend une couleur foncée, et à 140° il se décompose.

L'acétate de corydaline constitue de fines aiguilles cristallines; l'oxalate, de larges prismes courts.

Sur l'hydrocyano-rosaniline, par M. M. MÜLLER (1).

Lorsqu'à la solution d'un sel de rosaniline on ajoute une solution de cyanure de potassium, elle se décolore immédiatement, surtout à chaud, et il se forme un précipité cristallin blanc. Pour obtenir ce corps en quantité notable, on arrose le sel de rosaniline avec de l'alcool et l'on y ajoute un cinquième environ de cyanure de potassium. Le sel de rosaniline se transforme ainsi en une poudre d'un blanc jaunâtre; si la rosaniline est impure, la solution alcoolique est colorée en rouge-brun; cette réaction peut servir à reconnaître la pureté d'un sel de rosaniline. On recueille le précipité cristallin sur un filtre, on le lave à l'alcool, on le redissout dans l'acide chorhydrique et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque.

Si la solution était colorée par un reste de rosaniline, il faudrait y ajouter une goutte de cyanure de potassium. Cette substance renferme les éléments de l'acide cyanhydrique et de la rosaniline, mais les propriétés de ces deux corps sont masquées. C'est l'*hydrocyanorosaniline*.

Séparé par l'ammoniaque de sa solution chlorhydrique aqueuse, ce corps présente une poudre cristalline blanche, opaque et brillante; si la solution est étendue, le précipité est d'abord caillebotté. Sa solution alcoolique chaude le dépose en petits cristaux transparents appartenant au système monoclinique. A la lumière, l'hydrocyanorosaniline se colore en rose. Fondue avec de la potasse, elle paraît régénérer la rosaniline.

Le *chlorhydrate d'hydrocyanorosaniline* se sépare de sa solution aqueuse incolore en cristaux volumineux, inaltérables à l'air, solubles dans l'alcool. Le chlorure de platine ne forme pas de précipité dans sa dissolution, mais la liqueur abandonne par l'évaporation un chloroplatinate résineux.

Le *sulfate* et l'*azotate* sont solubles; ils cristallisent difficilement et leur solution donne par évaporation une masse gommeuse.

Les solutions de cette base, même très-étendues, donnent avec le picrate de potasse un précipité floconneux qui s'agglutine par la chaleur.

L'hydrocyanorosaniline présente beaucoup d'analogie avec la leucaniline, qui dérive de la rosaniline par fixation d'hydrogène. Ce n'est, du reste, pas le seul cas de fixation d'acide cyanhy-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 2.

drique; ainsi M. Fritzsche a obtenu l'*hydrocyanharmaline* d'une manière analogue.

CHIMIE AGRICOLE.

Statique des cultures industrielles de l'Alsace : le tabac, par M. BOUSSINGAULT (1).

M. Boussingault a entrepris de faire la statique des cultures industrielles de l'Alsace, c'est-à-dire de déterminer ce qu'exigent et consomment d'engrais les cultures dont l'objet n'est plus la production des céréales ou des fourrages, mais des plantes qui sont les matières premières de certaines industries. Dans l'année qui vient de s'écouler le savant professeur s'est occupé du tabac.

C'est une opinion adoptée par tous les cultivateurs et justifiée par la pratique, que les cultures dites *industrielles* épuisent considérablement le sol; aussi ne sont-elles adoptées que là où il est possible de se procurer du fumier en abondance, ou bien encore dans les contrées où les terres sont naturellement douées d'une fertilité exceptionnelle. Au reste, pour plusieurs de ces cultures, c'est peut-être moins une dépense définitive qu'une avance d'engrais, car après la récolte le sol est tellement fécond que l'on en obtient, sans le fumer, d'abondantes moissons de froment.

La question de savoir si le cultivateur prête seulement ou donne en totalité l'engrais à la culture industrielle ne pouvait être résolue qu'en dosant les éléments assimilés par la plante. « Dans une étude de cette nature, je n'ai pas voulu, dit M. Boussigault, être obligé de recourir aux autres pour obtenir les renseignements précis dont j'avais besoin. J'ai obtenu de l'administration l'autorisation de planter du tabac sur une parcelle de $18^{ares},45$. C'est dans cette plantation, fort limitée sans doute, mais bien cultivée, que j'ai pris les données qui sont la base de ce travail. »

Le sol étant parfaitement préparé, fortement fumé avec du fumier de la ferme et des vidanges des latrines, on y a repiqué des plants élevés en pépinière. Le repiquage a été exécuté le 15 juin.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 51. Septembre 1866.

Etat de la plantation le 8 juillet 1857. — La pièce de 18ares,45 portait 5740 plants. Sur 1 hectare on en aurait eu 31111. Les plants étaient garnis de 6 à 8 feuilles, dont les plus avancées avaient 25 centimètres de hauteur sur 15 centimètres de plus grande largeur. On a marqué un assez grand nombre de plants de même hauteur, de même aspect : c'était dans ces plants que l'on devait prendre ceux que l'on examinerait plus tard.

Poids et constitution du plant de tabac enlevé le 8 *juillet.* — Le 8 juillet on a enlevé 5 plants que l'on a fait sécher à l'air. Après un mois d'exposition, ils avaient une couleur brune et l'apparence, la flexibilité du tabac séché par les planteurs. Coupés très-menus, deux de ces plants ont été soumis à l'analyse :

	Composition du tabac arraché le 8 juillet.		
	Pour 100 parties de tabac sec.		Pour 1 plant de tabac sec pesant 4gr,207.
Carbone	29,45		1,2389
Hydrogène	3,03		0,1275
Azote	4,45		0,1878
Oxygène ?	42,87		1,8036
Acide phosphorique	1,36	20,20	0,0572
Potasse	6,60		0,2146
Autres substances minérales	13,74		0,5781
	100,00		4,2077

Bien que le dosage du carbone n'ait présenté aucune difficulté, la forte proportion d'oxygène contenu dans le tabac peut surprendre. En effet, si l'on calcule la composition de la matière organique de la plante, déduction faite de la matière minérale, on trouve dans 100 parties :

Carbone	36,91
Hydrogène	3,80
Azote	5,58
Oxygène	53,71
	100,00

Poids et constitution du plant de tabac le 30 *juillet.* — Du 8 au 30 juillet, la plantation avait fait de grands progrès. On procédait au pincement; les bourgeons floraux étaient apparents. Un des plants qu'on avait marqué le huitième présentait 60 centimètres de hauteur; le diamètre de la tige, mesuré au collet, était de 2c,5. Le chevelu des racines avait au maximum 30 centimètres. Comme la plupart des autres plants de culture, il portait 14 feuilles. La plus développée avait 45 centimètres

de longueur, 30 centimètres à sa plus grande largeur. On lui a trouvé la composition suivante :

	Composition du tabac enlevé le 30 juillet.	
	Dans 100 parties de plant sec.	Dans le plant de tabac pèsant 52gr,680.
Carbone	32,56 (1)	17,153
Hydrogène	3,49	1,839
Azote	4,04	2,123
Oxygène	40,91	21,551
Acide phosphorique	1,26	0,664
Potasse	4,12	2,170
Autres substances minérales	13,62	7,175
	100,00	52,680

Abstraction faite des substances minérales, on aurait pour la composition de la matière organique :

Carbone	40,2
Hydrogène	4,3
Azote	5,0
Oxygène	50,5
	100,0

Poids et constitution des plants de tabac le 10 septembre. — L'administration avait fixé le nombre des feuilles à livrer à 11 pour chaque plant.

Malgré la sécheresse extraordinaire qui avait régné presque sans interruption depuis le commencement de la culture, le tabac était magnifique ; il avait supporté sans souffrir l'insolation la plus intense.

Les champs offraient cependant un aspect assez triste : les feuilles des topinambours, des betteraves, des pommes de terre, flétries et pendantes durant le jour, ne se redressaient que par les rosées abondantes qu'elles recevaient dans la nuit.

Le 10 septembre on a arraché un des plants désignés le 8 juillet.

Les feuilles vertes ont pesé	1652gr	séchées à l'étuve	207gr,8
La tige a pesé	959	—	136gr,1
Le corps de la racine	212	—	40gr,1
La chevelure de la racine	209	—	26gr,8
	3032gr	Poids du plant sec	401gr,8

(1) Carbone et hydrogène estimés d'après le carbone et l'hydrogène dosés dans les plants du 10 septembre.

L'analyse a donné les nombres suivants :

	Compos. du plant de tabac enlevé le 10 septembre	
	Dans 100 parties de tabac sec.	Dans le plant de tabac sec pesant 410gr,8.
Carbone	34,69	142,506
Hydrogène	3,74	15,364
Azote	3,36	13,803
Oxygène	44,51	182,847
Acide phosphorique	0,88	3,615
Potasse	3,46	14,214
Autres substances minérales	9,36	38,451
	100,00	410,800

Abstraction faite des substances minérales, on aurait pour la composition de la matière organique de la plante :

Carbone	40,2
Hydrogène	4,3
Azote	3,9
Oxygène	51,6
	100,0

Développement du tabac pendant la culture. — Pour se former une idée de la rapidité de la croissance de l'organisme végétal, il suffit de comparer ce qu'étaient le poids et la composition du plant de tabac le 8 juillet, le 30 juillet et le 10 septembre.

Epoques de l'enlèvement du plant.	Age du plant (1).	Poids du plant desséché. gr.	Carbone assimilé. gr.	Azote assimilé. gr.	Acide phosphorique assimilé. gr.	Potasse assimilée. gr.
8 juillet	22 jours	4,21	1,24	0,19	0,06	0,21
30 juillet	44 jours	52,68	17,15	2,13	0,67	2,17
Acquis en	22 jours	48,47	15,91	1,94	0,61	1,96
10 septembre	86 jours	410,80	142,51	13,80	3,61	14,21
Acquis en	42 jours	358,12	125,36	11,67	2,94	12,04
Acquis en	64 jours	406,59	141,27	13,61	3,55	14,00

Ainsi, chaque jour en moyenne la plante a fixé :

	Du 8 au 30 juillet. gr.	Du 30 juillet au 10 septembre. gr.	Pendant toute la durée de la végétation. gr.
Potasse	0,089	0,292	0,219
Acide phosphorique	0,028	0,071	0,041 (2)
Azote	0,088	0,278	0,213
Carbone	0,769	2,985	2,207

(1) Compté du jour où il a été repiqué.

(2) Le mémoire original donne, sans doute par erreur, 0,555.

D'après les quantités de carbone fixé, on voit que chaque plant de tabac a décomposé par jour :

Du 8 au 30 juillet :

Acide carbonique $2^{gr},82 = 1^{lit},434$

Du 30 juillet au 10 septembre :

Acide carbonique $10^{gr},95 = 5^{lit},567$

Du 8 juillet au 10 septembre :

Acide carbonique $8^{gr},09 = 4^{lit},113$

En appliquant les résultats déduits de l'expérience à une plantation de 1 hectare, on comprend tout de suite combien la terre doit être fortement fumée pour fournir dans un intervalle de temps aussi court une aussi grande quantité de matériaux assimilables.

Le 10 septembre, les 5,740 plants venus sur le champ d'expérience, comprenant une surface de $18^{ares},45$, s'ils eussent été semblables aux échantillons prélevés, auraient pesé secs :

	kil.		Carbone. kil.	Azote. kil.	Acide phosphorique. kil.	Alcali. kil.	Autres substances minérales. kil.
	2358,00	contenant	818,00	79,23	20,75	81,59	220,71
Le 8 juillet	24,51	—	7,11	1,07	0,33	1,23	3,32
Acquis en 64 jours	2333,49	—	810,89	78,16	20,42	80,36	217,39
En moyenne par jour	36,43	—	12,67	1,23	0,32	1,26	3,40

Par alcali il faut entendre la potasse et la soude, qui, dans les plants, constituaient soit des sels à acides organiques, soit des nitrates produisant par le fait de la combustion des carbonates alcalins. Les nitrates formés dans le sol par le phénomène de la nitrification, se rencontrent dans tous les végétaux, et un plant enlevé le 10 septembre en renfermait plus de 2 pour 100.

Comme, en comptant seulement à partir du 15 juin, époque du repiquage, la culture n'a pas duré plus de 86 jours, il y a eu d'assimilé par les plantes, en moyenne et toutes les 24 heures, que :

	kil.
Potasse	0,95
Acide phosphorique	0,24
Azote	0,92
Carbone	9,51

En rapportant à l'hectare contenant 31111 plants qui, le 11 sep-

tembre, devaient peser 12780 kil., on aurait pour les éléments fixés dans la végétation :

Potasse	442
Acide phosphorique	112
Azote	429
Carbone	4434

Ce carbone représente 8266 mètres cubes de gaz acide carbonique, et puisque depuis la mise des plants en terre il s'écoule à peu près trois mois, il interviendrait chaque jour, en moyenne, environ 92 mètres cubes de gaz acide, en supposant que ce gaz fût la seule source où les plantes puisent leur carbone.

La décomposition de l'acide carbonique opérée par les plantes a lieu par l'action que la lumière solaire exerce sur leurs parties vertes. On conçoit dès lors que, pour enlever en un seul jour le carbone à 92 mètres cubes de ce gaz, les feuilles doivent présenter une surface extrêmement étendue.

Le calcul démontre en effet qu'une culture de tabac faite sur 1 hectare, aurait une surface de feuilles (les deux faces) de 110,753 mètres carrés, soit 11 hectares, ou onze fois la superficie du terrain cultivé.

Nous avons vu que le sol avait été fumé avec du fumier de ferme, celui-ci provenait d'une fosse établie à Merkeville; analysé, il contenait :

	A l'état normal. gr.		Supposé sec. gr.	
Matières organiques	20,522	Azote 0,50	80,202	Azote 1,955
Ammoniaque	0,073		0,285	
Acide phosphorique	0,718		2,806	
Acide sulfurique	0,084		0,328	
Chlore	0,193		0,754	
Potasse et soude	0,409		1,598	
Chaux	0,501		1,958	
Magnésie	0,368		1,434	
Silice assimilable (soluble)	0,295		1,153	
Oxyde de fer, alumine et manganèse	0,211		0,825	
Sable, argile	2,214		8,682	
Eau et acide carbonique	74,412		0,657	
	100,000		100,000	

On trouve d'après cette composition que, pour représenter l'azote, l'acide phosphorique et l'alcali assimilés par la récolte qui était sur pied le 10 septembre sur 18ares,45, il aurait fallu 19650 kilogr. de fumier normal, soit 5029 kil. de fumier supposé sec :

Matière végétale sèche. kil.		Azote assimilé. kil.	Acide phosphorique assimilé. kil.	Alcali assimilé. kil.
2358	contenant	79,23	20,75	81,59

Fumier sec :

Fumier sec. kil.		Azote assimilé. kil.	Acide phosphorique assimilé. kil.	Alcali assimilé. kil.
5029	contenant	99,57	141,11	80,37

Pour représenter l'azote, l'acide phosphorique, la potasse assimilés par une récolte faite sur 1 hectare, il aurait donc fallu au moins 106244 kil. de fumier normal, soit 27188 kil. de fumier sec, contenant :

Azote.	Acide phosphorique.	Potasse.
531,22	762,83	434,53

La pièce de terre, de la contenance de 18 ares 45, où cette première récolte avait été faite, a continué à porter du tabac. On a voulu voir si, comme on l'affirme, la culture non interrompue était impossible. Chaque année on a fumé fortement. Le produit inscrit au tableau comprendra seulement le tabac accepté et payé par la régie. On n'y a pas fait figurer les rebuts.

Années. —	Tabac récolté sur 18 a. 45. kil.	Valeur. fr.	Tabac par hectare. kil.	Valeur. fr.	Prix moyen annuel du kilogramme de tabac. fr.
1858	544	376,70	2948	2034,12	0,69
1859	487	317,55	2640	1716,00	0,65
1860	326	235,10	1767	1272,23	0,72
1861	487	289,25	2640	1584,00	0,60
1862	482	346,35	2612	1884,00	0,72
1863	472	262,15	2558	1406,90	0,55
	Moyennes		2529	1648,98	0,655

A part la récolte de 1858, évidemment exceptionnelle, on reconnaît que, si les rendements se sont maintenus malgré la continuité de la culture, la qualité paraît avoir diminué, mais il serait prématuré d'attribuer cette diminution à l'effet d'une plantation continue; les circonstances atmosphériques ont certainement exercé une influence marquée.

Il restait à évaluer les principes fertilisants enlevés à la terre et contenus dans les feuilles de tabac exportées du domaine.

D'après les analyses précédentes, il y aurait eu dans les 634 kil. de

tabac en feuilles sèches livrées à l'administration, récoltées sur 18 ares 45.

Le 10 septembre, dans la récolte sur pied, il y aurait eu d'après l'analyse :

	Azote. kil.	Acide phosphorique. kil.	Potasse. kil.
	29,10	4,75	18,07
	79,23	20,75	81,59
Resté sur le domaine	50,13	16,00	63,52

Sur 1 hectare, le poids du tabac se serait élevé à 3436 kil. Le 10 septembre, dans la récolte sur pied, il y aurait eu d'après l'analyse :

	Azote. kil.	Acide phosphorique. kil.	Potasse. kil.
	158	26	98
	442	112	429
Resterait sur le domaine	284	86	231

Les principes fertilisants ne sont donc pas tous enlevés dans cette culture et les engrais exigés par la plantation sont plutôt avancés par le cultivateur que réellement consommés; toutefois, un engrais renfermant de fortes proportions de principes fertilisants assimilables est absolument nécessaire pour déterminer le succès d'une culture tellement rapide qu'il ne s'écoule pas 100 jours entre le commencement et la fin de la végétation. Aussi en Europe trouve-t-on généralement les plantations de tabac établies là où il est facile de se procurer des déjections de l'homme, et c'est à l'emploi de cet engrais, dont l'action est aussi prompte qu'énergique, qu'il faut attribuer la beauté des récoltes de la Flandre, de l'Alsace et du Palatinat. Quand une semblable culture prend une large extension dans la proximité d'une grande cité, les immondices ne sont plus une cause d'embarras et d'insalubrité, mais bien une source féconde de richesse et de prospérité agricoles. Si l'administration supérieure, n'y voyant pas d'obstacles, autorisait des plantations de tabac dans le voisinage du lac fétide de Bondy, où sont rassemblées toutes les vidanges de la capitale, ce cloaque infect, si incommode pour les populations environnantes, disparaîtrait bientôt et il arriverait très-probablement que bientôt aussi ce serait l'engrais qui manquerait aux planteurs.

M. Boussingault termine son important travail en faisant remarquer qu'après l'enlèvement des feuilles, l'administration décide qu les pieds seront arrachés; or, il arrive souvent qu'en Alsace la saison est

encore, après l'arrachage, très-favorable à la végétation, et en 1857 on a, dans une seconde récolte faite sur 18ares,45, encore obtenu 545 kil. de tabac sec, quantité à peu près égale à celle qu'avait donnée la récolte du 11 septembre.

« En exposant avec quelques détails les faits contenus dans ce mémoire, j'ai eu particulièrement en vue, dit le savant professeur du Conservatoire, de rechercher s'il ne conviendrait pas d'autoriser les cultivateurs à faire quelquefois deux récoltes de tabac au lieu d'une, ou, pour parler plus exactement, de faire une récolte et casuellement un regain, comme cela a lieu dans les pays dont la culture est libre; en d'autres termes, je demande s'il ne conviendrait pas de leur permettre de tirer tout le parti possible de leurs peines, de leurs avances et de leurs engrais. »

La silice et la verse des blés, par M. Isidore PIERRE (1).

L'auteur rappelle que les blés les plus exposés à la *verse* sont ceux dans lesquels les feuilles sont le plus développées; or, il a reconnu par l'analyse que les feuilles contenaient huit fois plus de silice que les nœuds et quatre fois plus que les entre-nœuds; il en conclut donc que ce n'est pas l'absence de silice dans la tige qui produit la *verse* des blés, et il pense que les causes de la *verse* tiennent à ce que :

1° Le pied de la tige, moins aéré, reste plus longtemps mou;

2° Les feuilles plus développées sont pour ces tiges molles un fardeau plus lourd à supporter, auquel viennent s'ajouter encore le poids de l'eau des pluies ou de la rosée, et la pression du vent.

Sur le cuvage des vins, par M. DE LA ROY (2).

L'auteur signale, après M. Gervais, les avantages qui résultent de l'emploi d'une cuve couverte pour la fermentation du vin. Il parle d'une cuve couverte à deux fonds qu'il emploie. C'est un appareil très-simple : la vendange écrasée étant mise dans une cuve ordinaire, celle-ci est recouverte de deux fonds superposés à 25 centimètres d'intervalle; le premier, formé de planches mal jointes et percé de petits trous, sert à arrêter l'ascension du marc, tout en laissant passer le liquide; le second fond est un couvercle en bois posé sur la cuve et qui empêche les gaz de se mêler librement à l'atmosphère extérieure;

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 374 (1866).

(2) *Journal d'agriculture pratique* (1866), n° 18, p. 503.

il ne ferme cependant pas assez hermétiquement pour ne pas laisser passer l'air nécessaire à la fermentation.

M. De la Roy parle aussi d'une modification de la cuve ci-dessus décrite, dite *cuve distillatoire*, de M. Nimart. *A priori*, il trouve l'appareil trop compliqué pour qu'il puisse être adopté facilement par les vignerons.

Poudre désinfectante et fertilisante, dite des marais salants, par M. MUTERSE.

Cette poudre est composée : 1° des résidus des salines, espèce de dépôts vaseux qu'on enlève tous les ans des bassins de cristallisation du sel; 2° des résidus des eaux-mères qui ne peuvent plus donner de chlorure de sodium pur. Le mélange de ces deux matières est calciné légèrement avec le quart de son poids de chaux et donne alors la *poudre des marais salants*.

Voici la composition de cette poudre, la valeur peut en être déduite :

Silicate d'alumine et de potasse	600gr (1)
Chaux	170
Sulfate de soude	90
Chlorure de sodium	50
Chlorure de potassium	5
Matières organiques	45
Chlorure de magnésium	40

(*Brevet.*) Bw.

Production du phosphate ammoniaco-magnésien pour engrais, par M. MERLE.

L'inventeur ajoute aux liqueurs provenant de la fabrication de la gélatine, au moyen des os traités par l'acide chlorhydrique, une dissolution chaude de sulfate de magnésie; il se forme du sulfate de chaux insoluble, du phosphate de magnésie et du chlorure de magnésium; on décante, et le liquide que l'on obtient est ajouté aux eaux ammoniacales, telles que les eaux vannes du gaz, après avoir eu soin, toutefois, de saturer l'excès d'acide, soit par la magnésie, soit par la chaux, de manière que l'acidité soit seulement suffisante pour maintenir les phosphates formés en dissolution.

Le phosphate ammoniaco-magnésien qui s'est précipité par l'action

(1) L'inventeur ne donne pas le *quantum* en potasse.

des eaux ammoniacales peut aussi s'obtenir avec les liquides provenant des matières fécales fermentées ou non fermentées.

Dans ce dernier cas, il faut préalablement opérer la fermentation; on se sert pour cela de tonnelets mobiles contenant à leur partie inférieure une solution de chlorure de magnésium et un lit de charbon, et munis latéralement d'un orifice fermé en partie par un faux-fond à claire-voies contenant des matières absorbantes imprégnées d'acide chlorhydrique, lesquelles sont chargées d'arrêter l'ammoniaque au passage. Il se forme ainsi du chlorure double de magnésie et d'ammoniaque qui est traité aussi par le liquide magnésien cité plus haut. La fermentation se termine après une première précipitation dans des dépotoirs spéciaux avec l'aide d'un ferment. Bw.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Préparation du chromate neutre de potasse exempt de chlorure, par **M. KLETZINSKI** (1).

On chauffe ensemble 125 parties de bichromate et 100 parties de nitrate de potasse, en poussant la température progressivement jusqu'à la fusion ignée; on obtient ainsi 170 parties de chromate neutre, tout à fait pur, si l'on a eu la précaution de prendre le salpêtre et le bichromate, exempts eux-mêmes de chlorure, résultat auquel il est aussi facile d'arriver qu'il est pénible de préparer de la potasse ou du carbonate de potasse purs.

Sur les essences de fruits, par **M. KLETZINSKI** (2).

Les produits connus sous le nom « d'essences de fruits » sont des solutions alcooliques de divers éthers, auxquels on ajoute quelquefois certains acides ou certaines essences naturelles; la glycérine se trouve dans toutes ces recettes; elle semble destinée à fondre ensemble les diverses odeurs et à les harmoniser. Il va sans dire que l'alcool employé ainsi que les divers autres produits doivent être chimiquement purs. (*Suit le Tableau.*)

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXI, p. 407.
(2) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXI, p. 77.

NOMS des ESSENCES.	Chaque chiffre représente en centimètres cubes la quantité qui devra être ajoutée à 100 centimètres cubes d'alcool.																					
	Chloroforme.	Ether nitrique.	Aldéhyde.	Acétate d'éthyle.	Formiate d'éthyle.	Butyrate d'éthyle.	Valérianate d'éthyle.	Benzoate d'éthyle.	Œnanthylate d'éthyle.	Essence de persicot.	Sébate d'éthyle.	Salicylate de méthyle.	Alcool amylique.	Acétate d'amyle.	Butyrate d'amyle.	Valérianate d'amyle.	Essence de citron.	Essence d'orange.	Solutions alcooliques saturées à froid de : Acide tartrique.	Acide oxalique.	Acide succinique.	Acide benzoïque.	Glycérine.
Ananas...	1	....	1	....	....	5	....	....	....	....	....	....	....	....	10	....	....	....	....	....	....	....	3
Melon....	....	....	2	....	1	4	5	....	....	....	10	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	3
Fraise....	....	1	....	5	1	5	....	....	....	....	....	1	....	3	2	....	....	....	....	....	....	....	2
Framboise	....	1	1	5	1	1	....	1	1	....	1	1	....	1	1	....	....	....	5	....	1	....	4
Groseille..	....	....	1	5	....	....	....	1	1	....	....	....	....	....	....	....	....	....	5	....	1	1	....
Raisin....	2	....	2	....	2	....	....	....	10	....	....	1	....	....	....	....	....	....	5	....	3	....	10
Pomme...	1	1	2	1	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	10	....	....	....	1	....	....	4
Orange...	2	....	2	5	1	1	....	1	....	....	....	1	....	10	....	....	....	10	1	....	....	....	10
Poire....	....	....	....	5	....	....	....	....	....	....	....	....	....	10	....	....	....	....	....	....	....	....	10
Citron....	1	1	2	10	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	10	....	....	10	....	1	....	5
Griotte...	....	....	....	10	....	....	....	5	2	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	1	....	2	....
Cerise....	....	....	....	5	....	....	....	5	1	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	1	3
Prune....	....	....	5	5	1	2	....	....	4	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	8
Abricot...	1	....	....	....	....	10	5	....	1	....	....	2	....	....	1	....	....	....	1	....	....	....	4
Pêche....	....	....	2	5	5	5	5	....	5	....	1	2	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	5

Analyse des radicelles provenant de la préparation du malt, par **M. LERMER** (1).

Quand le malt a été touraillé, on en sépare mécaniquement les germes, qui communiqueraient à la bière un goût âpre et désagréable : or, ces germes représentent environ 4 1/2 p. % du poids primitif du grain (Mulder) : il s'en produit donc journellement des quantités considérables. On s'en sert généralement comme engrais; souvent aussi on les utilise pour recouvrir le malt touraillé et le protéger ainsi contre l'air et l'humidité.

Ces germes ou radicelles (*Gerstenmalzkeime*) sont très-riches en principes azotés : Scheven (2) en a donné l'analyse suivante :

Fibre ligneuse	18,3
Substances non azotées	48,8
Substances azotées	25,5
Cendres	7,3

M. Lermer est arrivé à des résultats à peu près semblables : il a, de plus, pu reconnaître dans ces germes la présence d'un très-grand nombre de substances, dont voici la liste :

Matières minérales : Potasse, soude, chaux, magnésie, alumine, oxyde de fer, chlore, acide sulfurique, acide phosphorique, acide carbonique, silice.

Produits de la distillation des germes avec de l'eau : Acide acétique, acide formique, acide propionique, acides gras.

Produits de la décoction aqueuse : Sucre, acide tannique, acide citrique, acide oxalique, acide lactique, matière amère.

Produits de la dissolution éthérée : Cire, cholestérine, résine, huile grasse, matière colorante verte, acide succinique, acide tannique, acide malique.

Emploi du stannate de sodium dans le décreusage et dans la teinture de la soie, par **MM. TABOURIN** et **LEMAIRE.**

Dans le traitement ordinaire des soies gréges, on leur fait subir un passage en savon bouillant, qui a pour but de les débarrasser d'une matière céreuse, et de leur donner ainsi plus de brillant et de souplesse. Cette opération se nomme le décreusage. MM. Tabourin et Le-

(1) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CLXXIX, p. 71.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 311 et 318.

maire remplacent le savon par le stannate de sodium, et réalisent ainsi une grande économie de produits et de main-d'œuvre. Ils trouvent également très-avantageux de remplacer le savon par le stannate de sodium dans le mordançage des soies destinées à la teinture en noir. Cette opération se fait d'ordinaire en passant les soies en mordant rouille, lavant, puis fixant en savon bouillant; elle doit être répétée quatre ou cinq fois. En remplaçant le savon par le stannate, on réalise une économie d'environ 50 p. %. (*Brevet* n° 72237.)

Blanchiment des fils et des tissus d'origine animale ou végétale, par MM. MARÉCHAL et TESSIÉ DU MOTAY.

MM. Maréchal et Tessié du Motay ont observé qu'en plongeant des fibres animales ou végétales dans la dissolution d'un acide très-oxygéné (chromique, tungstique, manganique, permanganique), ou d'un des sels formés avec cet acide, et les faisant ensuite passer dans une eau chargée d'eau oxygénée ou d'acide sulfureux, ces fibres sont complétement blanchies. Ils admettent que, sous l'influence des réactions chimiques qui prennent naissance dans ces conditions, l'oxygène développé agit avec l'énergie de l'ozone et détruit les matières colorantes qui souillent les fibres écrues.

Ils ont fondé sur ces observations un procédé de blanchiment qu'ils appliquent de la façon suivante :

Les tissus écrus sont lavés à l'eau chaude, traités ensuite par une lessive alcaline, puis manœuvrés pendant quinze à trente minutes dans une dissolution renfermant 4 à 10 kilogrammes de permanganate pour 100 kilogrammes de tissu : les pièces passent de là dans de l'eau renfermant environ 3 à 4 p. % d'eau oxygénée et 2 à 3 % d'acide chlorhydrique, ou plus simplement, dans une dissolution aqueuse d'acide sulfureux; elles doivent rester en contact avec ce bain acide jusqu'à ce que tout le persel soit décomposé et que le peroxyde de manganèse formé soit dissous, ce qui arrive après une demi-heure environ. Les tissus sont ainsi complétement blanchis. (*Brevet* n° 69935.)

Il existe deux sortes de tissus blancs : ceux qui sont destinés à être vendus comme blancs, et ceux qui doivent être teints ou imprimés (ces derniers ont reçu le nom de blanc d'impression). Pour les blancs ordinaires, le procédé de MM. Maréchal et Tessié du Motay nous paraît devoir réussir; il est certain que les matières colorantes qui souillent les tissus écrus doivent être détruites sous l'influence des agents employés; la question est de savoir si l'emploi du permanganate sera plus

économique que celui du chlorure de chaux; l'expérience le prouvera.

Quant au blanc d'impression, nous avons de la peine à croire qu'on puisse l'obtenir par ce nouveau procédé. Il ne s'agit pas ici, en effet, seulement de détruire les matières colorantes des tissus écrus, il faut encore les débarrasser d'autres substances (auxquelles on donne généralement le nom de résines, quoique leur nature soit peu connue), et qui jouent le rôle de mordants vis-à-vis des matières colorantes; si un tissu n'est pas débarrassé de ces matières résineuses, il est impropre à la teinture et à l'impression, parce que passé dans un bain de garancine, par exemple, il se teindra en rouge foncé partout où ces matières existeront.

Dans le blanchiment actuellement en usage, les tissus écrus sont traités d'abord par la chaux, puis par un acide, puis par le chlorure de chaux; dans cet état, ils sont blancs, mais ne pourraient pas servir à l'impression; les matières résineuses subsistent encore dans la fibre et elles ne lui sont enlevées ni par les alcalis énergiques ni par le chlore : on ne peut les dissoudre qu'à l'aide d'un savon de résine, et c'est en effet au moyen d'une dissolution alcaline de colophane que les blanchisseurs produisent le blanc d'impression. Le permanganate aura-t-il cette propriété? Il est permis d'en douter. Il agira probablement à la façon du chlore; il décolorera, mais il ne *blanchira* pas.

Préparation du brun et du violet d'aniline, par M. F. WISE (1).

On mélange 1 partie de rosaniline, 1 partie d'acide formique et une demie-partie d'acétate de soude, et on soumet ce mélange à l'action de la chaleur. Vers 140° la masse fond et ne tarde pas à se colorer en brun foncé; le produit ainsi obtenu se dissout dans l'alcool, avec une belle couleur écarlate.

Si, au lieu d'arrêter l'opération, on continue à chauffer, et que l'on pousse la température jusqu'à 248°, on obtient une matière soluble dans l'alcool en rouge orangé. Enfin, à 265°, la couleur est d'un jaune orangé.

Pour préparer le brun d'aniline, on arrête l'opération quand la masse est arrivée au point où elle donne avec l'alcool une solution écarlate : on la mélange avec trois fois son poids d'aniline, et l'on chauffe de nouveau. On obtient ainsi une magnifique matière colorante brune.

(1) *London Journal of arts*, mars 1866, p. 156, et Dingler's, *Polytechn. Journal*, t. CLXXXI, p. 305.

M. Wise produit un nouveau violet en chauffant un mélange de poids égaux de rosaniline et d'acide valérique jusqu'à ce que la masse commence à s'épaissir; plus on chauffe longtemps, plus la masse vire au bleu.

Application des couleurs d'aniline à l'imprimerie et à la lithographie, par **M. JACOBSEN** (1).

On connaît déjà deux procédés d'application des couleurs d'aniline à l'imprimerie et à la lithographie. Le premier consiste à dissoudre ces couleurs dans une solution alcoolique de résine, à précipiter le tout par l'eau et à broyer le précipité sec avec une quantité convenable de vernis et de blanc de zinc ou de baryte; le second consiste à mélanger au vernis de l'amidon teint au moyen des couleurs d'aniline.

Le meilleur procédé de teinture de l'amidon en fuchsine paraît être le suivant (2) :

On dissout 10 grammes de copal et 1 gramme de fuchsine, dans 500 grammes d'alcool, puis on verse dans cette dissolution autant de poudre d'amidon qu'elle peut en contenir; on mélange bien le tout, puis on le porte à l'étuve et on le broie. Pour faire du violet, on teint en rouge moins foncé et on ajoute de l'outremer.

M. Jacobsen indique une nouvelle manière d'opérer : on précipite la solution des matières colorantes par un alcali, de façon à en isoler la base (rosaniline, chrysaniline, etc.); le précipité desséché est dissous dans l'acide oléique, on prend de cet acide une quantité un peu moindre que celle de la matière colorante primitivement employée, et on y ajoute la base finement pulvérisée, par petites portions et en remuant constamment.

Il faut opérer à froid pour la rosaniline; on peut chauffer au bain-marie pour les autres bases. On verse dans la dissolution ainsi préparée, un vernis lithographique, exempt de plomb, et on amène le tout à la nuance désirée.

(1) Dingler's, *Polytechn. Journal*, t. CLXXX, p. 165.

(2) *Hamburger Gewerbeblatt* (1866), p. 149, et Dingler's, *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXI, p. 158.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 NOVEMBRE 1866

Présidence de M. Berthelot.

MM. Thoyot et Vogt sont élus membres résidants.

M. Gal adresse un extrait de son mémoire sur les éthers cyaniques.

MM. Friedel et Ladenburg ont cherché à préparer un hydrocarbure ayant une constitution analogue à celle du silicium-éthyle. Le méthyl-chloracétol, dérivé de l'acétone, en réagissant sur le zinc-éthyle, à une douce chaleur, produit un hydrocarbure C^7H^{16}, qui est isomérique avec divers autres carbures déjà connus.

M. Berthelot indique les divers carbures que l'on peut obtenir en les associant entre eux 2 à 2, 3 à 3.

M. Debray annonce la production de plusieurs sels d'alumine obtenus par l'action du zinc sur le sulfate neutre d'alumine ou du carbonate de chaux sur l'alun. Il a aussi préparé l'azotate neutre d'alumine cristallisé ayant une composition analogue à celle de l'azotate de peroxyde de fer.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la présence de la thorine dans l'euxénite, par M. J. J. CHYDENIUS.

Dans un travail antérieur, publié en 1861 à Helsingfors, et dont un extrait a paru dans le *Bulletin de la Société chimique* (1), j'ai fait mention de deux échantillons de sulfate de thorine de la collection de Mosander, provenant de l'*euxénite*, ainsi que l'indiquait l'étiquette.

Cette indication m'a porté à m'assurer de la présence de la thorine

(1) Nouv. sér., t. I, p. 130 (1866).

dans ce minéral. A cet effet, j'ai pris des échantillons d'Arendal, en Norwége, et je les ai traités, après leur porphyrisation, par l'acide sulfurique concentré et chaud maintenu en excès; la masse saline, pâteuse, ainsi obtenue, se dissout presque entièrement dans l'eau froide, et la solution, portée à l'ébullition, laisse déposer un précipité qui est formé par les acides du groupe titanique; pour que cette précipitation soit complète, il est nécessaire de prolonger l'ébullition pendant quelques jours.

Après le refroidissement de la liqueur filtrée, on la précipite par l'ammoniaque, on redissout le précipité dans HCl; à cette solution on ajoute une solution chaude de sulfate potassique; le précipité qui se forme renferme la thorine, la cérine, s'il y en a, ainsi qu'une certaine quantité d'acide titanique et autres acides qui ont échappé à la précipitation par l'ébullition de la solution sulfurique étendue. Pour séparer ces acides, on fait digérer le précipité avec de l'acide oxalique; les acides du groupe titanique se dissolvent, et il reste une matière pulvérulente qui renferme l'oxalate de thorine, mais qui pourrait aussi être de l'oxalate de cérium. Pour en reconnaître la nature, j'ai calciné le précipité oxalique; je l'ai dissous dans l'acide sulfurique concentré et chaud; puis, après avoir additionné la solution de beaucoup d'eau, je l'ai précipitée par l'ammoniaque; j'ai redissous ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et j'ai traité la solution par l'hyposulfite de soude, qui précipite la thorine, mais non l'oxyde de cérium; dans le cas actuel, il y a eu un précipité, ce qui montre que j'avais bien à faire à de l'oxalate de thorine; l'identité de l'oxyde contenu dans ce précipité avec la thorine a été établie par sa densité 9,17 à 9,22 et par l'analyse de son sulfate; quant à la liqueur filtrée, elle ne contenait plus d'autres oxydes, et par conséquent la thorine ne se trouvait pas mélangée d'oxyde de cérium.

En résumé, l'euxénite d'Arendal renferme de la thorine, mais des traces seulement d'oxyde de cérium, et l'analyse que j'ai faite de ce minéral (qui avait pour densité 4,96) m'a donné les résultats suivants :

Acides minéraux (titanique, niobique)	54,28
Terres de la gadolinite (yttria, erbine, terbine)	34,58
Thorine	6,28
Perte par calcination	2,60
	97,74

L'euxénite renferme, en outre, de petites quantités de fer et d'urane à l'état d'oxydules.

Recherches sur les éthers cyaniques, par M. H. GAL.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'éther cyanique.

Tout le monde connaît les belles expériences de M. Wurtz et les résultats remarquables auxquels il est arrivé, en faisant réagir la potasse caustique sur l'éther cyanique. C'est par ce moyen que ce chimiste a découvert les ammoniaques composées. La formule qui rend compte de la formation de l'éthyliaque dans ces conditions, est la suivante :

$$C^4H^5O,C^2AzO + 2HO = C^4H^5,H^2Az + C^2O^4.$$

Il existe, ainsi que je l'ai fait voir l'année dernière, une analogie si grande entre l'action de la potasse et celle des hydracides sur les éthers que je croyais que, dans ce cas encore, l'acide chlorhydrique anhydre se comporterait comme les alcalis, et qu'il se formerait, dans la réaction mutuelle de ces composés, de l'éthyliaque et du gaz chloroxycarbonique, d'après l'équation :

$$C^4H^5O,C^2AzO + 2HCl = C^4H^5,H^2Az + C^2O^2Cl^2.$$

Ce n'est pas à ce résultat que l'expérience m'a conduit.

Si dans une cornue contenant de l'éther cyanique parfaitement sec on dirige un courant de gaz chlorhydrique bien desséché, la température s'élève jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé. On peut alors soumettre à la distillation le contenu du vase, dans lequel on a opéré la réaction, et on reconnaît que ce liquide passe à la distillation, pour la plus grande partie entre 105 et 115°, en éprouvant cependant un commencement de décomposition et en laissant dans la cornue un léger résidu charbonneux. J'ai redistillé le liquide et j'ai analysé la portion bouillant entre 108 et 112°.

0gr,417 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,213 d'eau et 0,515 d'acide carbonique.

0,521 traités par la chaux ont fourni par l'azotate d'argent, 0,694 de chlorure d'argent.

Enfin, 0,354 de substance, chauffés avec de la chaux sodée, ont produit une quantité d'ammoniaque qui a saturé 1,635 d'acide sulfurique, ce qui suppose la formation de 0,567 d'ammoniaque contenant 0,467 d'azote.

Ces divers résultats conduisent à la composition centésimale suivante :

C	33,6
H	5,6
Az	13,2
Cl	33,3

La formule C^4H^5O,C^2AzO,HCl exige :

C	33,5
H	5,5
Az	13,0
Cl	33,0

On voit donc que, par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'éther cyanique, il se forme un produit unique ; c'est une combinaison pure et simple de l'éther et de l'acide; l'éther cyanique se comporte donc comme une base, à la manière de l'hydrogène phosphoré.

La combinaison ainsi obtenue est liquide à la température ordinaire, incolore, d'une odeur piquante; elle fume légèrement à l'air; et, au contact d'une atmosphère chargée de vapeur d'eau, elle ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline entièrement blanche.

Lorsqu'on met dans un petit tube, fermé à une de ses extrémités, une certaine quantité de ce liquide et qu'on y verse quelques gouttes d'eau, celle-ci surnage d'abord et il n'y a pas de réaction; mais bientôt on voit se former des bulles gazeuses à la surface de séparation des deux liquides; la température s'élève alors avec rapidité en même temps que le dégagement de gaz augmente considérablement; si l'on a mis très-peu d'eau, le contenu des tubes se prend par le refroidissement en une masse de cristaux.

Traitée par l'eau, cette matière solide se dissout avec facilité et donne, avec le bichlorure de platine, un précipité jaune abondant. Cette poudre se dissout dans l'eau bouillante et se précipite par le refroidissement en fort beaux cristaux qui ne sont autres que du chlorure double de platine et d'éthyliaque.

0,901 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,267 d'eau et 0,311 d'acide carbonique.

0,238 de matière, calcinés au rouge, ont laissé pour résidu 0,093 de mousse de platine.

0,311 de matière, traités par la chaux, puis par l'azotate d'argent, ont fourni 0,531 de chlorure d'argent.

0,417 de substance ont fourni, au moyen de la chaux sodée, 0,289 d'ammoniaque. Ce poids d'ammoniaque correspond à 0,238 d'azote.

Ces résultats conduisent à la composition centésimale suivante :

C	9,4
H	3,2
Pt	39,0
Cl	42,6
Az	5,6

La formule $C^4H^7Az,HCl + PtCl^2$ exige :

C	9,6
H	3,2
Pt	39,1
Cl	42,5
Az	5,6

Le composé solide qui se forme dans ces conditions est donc du chlorhydrate d'éthyliaque.

Quant au gaz qui se dégage, on peut le recueillir dans une petite éprouvette et constater qu'il présente tous les caractères de l'acide carbonique.

La formule suivante rend compte de cette réaction :

$$C^4H^5O,C^2AzO,HCl + 2HO = C^4H^7Az,HCl + 2CO^2.$$

Action de l'acide bromhydrique sur l'éther cyanique.

Cet hydracide se dissout dans l'éther cyanique avec dégagement de chaleur, et en donnant naissance à une combinaison pure et simple; le produit de la réaction, soumis à la distillation, bout entre 118 et 122°; à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0,612 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,527 d'acide carbonique et 0,216 d'eau.

0,298 de matière, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 0,370 de bromure d'argent.

L'ammoniaque provenant du traitement de 0,502 du même composé par la chaux sodée, a saturé 1,579 d'acide sulfurique. Cette quantité correspond à 0,452 d'azote.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

C	23,5
H	4,1
Br	52,8
Az	9,0

La formule C^4H^5O,C^2AzO,HBr exige :

C	23,7
H	4,0
Br	52,6
Az	9,2

Cette substance est entièrement comparable par sa composition et ses propriétés à celle que nous a fournie l'action de l'acide chlorhydrique sur le même éther.

En effet, soumise à la distillation, elle laisse, comme le chlor-

hydrate, un léger dépôt de charbon, ce qui m'a empêché d'en prendre la densité de vapeur. Exposé à l'air humide ou traité par l'eau, ce composé se détruit en laissant dégager de l'acide carbonique et en produisant du bromhydrate d'éthyliaque. Si on verse, au contraire, de la potasse dans le liquide et qu'on le chauffe légèrement, il se dégage un gaz dont l'odeur rappelle celle de l'ammoniaque; on peut recueillir ce gaz dans l'acide chlorhydrique. Cette nouvelle dissolution, traitée par le bichlorure de platine, donne naissance à un précipité jaune qui se dissout dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en fort beaux cristaux qui ne sont autres que du chlorure double de platine et d'éthyliaque.

0,476 de substance, soumis à la calcination, ont laissé 0,187 de mousse de platine pour résidu.

Ce résultat donne pour 100 parties du composé,

39,2 de platine.

La formule $C^4H^7Az,HBr + PtCl^2$ exige

39,1 de platine.

La réaction qui a lieu entre l'eau et le bromhydrate d'éther cyanique peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^4H^5O,C^2AzO,HBr + 2HO = C^2O^4 + C^4H^7Az,HBr.$$

Les composés que je viens d'étudier, présentent, comme on le voit, une grande analogie avec la combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique. Leur composition et leurs propriétés sont analogues.

Par l'action de l'eau sur le chlorhydrate d'éther cyanique, on obtient du chlorhydrate d'éthyliaque et de l'acide carbonique; sous l'influence de l'eau, le chlorhydrate d'acide cyanique fournit du chlorure d'ammonium et du gaz carbonique.

Introduits dans des tubes fermés et chauffés au bain-marie, à la température de 100°, le chlorhydrate et le bromhydrate d'éther cyanique ne tardent pas à se décomposer complétement. En brisant la pointe effilée du tube, on observe un dégagement considérable d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique, et il reste dans le tube un corps cristallisé que l'on peut purifier en le dissolvant dans l'alcool bouillant. Ce corps n'est autre que l'éther cyanurique, ainsi que l'a prouvé son analyse.

0,339 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont produit 0,217 d'eau et 0,629 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent pour la composition centésimale :

C	50,6
H	7,1

La formule de l'éther cyanurique exige :

C	50,7
H	7,0

La décomposition produite par l'action de la chaleur sur ces composés est donc entièrement semblable à celle que le même agent détermine pour la combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique. En effet, sous l'influence d'une température peu élevée, ce composé est détruit; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste de l'acide cyanurique.

Action des hydracides sur l'éther cyanique obtenu par M. Cloëz, en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de soude.

On sait que M. Cloëz a préparé, par la réaction de ces deux composés, une substance neutre aux réactifs, non volatile et insoluble dans l'eau; ce liquide est un isomère de l'éther cyanique de M. Wurtz, dont il diffère sous tous les rapports. L'action de la potasse sur l'éther de M. Cloëz donne des résultats qui rentrent dans la règle générale; il se forme de l'alcool et du cyanate de potasse :

$$C^2AzO,C^4H^5O + KO,HO = C^4H^6O^2 + KO,C^2AzO.$$

Seulement, le cyanate de potasse ne tarde pas à se transformer en cyanurate de potasse, de sorte que c'est ce dernier produit qu'on obtient.

En présence de ces faits, il était intéressant de rechercher quelle serait l'action des hydracides sur le nouvel éther. J'ai pu réaliser ces expériences, grâce à l'obligeance de M. Cloëz qui a bien voulu mettre à ma disposition une certaine quantité de ce composé.

Si l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique bien sec dans un tube renfermant cette substance, ce gaz est absorbé et le liquide devient visqueux. Cette dissolution, abandonnée à elle-même dans un vase fermé, se prend, du jour au lendemain, en une masse blanche et solide. Chauffée au bain-marie, le produit de la réaction laisse dégager un gaz que l'on peut recueillir sur l'eau; ce gaz, après avoir été lavé avec une dissolution étendue de potasse, possède une odeur éthérée, brûle avec une flamme verdâtre et peut être condensé au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel. Ce composé n'est autre que le

chlorure d'éthyle. La distillation terminée, on reprend par l'acide azotique bouillant le résidu de l'opération. Ce corps se dissout et se précipite bientôt sous forme de petits grains cristallins; ce composé, lavé à l'eau froide, a été analysé.

0,322 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,072 d'eau et 0,327 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent pour la composition centésimale :

C	27,7
H	2,5

La formule $C^6Az^3O^3,3HO$ exige :

C	27,9
H	2,3

J'ai trouvé ainsi que cette substance était de l'acide cyanurique.

L'éther cyanique de M. Cloëz, traité par l'acide chlorhydrique, fournit donc du chlorure d'éthyle et de l'acide cyanurique.

La formule suivante rend parfaitement compte de la réaction :

$$3(C^2AzO,C^4H^5O) + 3HCl = C^6Az^3O^3,3HO + 3(C^4H^5Cl).$$

Si, au lieu d'employer l'acide chlorhydrique, c'est à l'acide bromhydrique que l'on a recours, on observe un dédoublement analogue.

L'éther, saturé d'acide bromhydrique, s'épaissit beaucoup et se prend en masse au bout de peu de temps. Par une distillation ménagée, il est facile de recueillir un liquide pesant, insoluble dans l'eau, d'une odeur douce et éthérée. Ce corps redistillé bout à 40°; soumis à l'analyse, on obtient la composition du bromure d'éthyle.

0,362 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont produit 0,115 d'eau et 0,176 d'acide carbonique.

0,414 de la même matière, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 1,097 de bromure d'argent.

Ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante :

C	12,6
H	3,2
Br	84,3

La formule C^4H^5Br exige :

C	12,6
H	3,2
Br	84,2

Lorsqu'il ne distille plus de liquide, il reste, dans le vase où l'on a opéré, une matière blanche. J'ai vérifié que cette substance présentait

tous les caractères de l'acide cyanurique; soluble dans l'acide sulfurique concentré, elle se précipite de cette dissolution par l'addition de l'eau froide; elle se dissout également dans la potasse et dans l'alcool bouillant; enfin, traitée par une dissolution de cuivre ammoniacale, elle fournit un précipité violet.

L'action de l'acide bromhydrique sur l'éther cyanique de M. Cloëz est donc analogue à celle de l'acide chlorhydrique; elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$3(C^4H^5O,C^2AzO) + 3HBr = 3C^4H^5Br + C^6Az^3O^3,3HO.$$

L'éther cyanique est donc, de tous les éthers que j'ai étudiés, le seul qui, sous l'influence des hydracides, se comporte d'une manière distincte; mais on a vu qu'à côté de l'éther de M. Wurtz venait se placer le composé obtenu par M. Cloëz et que cette dernière substance, traitée par les hydracides, donnait des résultats tout à fait comparables à ceux fournis par les autres éthers, ce serait donc au produit obtenu par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool potassé qu'il faudrait réserver le nom d'*éther cyanique*; sa formule devrait s'écrire :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2Az. \end{matrix}\right\} O^2$$

Quant à la substance provenant de la réaction du sulfovinate et du cyanate de potasse, les propriétés qu'elle possède tendraient à la faire dériver plutôt de l'ammoniaque. Dans cette hypothèse, sa composition devrait être, ainsi qu'on l'a déjà proposé, représentée par la formule :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right.$$

Dans une prochaine note je compléterai ces recherches en communiquant à la Société les résultats intéressants que m'a fournis l'action des hydracides sur les nitriles.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau sulfure de carbone, par **M. O. LOEW** (1).

Lorsque l'on agite de l'amalgame de sodium pâteux avec du sulfure de carbone, jusqu'à ce que l'addition de ce dernier ne produise plus d'élévation de température et qu'on verse alors le mélange dans l'eau, il se produit une solution d'un rouge de sang renfermant beaucoup de mercure dissous; on se débarrasse de celui-ci par l'hydrogène sulfuré et on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique étendu; il se dégage alors beaucoup d'hydrogène sulfuré, et il se dépose des flocons rouges qui s'agrégent bientôt en formant une masse résineuse devenant cassante après un lavage à l'eau bouillante; ce composé donne une poudre brillante d'un violet brunâtre, qu'on peut purifier en traitant par le sulfure de carbone qui le dissout facilement en se colorant en rouge; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; les hydrates, carbonates et sulfites alcalins le dissolvent et le décomposent; les sulfures alcalins paraissent le dissoudre sans décomposition. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge, et l'abandonne sans altération lorsqu'on y ajoute ensuite de l'eau.

L'acide azotique, à 1,5 de densité, l'attaque, et l'eau sépare alors du mélange des flocons d'un jaune rougeâtre, tandis qu'il reste en dissolution un acide donnant un sel rouge avec la soude. Le chlore le transforme peu à peu en un corps dont l'odeur rappelle celle du chlorosulfure de méthyle trichloré.

La composition du corps qui résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur le sulfure de carbone est représentée par la formule $H^2C^2S^3$. Il fond à 100° et commence à se décomposer à 150°. L'auteur, qui

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 722, et t. II, p. 173.

nomme ce corps *sesquisulfure de carbone hydrogéné* (*Wasserstoff-Kohlensesquisulfid*), représente sa formation par les équations :

1) $\cancel{C^2S^4} + Na^3Hg = Na^2\cancel{C^2S^3} + NaHg\cancel{S}$,
2) $2(Na^2\cancel{C^2S^3}) + 2NaHg\cancel{S} + H^2\cancel{S} = 2Na^2\cancel{C^2S^3} + 2NaH\cancel{S} + Hg^2\cancel{S}$,
3) $Na^2\cancel{C^2S^3} + NaH\cancel{S} + 3HCl = H^2\cancel{C^2S^3} + 3NaCl + H^2\cancel{S}$,

et il écrit sa formule comme il suit :

$$H^2\left(\begin{matrix}\cancel{CS}\\ \cancel{CS}\end{matrix}\right)\cancel{S}.$$

Sa dissolution dans le sulfure de carbone, traitée par le brome, donne de l'acide bromhydrique, du bromure de soufre et un produit noir dont la composition se rapproche de $\cancel{CS}$, mais que l'auteur n'est pas parvenu à purifier. Si le brome est en excès, il se forme, en outre, un produit bromé.

Chauffé avec de l'iode à 80°, le composé $H^2\cancel{C^2S^3}$ donne de l'acide iodhydrique et des produits mal définis.

Par son ébullition prolongée avec de l'hydrate de baryte ou avec du sulfure de baryum, il s'en sépare une poudre jaune renfermant de l'oxalate de baryte et un corps contenant du carbone et du soufre; la liqueur filtrée est d'un violet foncé et donne, lorsqu'on la traite par l'acide carbonique et qu'on évapore, une *combinaison barytique* soluble, $Ba^2\cancel{C^2S^3}$, que l'acide chlorhydrique décompose en reproduisant le composé $H^2\cancel{C^2S^3}$. Ce sel barytique, sec ou en dissolution, se décompose peu à peu à l'air.

Le *composé ammonié* n'a été obtenu qu'en dissolution. Lorsqu'on dissout la combinaison hydrogénée dans le sulfure ammonique incolore, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique et qu'on reprend le précipité par l'ammoniaque, on obtient une solution rouge qui se décompose complétement par l'évaporation ou par un repos prolongé.

La *combinaison sodique* se forme directement lorsqu'on réduit le sulfure de carbone par l'amalgame de sodium. On l'obtient aussi accompagnée de sulfure de sodium, en chauffant à 140° dans des tubes scellés du sulfure de carbone avec du sodium.

Préparée par double décomposition avec la combinaison barytique, la substance forme, après évaporation, une masse d'un brun rouge, hygrométrique, décomposable à l'air.

Pour préparer la *combinaison ferrique*, l'auteur a chauffé à 220° de la tournure de fer avec du sulfure de carbone; l'action est nulle en l'absence d'humidité; elle se produit au contraire déjà à 100° s'il y a de l'eau en présence; dans ce cas, il se forme, entre autres produits,

de l'acide formique et du sulfure de méthyle. On peut obtenir la combinaison ferrique, ainsi que celles renfermant du cobalt, du nickel, du cuivre, de l'argent, à l'état d'une poudre noire, par double décomposition avec la combinaison barytique récemment préparée. La combinaison zincique est d'un rouge foncé; la combinaison cuivrique est d'un brun noir. Cette dernière se produit en exposant pendant 6 mois au soleil, du sulfure de carbone avec du cuivre très-divisé et de l'eau.

Dans toutes ces combinaisons, on peut admettre l'existence d'un radical diatomique $\cancel{C^2S^3}$, le *sesquisulfure de carbone*; pour isoler ce radical on fait digérer, à une douce chaleur, avec de l'ammoniaque très-concentrée, la combinaison hydrogénée récemment précipitée; on traite la liqueur filtrée, qui est d'un rouge très-foncé, par un courant de chlore, jusqu'à ce qu'elle filtre incolore, ce qui se produit assez rapidement; pour éviter la formation du chlorure d'azote, l'ammoniaque doit être en grand excès. Le précipité qui se forme renferme du soufre, dont on se débarrasse par une digestion avec du sulfite de soude; on le lave ensuite à l'eau chaude, puis à l'alcool, et on le sèche; ce précipité offre alors la composition du *sesquisulfure de carbone :*

$$\cancel{C^2S^3} = \left.\begin{matrix}\cancel{CS}\\ \cancel{CS}\end{matrix}\right\}\cancel{S};$$

C'est un corps amorphe, brun, sans odeur, peu soluble même dans le bisulfure de carbone. Chauffé à 210°, il se décompose en abandonnant du soufre et en laissant un résidu volumineux de charbon, sans qu'il paraisse se produire aucun autre corps. Traité à l'ébullition par les alcalis, il donne un oxalate et un sulfure alcalins; l'ammoniaque l'attaque à peine; chauffé à 100° avec de l'acide azotique étendu, il donne un acide particulier formant un sel de baryte soluble et des sels de plomb et d'argent, rouges et peu solubles. Cet acide renferme, peut-être,

$$\left.\begin{matrix}\cancel{CS}\\ \cancel{CS}\end{matrix}\right\}\cancel{O},\cancel{H^2O};$$

il correspondrait, par conséquent, à l'acide oxalique.

Sur la préparation du tétrachlorure de carbone, par MM. Hugo MÜLLER et Ch. CRUMPS (1).

On dissout de l'iode dans le bisulfure de carbone, placé dans une cornue ou dans un ballon entouré d'eau froide. Dans la solution, on

(1) *Chemical News*, sept. 1866, n° 356, p. 154.

fait passer du gaz chlore sec, tant qu'il est absorbé ou jusqu'à ce que des cristaux de chlorure d'iode commencent à se déposer. La réaction donne naissance à du tétrachlorure de carbone et à du chlorure de soufre. On fait digérer la liqueur avec un excès de soufre, en vue de faire passer le perchlorure de soufre à l'état de protochlorure. Le tétrachlorure de carbone est ensuite séparé par distillation fractionnée, et on en opère la purification en le traitant par l'eau, un lait de chaux ou une solution alcaline, et en redistillant. Dans quelques cas, surtout si l'on n'a pas fait passer suffisamment de chlore, il peut devenir nécessaire, pour purifier le perchlorure de carbone, d'y redissoudre de nouveau de l'iode et d'y faire passer une nouvelle quantité de chlore. Une très-petite proportion d'iode peut servir à opérer la décomposition d'une quantité presque indéterminée de bisulfure de carbone; il est cependant avantageux de proportionner la quantité d'iode à la rapidité du courant de chlore, pour que ce dernier soit complétement absorbé.

A l'iode on peut substituer le brome, et obtenir le même résultat.

Ce procédé, breveté par M. Crumps, n'est pas nouveau. Il avait déjà été indiqué en 1862 par M. Hugo Müller, et on en avait fait depuis d'assez nombreuses applications, pour opérer la substitution du chlore à l'hydrogène dans les substances organiques.

Action du bismuth sur l'acide phosphorique, par M. C. BRAUN (1).

Lorsqu'on projette dans l'acide phosphorique vitreux en fusion un fragment de bismuth, celui-ci fond en un globule métallique sur lequel apparaissent de petites flammes, et ce phénomène est quelquefois si prononcé que des parcelles de bismuth incandescent sont projetées hors du vase en formant une pluie d'étincelles; il reste finalement une masse spongieuse formée de bismuth et une poudre blanche qui est du phosphate de bismuth. Les flammes qui apparaissent dans ce cas, proviennent évidemment du phosphure de bismuth qui doit se former et qui se décompose en abandonnant du phosphore ou en donnant de l'hydrogène phosphoré au contact de l'eau de constitution de l'hydrate phosphorique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 282

Action de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de carbone et de l'acide chlorhydrique sur quelques sels oxygénés à une température élevée, par **M. W. MULLER** (1).

Le chromate de potasse, chauffé dans une ampoule, dans la vapeur de sulfure de carbone, devient incandescent; il se forme du trisulfure de potassium soluble dans l'eau et donnant avec les sels de plomb un précipité rouge noircissant facilement; ce précipité, calciné à l'abri de l'air, abandonne du soufre. Le chromate d'ammoniaque donne dans les mêmes circonstances une masse d'un gris noir, insoluble dans l'eau, qui, séchée dans un courant d'hydrogène, pour éliminer tout l'oxygène, présente la composition du sesquisulfure de chrome Cr^2S^3. L'auteur représente cette réaction par l'équation :

$$2(AzH^4O,CrO^3) + 5CS^2 = 2AzH^4S^3 + Cr^2S^3 + CO + CO^2 + SO^2.$$

Pour le chromate de potasse, la réaction est la même; dans le cas du chromate d'ammoniaque, le trisulfure d'ammonium qui se forme se dégage; l'auteur a toujours observé la formation d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfurique, provenant l'un et l'autre de traces d'humidité, et il explique leur formation en admettant qu'il se forme momentanément entre l'oxyde de carbone et l'acide sulfureux une combinaison $C^2O^2S^2O^4$, qui se décompose en acide carbonique CO^2 et acide hyposulfureux S^2O^2; ce dernier, sous l'influence de l'humidité, produit de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfurique.

Le sesquisulfure de chrome, chauffé à l'air, n'échange pas, comme on l'admet généralement, son soufre contre de l'oxygène, mais il s'empare de ce dernier en donnant un produit vert qui est probablement un sulfate basique de chrome.

Lorsque l'on remplace la vapeur de sulfure de carbone par de l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure de chrome mélangé d'oxyde; ce dernier est obtenu comme résidu lorsque l'on reprend la masse par l'acide azotique.

L'antimoniate d'ammoniaque ou l'antimoniate de potasse, chauffés dans la vapeur de sulfure de carbone, donnent, le premier, du sulfure d'antimoine, le second du sulfoantimoniate de potassium insoluble dans l'eau :

$$2(KO,SbO^5) + 5CS^2 = 2(KS,SbS^3) + 3CO^2 + 2CO + 2SO^2.$$

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVII, p. 404. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 267.

Le manganate de potasse donne, dans les mêmes circonstances, du trisulfure de potassium et du sulfure manganeux :

$$KO,MnO^3 + 2CS^2 = KS^3 + MnS + 2CO^2.$$

L'oxalate de potasse neutre ou acide, chauffé dans une atmosphère de sulfure de carbone, donne du sulfhydrate de potassium, du soufre et du charbon.

L'acide oxalique, calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré, donne de l'eau, de l'oxyde de carbone et du soufre; ce dernier se sépare à l'état de soufre mou, jaune et opaque, d'une densité égale à 1,87; c'est le même soufre que l'on obtient en faisant passer de la vapeur de soufre dans l'eau. Le soufre mou brun a, d'après M. Ch. Deville et d'après les expériences de l'auteur, une densité égale à 1,92 ou 1,93.

Le pyrophosphate de soude, calciné en présence du sulfure de carbone, donne une combinaison de métaphosphate de soude et de sulfure de sodium :

$$2NaO,PhO^5 + CS^2 = (NaO,PhO^5,NaS) + CO^2 + S.$$

Ce produit est blanc et n'abandonne pas de soufre par la calcination, mais l'auteur n'admet son existence que sur des preuves qualitatives. Le métaphosphate de soude lui-même, chauffé dans le sulfure de carbone, n'est pas modifié; le métaphosphate potassique, calciné très-fortement, paraît donner un peu de sulfure de phosphore.

L'antimoniate de potasse, chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique, donne du chlorure d'antimoine et du chlorure de potassium. Le chromate de potasse donne du chlore, de l'eau, du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrome cristallisé, qui, chauffé ensuite dans un courant d'acide chlorhydrique sec, devient plus foncé et plus dur.

Préparation du sulfocyanure de potassium, par M. J. BABCOCK (1).

L'auteur, au lieu du procédé ordinaire, qui consiste à fondre au rouge naissant 46 parties de prussiate jaune de potasse bien desséché, avec 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre, et à traiter ensuite la masse par l'alcool, préfère préparer d'abord le cyanure de potassium ou employer un cyanure de potassium commercial de bonne qualité.

On prend 2 parties de cyanure de potassium et 1 partie de soufre, réduits en petits fragments; on mélange bien et on fond le tout dans

(1) *Chemical News*, sept. 1866, n° 353, p. 100.

un vase en fer, jusqu'à ce que tout le cyanure soit entré en fusion et se soit entièrement mélangé avec le soufre fondu.

On laisse alors refroidir à 90° C. environ et on jette la masse encore chaude dans 3 fois son poids d'eau. Elle s'y dissout très-rapidement. On laisse déposer les impuretés et l'on a en dissolution une forte proportion de sulfocyanure de potassium, rendu impur par la présence du sulfure, hyposulfite, cyanate, carbonate, etc.

On se débarrasse de ces impuretés en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu, et en remuant vivement, jusqu'à ce que la liqueur manifeste une légère réaction acide. Le sulfocyanure n'est pas altéré, tandis que les autres sels le sont avec dégagement d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique, etc., précipitation du soufre et formation du sulfate de potasse. On évapore la liqueur au tiers de son volume et l'on y ajoute après le refroidissement son volume d'alcool à 90°. Presque tout le sulfate de potasse se dépose. On n'a plus qu'à décanter ou filtrer la liqueur et à l'évaporer à siccité pour obtenir le sulfocyanure suffisamment pur. Une seconde cristallisation dans l'alcool le fournit chimiquement pur.

Sur une combinaison de ferrocyanure de potassium avec les nitrates de potasse et de soude, par **M. A. MARTIUS** (1).

Cette combinaison a été obtenue dans la fabrique de M. R. Dale à Warrington, dans laquelle on emploie pour la fabrication du salpêtre des résidus de fabrication du cyanure jaune; on peut aussi l'obtenir à volonté en ajoutant une solution de cyanure jaune à une solution bouillante d'un mélange d'azotates de potasse et de soude, séparant le salpêtre qui se dépose d'abord, puis concentrant les eaux-mères.

Cette combinaison, qui a pour composition :

$$K^4Fe^2(Az\cancel{C})^6 + 2NaAz\cancel{O}^3 + 2KAz\cancel{O}^3 = \overset{\prime\prime}{\cancel{F}}e\left\{\begin{matrix}K^2\\Na^2\end{matrix}\right\}(Az\cancel{C})^6 + 4KAz\cancel{O}^3,$$

forme de beaux cristaux appartenant au système hexagonal. Ils sont d'un jaune clair, durs et cassants; leur poudre est blanche; exposés longtemps à l'air, leur surface devient verdâtre; ils sont phosphorescents et produisent dans l'obscurité des lueurs d'un bleu verdâtre.

Ce sel est soluble dans l'eau et on peut le faire cristalliser de nouveau sans décomposition; chauffé doucement, il décrépite; chauffé brusquement, il détone comme de la poudre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 502 (1866), n° 8.

Sur le séléniure d'étain, par M. R. SCHNEIDER (1).

Le protoséléniure d'étain brut, obtenu par la calcination d'un mélange de 3 parties d'étain et de 2 parties de sélénium, se dissout en partie dans le protochlorure d'étain fondu, d'où il se dépose par le refroidissement à l'état cristallisé. Pour isoler les cristaux, on lave la masse avec de l'acide chlorhydrique faible qui ne dissout que l'étain. Lorsqu'on introduit du sélénium dans du protochlorure d'étain fondu, il se forme également du séléniure d'étain SnSe, en même temps que du bichlorure d'étain; c'est aussi ce qui a lieu pour le soufre, qui donne ainsi du protosulfure SnS, et non du bisulfure SnS^2.

Le protoséléniure d'étain cristallisé forme de petites lamelles prismatiques brillantes, d'un gris d'acier. Sa densité à 13° est égale à 5,24. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque que très-difficilement. L'acide azotique bouillant le colore momentanément en rouge, en mettant du sélénium en liberté, et donne de l'acide stannique incolore, ayant conservé la forme du séléniure d'étain. L'eau régale l'attaque; l'ammoniaque, la soude moyennement concentrée, ne l'attaquent pas. Il se dissout facilement dans le soufre et dans les séléniures alcalins en fusion. Il se grille très-difficilement. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il n'est pas décomposé. L'iode sec ou en dissolution dans le sulfure de carbone, transforme le protoséléniure d'étain en iodure d'étain rouge SnI^4 et en biséléniure d'étain $SnSe^2$. Le brome agit de même.

Pour préparer le biséléniure d'étain, on broie 5 parties d'iode avec 8 à 10 parties de periodure d'étain et 4 parties de protoséléniure d'étain, puis on ajoute du sulfure de carbone avec lequel on lave le produit et dans lequel le biséléniure est insoluble, tandis que le periodure d'étain s'y dissout très-bien.

Le biséléniure d'étain est une poudre d'un brun rouge, à cristallisation confuse; densité 4,85. L'eau, les acides étendus et même l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaquent pas. Chauffé avec de l'acide azotique, il donne de l'acide sélénieux, qui se dissout, et de l'acide stannique. L'eau régale le dissout complétement. L'acide sulfurique concentré le dissout en partie à chaud, en donnant une solution d'un vert olive qui, étendue d'eau, abandonne du sélénium, tandis que la solution retient du sulfate stannique. La potasse et la soude le dissolvent déjà à froid, avec une coloration rouge; la solution, additionnée

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVII, p. 624.

d'acide chlorhydrique, donne un précipité de séléniure d'étain rouge. L'iode et le brome le décomposent suivant l'équation :

$$SnSe^2 + I^4 = SnI^4 + Se^2.$$

Sur les composés fluorés de l'urane, par M. CARRINGTON BOLTON (1).

Fluorure d'urane, $\cancel{U}Fl^2$ ($\cancel{U} = 120$). — L'acide fluorhydrique aqueux agit sur l'oxyde vert d'urane, avec élévation de température ; il se produit une solution jaune et une poudre verte insoluble traversant très-facilement les filtres, presque inattaquable par les acides étendus, et que l'acide azotique concentré dissout à peine ; la soude bouillante la décompose en donnant du fluorure de sodium et du sous-oxyde noir d'urane. Calcinée au contact de l'air, elle perd du fluor et laisse un résidu d'oxyde d'urane vert ; elle est anhydre, mais, en même temps, hygrométrique. On produit plus facilement ce fluorure en faisant bouillir avec du chlorure stanneux la solution jaune ci-dessus, et qui renferme de l'oxyfluorure d'urane, tant qu'il se produit un précipité vert et en ayant soin, pendant cette réduction, d'ajouter de temps à autre de l'acide fluorhydrique ; au lieu de cette solution d'oxyfluorure d'urane, on peut employer une solution fluorhydrique d'oxyde ou de carbonate d'urane ammoniacal ; dans ces derniers cas, le précipité est facile à recueillir et à laver. Le sous-oxyde d'urane est difficilement dissous par l'acide fluorhydrique, mais l'hydrate uraneux se transforme facilement en fluorure. L'acide fluorhydrique donne dans la solution de chlorure d'urane $\cancel{U}Cl^2$ un précipité vert volumineux.

Le fluorure d'urane, chauffé dans un courant d'hydrogène, perd de l'acide fluorhydrique et laisse une masse rougeâtre insoluble dans l'eau, attaquable seulement par l'acide azotique concentré et qui est probablement un sous-fluorure.

Oxyfluorure d'urane, $(\cancel{U}O)Fl$. — La solution jaune qui se forme lorsque l'on traite l'oxyde vert d'urane par l'acide fluorhydrique est incristallisable ; par l'évaporation elle laisse une masse presque blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui retient de l'eau à 100° ; chauffée à l'air, elle perd du fluor et laisse de l'oxyde vert. Ce sel n'a pas été analysé.

Uranoxyfluorure de potassium, $2(\cancel{U}O)Fl,3KFl$. — Le fluorure de potassium, ajouté en excès, produit dans l'azotate d'urane un précipité

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 363.

jaune citron, dense et cristallin qu'on peut purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. Le même sel se forme en dissolvant l'uranate potassique dans l'acide fluorhydrique additionné de fluorure de potassium. Il se dépose de sa solution bouillante en croûtes cristallines, et, par l'évaporation lente, il se dépose en cristaux mâclés appartenant au système tétragonal. Il est anhydre, fusible en se décomposant en partie et en donnant un liquide rouge qui, par le refroidissement, se concrète de nouveau en une masse cristalline jaune. Calciné à l'air, il laisse un résidu d'uranate potassique rouge à chaud, jaune-rougeâtre à froid. L'eau bouillante ne le décompose pas, et sa solution n'attaque pas le verre, même à l'ébullition.

Fondu avec du carbonate de soude, ce sel donne du fluorure de sodium et de l'uranate de soude. L'ammoniaque donne dans sa solution aqueuse un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque; les carbonates alcalins ne le décomposent pas, même à l'ébullition. Le chlorure de baryum donne dans sa solution, même étendue, un précipité cristallin volumineux. Le chlorure calcique y donne un précipité blanc transparent; l'acétate de plomb, un précipité d'un jaune orangé soluble dans les acides étendus. Sa solution n'est pas précipitée par les sels d'argent, de mercure, de cuivre, de platine et de zinc; l'acide oxalique et l'acide formique agissent sur elle à la lumière en y produisant un précipité vert. Calciné dans un courant d'hydrogène, ce sel laisse un résidu formé de fluorure d'urane, de sous-oxyde d'urane et de fluorure de potassium.

Uranoxyfluorure de sodium, $2(\overline{UO})Fl,NaFl + 4H^2O$. — Ce sel est plus difficile à obtenir que le précédent; par l'évaporation d'un mélange de fluorure de sodium et d'azotate d'urane, on obtient quelquefois de beaux prismes rhomboïdaux droits qui ont la composition ci-dessus; ils se produisent aussi, mais pas constamment, en faisant évaporer, au-dessus de l'acide sulfurique, une solution d'uranate de soude dans l'acide fluorhydrique; lorsqu'on essaye de faire cristalliser de nouveau ce sel, le fluorure de sodium cristallise isolément. Ces cristaux sont efflorescents; calcinés, ils donnent de l'uranate de soude.

Combinaison ammonique, $2(\overline{UO})Fl + AzH^4,Fl + xH^2O$. — Ce sel, qu'on obtient comme le sel potassique, forme des cristaux mal définis, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide fluorhydrique, insolubles dans l'alcool; calciné, il laisse un résidu de sous-oxyde d'urane; ce sel n'a pas été analysé.

Combinaison barytique, $2(\overline{UO})Fl,3BaFl^2 + 2H^2O$. — Précipité jaune

citron cristallin, obtenu par double décomposition, insoluble dans l'eau froide, soluble dans les acides étendus.

Uranofluorure de potassium, $2\text{U}Fl^2 + KFl$. — C'est le composé qui se forme par l'action de l'acide formique sur l'uranoxyfluorure de potassium sous l'influence de la lumière : c'est une poudre verte ressemblant au fluorure d'urane; il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ; l'acide sulfurique le dissout facilement en dégageant de l'acide fluorhydrique. Calciné à l'air, il fond et dégage de l'acide fluorhydrique, et laisse un résidu d'uranate potassique; calciné à l'abri de l'air, il donne un résidu de sous-oxyde d'urane et de fluorure de potassium.

La soude caustique en sépare du sous-oxyde noir d'urane. Calciné dans un courant d'hydrogène, il se comporte comme le fluorure d'urane.

L'acide oxalique agit à peu près comme l'acide formique sur l'uranoxyfluorure de potassium ; seulement il se forme des produits secondaires : à un certain moment de la réaction, il se produit un précipité d'un brun rouge, identique avec l'hydrate uraneux obtenu par Ebelmen en exposant à la lumière l'oxalate d'urane. Ce composé, étant assez soluble dans les acides étendus, se sépare aisément de l'uranofluorure de potassium.

Uranofluorure de sodium, $2\text{U}Fl^2 + NaFl$ (?). — S'obtient comme le composé potassique et possède à peu près les mêmes propriétés, seulement il paraît être un peu soluble dans l'eau. Il ne fond pas par la calcination, mais il se décompose comme le sel potassique et laisse un résidu jaune d'uranate de soude.

Extraction de l'indium des produits du grillage de la blende, par M. BOETTGER (1).

Les produits du grillage de la blende qui se condensent dans les cheminées des usines de Goslar renferment de l'indium; l'auteur a opéré sur 100 kilogrammes de ces produits, qui contiennent environ 0,1 p. % d'oxyde d'indium. Pour extraire ce dernier, on fait bouillir les dépôts pendant une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique dans une grande capsule, et on met la liqueur claire en contact avec des morceaux de zinc pendant six heures à la température ordinaire : il se dépose ainsi une poudre métallique noire qu'on lave à l'eau, et qui renferme du cuivre, de l'arsenic, du cadmium, du thallium et de l'indium;

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVIII, p. 26 (1866), n° 9.

en la faisant bouillir avec une solution concentrée d'acide oxalique, on obtient en dissolution le cadmium, le thallium et l'indium; on précipite ce dernier par l'ammoniaque et on fait bouillir le précipité avec de l'ammoniaque, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de thallium.

L'oxyde d'indium est alors presque pur, et ne renferme plus que des traces de fer dont on le débarrasse par la méthode indiquée par M. A. Winckler (1).

Action de l'acide sulfureux sur l'hydrate platinique, par M. C. BIRNBAUM (2).

L'hydrate platinique en suspension dans l'eau, traité par un courant d'acide sulfureux, se dissout avec une coloration d'un brun foncé, mais peu à peu la liqueur perd sa couleur et finit par donner du sulfate platineux qui, par l'évaporation, se présente sous la forme d'une masse sirupeuse brune. Si l'on fait passer le courant d'acide sulfureux dans du sulfite potassique tenant de l'hydrate de platine en suspension, il y a encore réduction : l'acide sulfurique formé se porte sur la potasse, et il se forme du sulfite platineux qui se combine avec un excès de sulfite de potasse pour donner un sel double, soluble dans l'eau, cristallisant en aiguilles incolores, groupées en étoiles, et ayant pour composition :

$$3KSO^3,PtSO^3 + 2HO,$$

correspondant à la formule d'un sel sodique obtenu par MM. Litton et Schnedermann; mais ce sel de soude est très-peu soluble et peut s'obtenir par double décomposition avec le sel potassique, qui devient ainsi un réactif assez sensible des sels de soude. Le précipité ainsi obtenu contient 7HO.

On obtient un sulfite double platinoso-ammonique, comme le sel potassique, en petites aiguilles, en remplaçant le sulfite de potasse par le sulfite ammonique; il renferme $3AzH^4SO^3,PtSO^3 + 3HO$; sa solution ne précipite pas les sels de soude.

En traitant ces sulfites doubles par une petite quantité d'acide chlorhydrique, on obtient une autre série de sels, parmi lesquels le sel sodique $NaSO^3PtSO^3 + HO$ a déjà été décrit par MM. Litton et Schnedermann; M. Liebig a obtenu le sel ammoniacal correspondant en ajoutant de l'ammoniaque et de l'alcool au chlorure platinique dé-

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 282 (1866).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 235.

coloré par l'acide sulfureux; c'est un sel soluble dans l'eau et se séparant en flocons blancs formés d'aiguilles microscopiques.

La liqueur brune que l'on obtient avec l'acide sulfureux et l'hydrate platinique en suspension dans l'eau ne contient pas d'acide sulfurique, et renferme donc de l'acide sulfureux uni à de l'oxyde platinique; mais cette combinaison est très-instable; on peut pourtant l'obtenir à l'état de sel double en ajoutant à sa dissolution un mélange légèrement alcalin de sulfite et de carbonate potassiques: il se forme un précipité cristallin brun $KSO^3,PtSO^4 + HO$; ce sel est un peu soluble dans l'eau et sa solution se décolore peu à peu par suite de la formation de sulfite platoso-potassique. On obtient de même un sel sodique,

$$2NaSO^3,PtSO^4 + 2HO$$

à l'état de précipité brun clair; ce sel est peu soluble dans l'eau et se transforme facilement en sulfite platineux double. Le sel ammoniacal correspondant est soluble, aussi ne se précipite-t-il pas comme le sel potassique; sa solution se décolore très-rapidement. Tous ces sulfites platiniques doubles sont décomposés par l'acide chlorhydrique en chlorure platinique dont une partie est réduite à l'état de protochlorure.

Le chlorure de baryum précipite les sulfites platineux et platiniques doubles; les précipités renferment tout le platine et sont solubles dans l'acide chlorhydrique. Traités par l'acide hydrofluosilicique, les mêmes sulfites perdent leur alcali, et la liqueur filtrée donne, par évaporation, pour le sulfite platoso-sodique, par exemple, une masse gommeuse d'un jaune verdâtre renfermant 2 molécules d'acide sulfureux pour 1 de platine, et répondant sans doute à la formule $HSO^3,PtSO^3$, ou peut-être à celle de Dœbereiner : $PtO^2,2SO^2$.

L'action de l'acide sulfureux sur l'hydrate de platine permet de séparer le platine de l'iridium; à cet effet, ces deux métaux, amenés à l'état d'oxyde, sont mis en suspension dans l'eau et traités par SO^2; la majeure partie de l'iridium reste insoluble, tandis que tout le platine se dissout; pour séparer le reste de l'iridium, il suffit de faire bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus d'acide sulfureux libre; ici encore tout le platine reste dissous.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la présence de l'acide ilménique dans la colombite du Groenland par **M. R. HERMANN** (1).

La densité 5,40, relativement faible, de la colombite du Groenland, a fait supposer à l'auteur que ce minéral, examiné par M. Oesten, contient, outre l'acide niobique, de l'acide ilménique, corps dont il admet encore l'existence. Voici, d'après l'auteur, la composition de ce minéral :

		Oxygène.
Acide niobique	52,76	14,54
Acide ilménique	25,64	
Oxyde ferreux	16,41	
Oxyde manganeux	4,50	4,88
Magnésie	0,60	
	99,00	

Ces nombres conduisent à la formule générale :

$$RO(Nb^2O^3,Il^2O^3)\ (2).$$

Sur un nouveau minéral, l'aspérolite, par **M. R. HERMANN** (3).

Ce minéral, nommé *aspérolite*, à cause de sa fragilité, provient de Tagilsk ; il appartient au groupe des silicates de cuivre et a pour composition $CuO,SiO^2 + 3HO$,

Silice	31,94
Oxyde de cuivre	40,81
Eau	27,25
	100,00

M. Nordenskiöld a examiné un autre silicate de cuivre, de même provenance, renfermant 4HO et qui n'a point encore reçu de nom ; Il existerait donc quatre silicates simples de cuivre différant par leur teneur en eau ; ce sont :

La dioptatse	$CuO,SiO^2 + HO$
Le chrysocale	$CuO,SiO^2 + 2HO$
L'aspérolite	$CuO,SiO^2 + 3HO$
Et le silicate	$CuO,SiO^2 + 4HO$.

L'aspérolite est en rognons de la grosseur du poing, amorphe, bleu verdâtre ; sa cassure est conchoïde et brillante, transparente sur les

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 350 (1866), n° 6.

(2) D'après M. Marignac (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 119), la colombite du Groenland ne renferme que de l'acide niobique. Sa formule est Nb^2O^5,FeO. (*Rédact.*)

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 352 (1866), n° 6.

Analyse totale.

Silice	38,10
Alumine	3,00
Magnésie	25,64
Oxyde ferreux	17,21
Oxyde de manganèse	traces.
Potasse et soude	3,13
Chaux	1,09
Fer	4,94
Nickel	0,72
Pyrite	2,99
Fer chromé	2,18
	99,00

Sur la Gieseckite considérée comme une épigénie de l'éléolithe,
par **M. F. PISANI** (1).

L'éléolithe brune de Bréwig se trouve, sur certains échantillons, mélangée à une substance d'un rouge brique, à laquelle elle passe par degrés.

On voit sur le même morceau de l'éléolithe normale, translucide, donnant 1,3 p. % d'eau par calcination et soluble entièrement dans les acides étendus; à côté se trouvent quelques points rouges qui sont le commencement de l'altération, et plus loin, la matière devient d'un rouge brique uniforme. Cette matière rouge donne déjà 5,9 p. % d'eau et ne se dissout qu'en partie dans l'acide azotique étendu, en laissant un résidu rouge abondant; au spectroscope on voit, outre la potasse et la soude, un peu de lithine. On a traité la masse rouge par l'acide acétique étendu, et, après avoir lavé le résidu, on l'a séché à 100° pour l'analyser. Ce résidu est de 47,85 p. %. Il a donné :

$\dddot{Si}$ 46,95; $\dddot{Al}$ 34,65; $\dddot{Fe}$ 1,86; $\dot{Ca}$ 0,68; $\dot{K}$ 8,71; ($\dot{Na}$,$\dot{Li}$ 0,71); $\dot{Mg}$ 0,58; $\dot{H}$ 5,58. Somme, 99,72.

Ces nombres s'accordent fort bien avec ceux de l'analyse de Gieseckite et montrent d'une manière évidente la transformation de l'éléolithe en cette substance.

La solution dans l'acide azotique contient :

$\dddot{Si}$ 23,99; $\dddot{Al}$ 16,23; $\dot{Ca}$ 0,98; $\dot{Mg}$ 0,35; $\dot{Na}$ 7,90; $\dot{K}$ 1,01; $\dot{H}$ 3,47,

ce qui montre que ce silicate dissous présente, sauf un peu d'eau en plus, la composition de l'éléolithe restante, déduction faite de la partie insoluble.

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 1334 (1866).

Sur les phosphates de chaux de l'Estramadure,
par **M. R. DE LUNA** (1).

Il existe près de Mérida, sur la ligne du chemin de fer, des gisements considérables de phosphate de chaux. Ils contiennent environ 60 p. $^0/_0$ de phosphate tribasique.

L'auteur a rencontré également des échantillons de cristaux d'apatite de Jumilla qui pourraient servir de matière première pour l'extraction du cérium, du lanthane et du didyme, car ils ne contiennent pas moins de 1,75 p. $^0/_0$ de ces métaux.

Sur un spinelle noir de la Haute-Loire, par M. F. PISANI (2).

Ce minéral est une des parties constituantes de la lherzolithe d'Auvergne, dans laquelle il est empâté en cristaux octaédriques dont les arêtes sont arrondies et les faces caverneuses corrodées comme si elles avaient éprouvé un commencement de fusion. Quelquefois il présente la forme d'un octaèdre pyramidé complet à faces arrondies comme le diamant. Ces cristaux ont, en général, 5 à 10 millimètres de diamètre. Ils rayent le quarz; quelquefois ils présentent une teinte d'un brun rouge; leur densité est 3,870. Ils ont donné à l'analyse :

		Oxygène.		Rapports.
Alumine	59,06	27,50	30,71	3
Oxyde ferrique	10,72	3,21		
Oxyde ferreux	13,60	3,02	9,90	1
Magnésie	17,20	6,88		
	100,58			

Ces résultats conduisent à la formule

$$(\dot{M}g\dot{F}e)(\dot{A}l\,\dot{F}e).$$

Cette composition est celle d'un pléonaste.

Sur les boues médicinales d'Ischia, par M. PHIPSON (3).

Il y en avait deux échantillons :

BOUE DU GURGITELLO	BOUE DE L'ARITA
D'un gris verdâtre, pas d'odeur, sableuse. Dépose du soufre sur une	Noire, odeur d'algues putréfiées et d'hydrogène sulfuré. Donne PbS

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 220 (1866).
(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 49 (1866).
(3) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 59 (1865).

plaque d'argent en 24 heures.		sur un papier imbibé d'acétate de plomb lorsqu'on chauffe.	
Eau	30,0	Eau	42,85
Matière organique	4,0	Matière organique	4,05
		Sulfure de fer noir	1,36
Oxyde de fer	1,4	Oxyde de fer	2,00
Carbonate de chaux	1,2	Carbonate de chaux	2,60
Brome et iode	point	Brome et iode	point
Soufre	traces	Soufre	quant. not.
Sable volcanique	63,4	Sable volcanique	49,14
	100,0		100,00

Les personnes atteintes de rhumatisme plongent les parties malades dans ces boues; leur action thérapeutique réside sans doute dans la friction produite sur la peau par les grains de sable et dans la petite quantité de soufre qu'elles contiennent à l'état d'acide sulfhydrique et de sulfure noir.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Détermination de la soude dans les essais de potasse, par M. GRAEGER (1).

Les potasses du commerce renferment généralement de la soude; pour pouvoir en déterminer la proportion par des essais volumétriques, il faut connaître la quantité de carbonates alcalins purs renfermée dans la prise d'essai. A cet effet, l'auteur dissout 6gr,911 de la potasse à essayer dans 100 cent. cubes d'eau; il pèse la portion insoluble et détermine dans une partie de la dissolution la quantité de chlore (chlorure de potassium), et dans une autre la quantité d'acide sulfurique (sulfate de potasse), déterminations qui peuvent se faire par des liqueurs titrées. Le titrage des alcalis se fait sur 10 cent. cubes de dissolution au moyen d'acide azotique normal, et, d'après la quantité d'acide ajoutée, on peut calculer le rapport de la soude à la potasse, puisque la quantité totale de carbonates alcalins est connue en retranchant du poids de la prise d'essai les poids de la matière insoluble, du chlorure et du sulfate de potasse.

Pour faciliter l'emploi de cette méthode, l'auteur a dressé d'avance un tableau indiquant la quantité de carbonate de potasse et de car-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 496 (1866), n° 8.

bonate de soude correspondant à la quantité d'acide azotique normal nécessaire à la saturation :

KO,CO^2 gram.		NaO,CO^2		AzO^5 c. cubes.	KO,CO^2 gram.		NaO,CO^2		AzO^5 c. cubes.
1,00	+	0,00	exige	14,47	0,45	+	0,55	exige	16,89
0,95	+	0,05	—	14,69	0,40	+	0,60	—	17,11
0,90	+	0,10	—	14,92	0,35	+	0,65	—	17,33
0,85	+	0,15	—	15,14	0.30	+	0,70	—	17,55
0,80	+	0,20	—	15,35	0,25	+	0,75	—	17,76
0,75	+	0,25	—	15,57	0,20	+	0,80	—	17,97
0,70	+	0,30	—	15,79	0,15	+	0,85	—	18,19
0,65	+	0,35	—	16,01	0,10	+	0,90	—	18,40
0,60	+	0,40	—	16,23	0,05	+	0,95	—	18,62
0,55	+	0,45	—	16,45	0,00	+	1,00	—	18,84
0,50	+	0,50	—	16,67					

Si, par exemple, on a trouvé que la prise d'essai renferme $5^{gr},1134$ de carbonates alcalins purs et qu'il ait fallu 79 cent. cubes d'acide azotique normal, la proportion

$$5^{gr},1134 : 1^{gr},0 :: 79^{c.c.} : x$$

donnera la quantité d'acide normal ($x = 15^{c.c.},45$) qu'aurait exigé 1 gr. et permettra de recourir à la table ci-dessus, où l'on trouve pour $15^{c.c.},45$ d'acide normal, $0^{gr},22$ de carbonate de soude et $0^{gr},78$ de carbonate de potasse, soit 78 p. %.

La table de l'auteur est calculée de centième en centième, tandis que celle que nous reproduisons ne l'est que de 5 en 5 centièmes; mais il est facile par un petit calcul de suppléer à cette lacune.

Sur les différentes espèces de tannin et leur dosage quantitatif, par M. R. WAGNER (1).

M. R. Wagner divise les tannins en deux classes :

a) Le *tannin pathologique* (tannin ordinaire), qui n'a encore été rencontré que dans les tissus pathologiques des végétaux appartenant aux espèces de *quercus* (noix de galles) et *rhus* (galles de Chine), à la suite de piqûres d'insectes. C'est une erreur de croire que ce tannin se rencontre également dans l'écorce de chêne et dans le thé.

Ce qui caractérise le tannin pathologique c'est : 1° qu'il se dédouble sous l'influence des acides faibles, par la fermentation ou par la décomposition spontanée, en acide gallique et en un corps sucré qui est probablement du glucose. Ce dernier peut fournir ultérieurement de l'al-

(1) Fresenius, *Zeitschr. für analyt. Chemie*, septième année.

cool, de l'acide carbonique, des acides lactique, propionique, butyrique, humique. Les proportions relatives d'acide gallique et de sucre qui prennent naissance n'ont pas encore été établies d'une manière certaine. 2° Il est, parmi les tannins, le seul qui puisse fournir de l'acide pyrogallique $C^6H^6O^3$. 3° Il précipite complétement la gélatine de sa dissolution, mais il n'est pas propre à la conversion du *corium* ou de la peau en cuir industriel et résistant à la putréfaction.

b) Le *tannin* qu'on peut appeler *physiologique* est celui qui sert au tannage des peaux, et qui se rencontre dans les écorces de chêne, de hêtre, de pin, de saule, dans le bablah, le valonia, le dividivi, le sumac, etc.

Il est caractérisé, 1° par la propriété de ne pas être dédoublé sous l'influence de la fermentation et des acides (circonstance importante pour le tannage) en acide gallique; 2° il ne forme pas par la distillation sèche de l'acide pyrogallique, mais bien de l'acide oxyphénique ou pyrocatéchine $C^6H^6O^2$; et 3° il peut servir à la préparation d'un véritable cuir, et produit avec la gélatine un précipité presque imputrescible.

Les caractères communs aux deux espèces de tannins sont : la saveur astringente, la formation d'une combinaison insoluble avec la gélatine, la coloration formée en présence des oxydes supérieurs du fer et du vanadium, l'absorption facile de l'oxygène aux dépens des combinaisons oxygénées facilement décomposables, telles que les oxydes d'argent et d'or, les acides chromique, hypermanganique, etc.; la conversion rapide, également par oxydation sous l'influence des alcalis, en produits noirs et humiques.

Pour déterminer l'équivalent du tannin physiologique, M. R. Wagner a analysé le quercitannate de cinchonine. A cet effet, une décoction filtrée d'écorce de chêne a été précipitée par une solution aqueuse de sulfate de cinchonine neutre; le précipité lavé a été ensuite mis en ébullition avec une solution d'acétate de plomb, et transformé en quercitannate de plomb. Ce dernier, délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, dont l'excès est ensuite chassé par la chaleur, fournit, après filtration, une solution d'acide quercitannique pur, qui a été de nouveau précipité par la solution de cinchonine.

Le précipité du quercitannate de cinchonine, lavé, séché et pesé, a été analysé en déterminant directement la cinchonine à l'état de sulfate de cinchonine neutre, séché à 120°.

1gr,554 de quercitannate de cinchonine desséché à 120°, contenaient 0gr,430 de cinchonine.

L'équivalent de la cinchonine $C^{20}H^{24}Az^2O$ étant 308, il s'ensuit que

l'équivalent de l'acide quercitannique est 843. Pour précipiter 1 gramme de ce tannin, il faut donc 0gr,3715 de cinchonine, et l'on obtient le quercitannate de cinchonine, correspondant à la formule :

$$2(C^{14}H^{16}O^{8}) + C^{20}H^{24}Az^{2}O.$$

Le sulfate de cinchonine neutre, ayant pour formule :

$$SO^{3},H^{2}O + 2(C^{20}H^{24}Az^{2}O) + 2H^{2}O$$

renferme 82,133 % de cinchonine; 0gr,3715 de cinchonine correspondent donc à 0gr,4523 de sulfate de cinchonine neutre. Ces données numériques servent de base à la nouvelle méthode de dosage du tannin dans les matières astringentes, que conseille M. Wagner, après avoir passé en revue d'une manière critique, les nombreux procédés proposés avant lui.

Cette méthode repose sur la propriété du tannin (déjà indiquée par M. O. Henry, en vue de la détermination des alcaloïdes), de former avec les alcaloïdes des combinaisons très-peu solubles dans l'eau. A cause de cette faible solubilité, il convient de ne pas opérer avec des liqueurs trop étendues. Il ne faut pas non plus perdre de vue que les alcaloïdes peuvent précipiter, outre le tannin, plusieurs matières colorantes, surtout des matières colorantes jaunes se comportant comme des acides. (L'acide rubérytrique de la garance n'est cependant pas précipité par les alcaloïdes.) Par cette raison, on obtient des résultats trop forts en appliquant la méthode au bois jaune, au pastel, etc.; mais pour les écorces tannantes, le sumac et les matières semblables, cette méthode est parfaitement appliquable et donne des résultats satisfaisants.

L'alcaloïde choisi par M. Wagner est le sulfate de cinchonine, qu'il est facile d'obtenir pur par cristallisation, et dont le prix n'est pas trop élevé. L'alcaloïde peut d'ailleurs être récupéré.

M. Wagner part de la supposition que les tannins du sumac et des substances tannantes se comportent comme le tannin de l'écorce de chêne, et forment avec la cinchonine la combinaison :

$$2(C^{14}H^{16}O^{8}) + C^{20}H^{24}Az^{2}O.$$

Il essaye d'abord de précipiter le tannin par un léger excès de cinchonine et de déterminer ensuite cet excès dans la liqueur filtrée par la méthode iodométrique, proposée par lui-même en 1862. Mais il obtient des résultats plus satisfaisants, en même temps que l'analyse devint plus aisée, en lui donnant le caractère colorimétrique, par l'introduction d'une petite quantité d'acétate de rosaniline (rouge d'ani-

line, servant d'indice pour la fin de la réaction) dans la solution de sulfate de cinchonine, et ajoutant cette dernière dissolution graduellement jusqu'à précipitation complète du tannin.

Le tannin précipitant parfaitement la rosaniline (1), les sels neutres de rosaniline pourraient parfaitement servir au titrage du tannin, si l'on était toujours certain de leur composition et de leur pureté, et si, sous ce nom, on ne rencontrait des mélanges de combinaisons homologues phényliques et toluyliques, à poids atomiques très-variables.

Mais, associé à la cinchonine, le rouge d'aniline est un excellent moyen de précipitation du tannin, puisque la fin de la réaction est manifestée par la coloration en rouge de la liqueur qui surnage le précipité.

La liqueur titrée dont se sert M. Wagner est préparée en dissolvant dans un litre d'eau $4^{gr},523$ de sulfate de cinchonine et colorant en rouge par l'addition de $0^{gr},08$ à $0^{gr},10$ d'acétate de rosaniline. 1 centimètre cube de cette solution correspond à $0^{gr},01$ de tannin, ou à 1 % si l'on opère sur 1 gramme de substance tannante.

Il est avantageux d'ajouter à la solution environ $0^{gr},50$ d'acide sulfurique, la présence de cet acide favorisant le dépôt et augmentant l'insolubilité du précipité de tannate de cinchonine.

Dans toutes les déterminations faites d'après cette méthode, on opère comme il suit : on épuise 10 grammes de substance tannante par l'ébullition avec l'eau distillée, on filtre, et l'on s'arrange de manière à obtenir $500^{c.c.}$ de décoction. On en prend $50^{c.c.}$ (correspondant à 1^{gr} de substance), et l'on précipite par la solution titrée de sulfate de cinchonine rouge, jusqu'à ce que la liqueur, surnageant le précipité floconneux, ne se montre plus louche, mais assez claire, et présente une légère teinte rosée. L'expérience permet bientôt de reconnaître, d'après l'aspect du précipité et la facilité avec laquelle il se dépose, si l'on approche de la fin de l'essai, parce qu'à cette époque le précipité s'agglomère de plus en plus, et la liqueur apparaît plus limpide.

Si l'on veut retrouver la cinchonine précipitée dans ces analyses, on n'a qu'à rassembler les précipités, les laver et les faire bouillir avec un excès d'acétate de plomb, jusqu'à ce que leur couleur rouge ait viré au brun et que toute la cinchonine soit entrée en dissolution. On filtre, on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfurique ; on filtre de nouveau et l'on évapore finalement la liqueur (en ajoutant au

(1) *Voyez* E. Kopp : Tannates de rosaniline.

besoin encore un peu d'acide sulfurique), pour faire cristalliser le sulfate de cinchonine.

M. Wagner a obtenu, d'après sa méthode d'analyse, les résultats suivants pour la richesse en tannin de différentes substances :

Écorce de jeunes chênes	10,80	p. %	tannin,
Écorce de chêne ordinaire	6,25	—	—
— de pin	7,33	—	—
— de hêtre	2,00	—	—
Sumac (1re qualité)	16,50	—	—
— (2e qualité)	13,00	—	—
Valonia (1re qualité)	26,75	—	—
— (2e qualité	19,00	—	—
Dividivi	12,00	—	—
Bablah	14,50	—	—
Graines de raisin privées d'huile	6,50	—	—
Houblon (récolte de 1865)	4,25	—	—

E. Kopp.

Dosage du tannin, par **M. SCHULZEFF** (1).

L'auteur a observé que l'addition du sel ammoniac favorise singulièrement la précipitation du tannin par la gélatine, et il a fondé sur ce fait un procédé de dosage volumétrique de l'acide tannique. Il prépare une solution titrée de tannin et la sature de sel ammoniac; il prépare de même une solution de gélatine, et commence par déterminer le nombre de centimètres cubes de cette dernière solution nécessaire pour précipiter une quantité déterminée de la première. Cela fait, il épuise par l'eau bouillante la matière à analyser, et y ajoute la solution titrée de gélatine. Le précipité se dépose plus facilement encore, quand on a soin de mettre dans le vase où l'on opère une petite quantité de verre pilé ou de sable quartzeux.

Solubilité de la parraffine, par **M. A. VOGEL** (2).

La paraffine dont on a déterminé la solubilité fondait à 48° c., et se solidifiait de nouveau à 45°.

La benzine (d'une densité de 0,887) dissout

à 46°	centig.	7,7	fois son poids de	paraffine.
43°	—	5,0	—	—
39°	—	4,0	—	—
23°	—	0,7	—	—
20°	—	0,3	—	—

(1) *Landwirtschafliche Annalen des Mecklemburgischen patr iotiscken Vereins* (1866), n° 36, et Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXII, p. 155.

(2) *Americ. Drug. circ.*

Une partie de chloroforme à 23° dissout 0,22, et à 20° 0,16 part de paraffine. Le sulfure de carbone dissout à 23° son poids de paraffi

A 23°, une partie de benzine ne dissout que 0,22, et une partie sulfure de carbone ne dissout que 0,3 d'acide stéarique.

Un mélange fondu d'acide stéarique et de paraffine ne se sépare pas ces dissolutions en une masse homogène, mais en deux couches, de l'une, celle d'acide stéarique, présente des cristaux distincts. On pou rait se servir de cette particularité pour reconnaître la présence l'acide stéarique dans la paraffine.

Dosage de la résine dans les savons, par M. J. SUTHERLAND (1).

L'auteur propose l'acide azotique comme moyen de séparation de acides gras proprement dits de la résine. Les acides gras ne sont qu faiblement attaqués par l'acide azotique bouillant, tandis que la résine l'est rapidement en donnant naissance à un acide soluble dans l'eau, qui est l'acide térébique $C^7H^{10}O^4$.

On décompose le savon par l'acide hydrochlorique concentré et bouillant; on étend d'eau et on laisse refroidir. La couche solide formée d'acides gras et de résine est enlevée, refondue à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, puis, après refroidissement et solidification, dessé-chée avec du papier buvard, refondue à une température assez élevée pour chasser les dernières traces d'humidité, enfin pesée.

On traite alors la matière dans une fiole avec de l'acide azotique assez concentré, qu'on ajoute successivement, en chauffant plus ou moins, suivant l'énergie de la réaction, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus sensiblement de vapeurs nitreuses.

On ajoute de l'eau chaude, on laisse refroidir, on enlève la couche solide d'acide gras, qu'on purifie en la faisant refondre encore une fois dans l'acide azotique et en la lavant ensuite à l'eau. On sèche et on pèse. La différence entre les deux pesées indique la proportion de résine contenue dans le savon.

Si l'on veut en déduire les proportions de graisse et de résine employées pour la fabrication de ce savon, il faut se rappeler que 95,5 d'acides gras représentent en moyenne 100 de graisse neutre.

Cette méthode n'est qu'approximative, puisque l'action prolongée de l'acide azotique sur les acides gras donne aussi naissance à des acides solubles dans l'eau.

(1) *Chemical News*, oct. 1866, n° 359, p. 185.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés chlorés de substitution du toluo
par M. H. LIMPRICHT (1).

Toluène chloré (chlorotoluol $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$). — Ce produit, obtenu par MM. Beilstein et Geitner, bout à 164° (corrigé); sa densité à + 14° = 1,080. L'eau à 200°, l'alcool ammoniacal à 100°, l'éthylate de sodium, le sulfure de sodium, le sulfhydrate de sodium en solution alcoolique à 150°, ne l'attaquent pas. Traité par le sodium, il donne du toluène et un hydrocarbure bouillant vers 300°, mais point de benzyle; dirigé en vapeur sur la chaux sodée, il se comporte à peu près de même.

Chlorure de benzyle $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}$. — Bout à 183° (corrigé); densité à 14° = 1,107. Traité par l'eau à 180°, il se décompose suivant les équations :

$$4\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl} + 2\text{H}^2\text{O} = 4\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O} + \underbrace{\text{C}^{14}\text{H}^{14}}_{\text{Anthracène.}} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}$$

et

$$2\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl} + \text{H}^2\text{O} = \underbrace{\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}}_{\text{Ether benzylique.}} + 2\text{HCl}.$$

Le produit $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ est identique avec l'*anthracène* extrait par M. Anderson du goudron de houille.

L'*hydrocarbure* $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$, isomère du benzyle, bout à 282° (corrigé); sa densité à 14° = 1,002.

L'*éther benzylique* $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}$ est identique avec l'éther obtenu par M. Cannizzaro en faisant réagir l'acide borique sur l'alcool benzoïque.

Le chlorure de benzyle dirigé en vapeurs sur la chaux sodée donne le *toluylène* C^7H^6.

Le *chlorobenzol* (2) $\text{C}^7\text{H}^6\text{Cl}^2$ qui se forme facilement par l'action du perchlorure de phosphore sur l'hydrure de benzoïle, se concentre dans les produits de substitution du toluène. Il bout à 207°; sa densité à + 14° = 1,2557. Le sodium le décompose en chlorure de sodium et *toluylène* C^7H^6. Dirigé en vapeur sur la chaux sodée, il donne de la benzine :

$$\text{C}^7\text{H}^6\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^6\text{H}^6 + \text{CO} + 2\text{HCl}.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, 280.

(2) Ce nom, quoique généralement employé, a l'inconvénient d'induire facilement en erreur. Il semble indiquer le *benzol* (benzine *chloré*. (*Rédact.*)

Une solution alcoolique de sulfhydrate de sodium le transforme en une combinaison cristallisée $\cancel{C}^7H^6\cancel{S}$ étudiée par M. Cahours. La séparation du chlorure $\cancel{C}^7H^6Cl^2$ d'autres produits isomériques se formant dans l'action du chlore sur le toluène, est très-difficile, mais son existence est démontrée par les produits obtenus par l'action de l'eau, par celle de l'ammoniaque à 150°, ainsi que par sa transformation en $\cancel{C}^7H^6\cancel{S}$ et en une combinaison acétique cristallisable

$$\cancel{C}^7H^6(\cancel{C}^2H^3\cancel{O})^2\cancel{O}^2.$$

Trichlorure benzoïque $\cancel{C}^7H^5Cl^3$. — Ce produit, que l'on obtient à l'état de pureté par l'action du chlorure de phosphore sur le chlorure de benzoïle, se trouve aussi dans les produits de substitution du toluène; il bout à 224°. La chaux sodée le transforme en benzine :

$$\cancel{C}^7H^5Cl^3 + 2H^2O = \cancel{C}^6H^6 + \cancel{C}\cancel{O}^2 + 3HCl.$$

Chauffé avec de l'alcool, il donne de l'acide benzoïque; par l'action de l'ammoniaque, il donne du benzonitrile, et par l'action de l'aniline, la base cristallisable

$$\cancel{C}^{19}H^{16}Az^2.$$

Trichlorotoluène $\cancel{C}^7H^5Cl^3$. — Longs prismes brillants fusibles à 75-76°, bouillant à 237° (corrigé). Il n'est pas altéré par l'eau à 220°.

Parmi les autres produits de substitution que fournit l'action du chlore sur le toluène se trouve, en outre, une autre combinaison $\cancel{C}^7H^5Cl^3$ bouillant vers 240°.

Tétrachlorure benzoïque $\cancel{C}^7H^4Cl^4$; obtenu par le perchlorure de phosphore et le chlorure de chlorobenzoïle, bout à 255° (corrigé). Densité à + 14° = 1,495.

Toluène tétrachloré $\cancel{C}^7H^4Cl^4$; isomère du corps précédent, se trouve parmi les produits chlorés du toluène; aiguilles fusibles à 96°, bouillant à 276° (corrigé) sans décomposition. Chauffé avec de l'eau à 220° il n'est pas décomposé.

Sur l'isomérie des toluènes chlorés, par MM. F. BEILSTEIN et GEITNER (1).

Lorsqu'on traite le toluène par du chlore, en présence de l'iode, on obtient le toluène bichloré $\cancel{C}^6H^3Cl^2(\cancel{C}H^3)$, bouillant à 196°, dans lequel les 2 atomes de chlore sont également retenus avec énergie. Oxydé par

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 307.

l'acide chromique, ce produit chloré donne de l'acide *dichlorodracylique* $\text{C}^7\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^2$, suivant l'équation :

$$\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{CH}^3) + \text{O}^3 = \text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{CO},\text{HO}) + \text{H}^2\text{O}.$$

Son isomère, le *chlorure de benzyle chloré* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}(\text{CH}^2\text{Cl})$ s'obtient lorsqu'on traite le chlorure de benzyle par le chlore, en présence de l'iode. Il se forme probablement aussi lorsqu'on fait agir, à l'ébullition, le chlore sur le toluène monochloré. Cependant il est possible que ces deux derniers produits soient seulement isomères et correspondent l'un à l'acide chlorobenzoïque, l'autre à l'acide chlorodracylique.

Le chlorure de toluène donne avec l'acide azotique fumant du *chloronitrotoluène* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{Cl}(\text{CH}^3)$; le chlorure de benzyle donne, au contraire, des cristaux de *chlorure de nitrobenzyle* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)(\text{CH}^2\text{Cl})$. Ce dernier cristallise dans l'alcool en belles lamelles incolores. L'acide chromique le transforme en *acide nitrodracylique*. Quoique le chlorure de benzyle puisse être transformé directement en acide benzoïque, son dérivé nitré ne donne pas d'acide nitrobenzoïque.

Indépendamment du *chlorure de nitrobenzyle*, le chlorure de benzyle fournit un liquide oléagineux, peu soluble dans l'alcool, qui n'a pas encore été étudié. Ce liquide donne également, par l'acide chromique, de l'acide nitrodracylique.

Sur un nouveau dérivé de l'azotoluide, par **M. Al. WERIGO** (1).

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution d'azotoluide impure, telle qu'on l'obtient en reprenant par l'eau le produit, évaporé au bain-marie, de l'action de l'amalgame de sodium sur le nitrotoluène en présence de l'alcool et de l'acide acétique, il se forme un précipité cristallin qui, repris par l'eau, puis par l'alcool, après l'avoir décoloré par le noir animal, se présente en lamelles blanches, brillantes, très-différentes du *bromure d'azotoluide*,

$$\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{Br}^2,$$

lesquelles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Les différents atomes de brome que contient ce corps n'y sont pas fixés avec la même énergie; la moitié du brome est enlevée facilement par l'azotate d'argent, tandis que l'autre moitié est retenue bien plus fortement. La composition de ce produit est représentée par

$$\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{Br}^4;$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 631, et t. II, p. 196.

on peut le considérer comme de l'*hydrazotoluide* $C^{14}H^{16}Az^2$, uni à 4 molécules de HBr.

Il se sublime sans résidu, en aiguilles blanches; si l'on porte la température un peu au-dessus de 160°, il se décompose en donnant des vapeurs rouges et un produit charbonneux. Sa solution aqueuse a une réaction très-acide et donne par l'ammoniaque un précipité soluble dans un excès d'ammoniaque; par l'addition de la soude il y a également un précipité, mais qui ne se redissout qu'à chaud dans un excès d'alcali et qui alors cristallise par le refroidissement; le carbonate de soude se comporte de même.

L'azobenzide impure, l'azoxylide, l'azocumide, en solution éthérée, traitées par le brome, donnent des produits analogues.

Le chlore se comporte comme le brome à l'égard de l'azotoluide; le produit chloré ainsi obtenu cède également une partie de son chlore lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent, et a pour composition

$$C^{14}H^{20}Az^2Cl^4.$$

Action de l'azotate d'argent sur le composé $C^{14}H^{20}Az^2Br^4$. — Lorsqu'à une solution aqueuse chaude et concentrée de ce composé on ajoute la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour s'emparer de la moitié de son brome, il se forme par le refroidissement de longues aiguilles, incolores et transparentes; les eaux-mères en fournissent une nouvelle quantité par l'évaporation. Ces cristaux constituent un azotate soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther qui le précipite même de sa solution alcoolique. Chauffé doucement, ce corps se sublime; chauffé plus fortement, il se décompose brusquement en émettant des vapeurs blanches et en laissant un produit goudronneux.

La composition de cet azotate est $C^{14}H^{20}Az^4Br^2O^6$; il se forme suivant l'équation :

$$C^{14}H^{20}Az^2Br^2,Br^2, + 2AgAzO^3 = C^{14}H^{20}Az^2Br^2,(AzO^3)^2 + 2AgBr.$$

Action de la soude sur le composé tétrabromé. — Le précipité cristallin qui se forme dans cette circonstance est très-peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool; on le purifie facilement en précipitant sa solution alcoolique par l'eau; il est aussi soluble dans l'éther. Cristallisé dans l'alcool, il forme de longues aiguilles incolores. Chauffé avec de l'eau, ce corps fond en se dissolvant en petite quantité; à sec, il fond à 57°,5. Ses solutions sont complétement neutres. Sa composition est représentée par la formule $C^{14}H^{18}Az^2Br^2$.

Ce corps est une *diamide* particulière dont le composé tétrabromé,

résultant de l'action directe du brome sur l'azotoluide impure, est le dibromhydrate :

$$\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{Br}^2,\text{Az}^2,2\text{HBr},$$

donnant par l'azotate d'argent le diazotate :

$$\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{Br}^2,2\text{HAzO}^3.$$

Sur le dibenzyle et sur un produit isomérique,
par **M. R. FITTIG** (1).

Le composé obtenu par MM. Michaelson et Lippman (2) par l'action du sodium sur le bromure d'essence d'amandes amères, et nommé par eux *isobenzyle*, pour le distinguer du *dibenzyle* $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$, avec lequel ils pensent qu'il est isomère, est, d'après M. Fittig, identique avec ce dernier. L'auteur a, en effet, obtenu avec le benzyle les mêmes produits bromés que ceux que fournit l'isobenzyle, c'est-à-dire un produit d'addition $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Br}^2$ que l'auteur n'avait pas obtenu précédemment, parce qu'il avait fait réagir le brome sur le dibenzyle, en présence de l'eau. L'*isobenzyle* et le *dibenzyle* doivent donc être considérés comme identiques.

On obtient un dérivé bromé de ce produit d'addition, $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Br},\text{Br}^2$, comme produit accessoire, dans la préparation de la benzine mono- et bibromée; c'est un produit cristallisant en lamelles incolores se décomposant à 170° sans fondre; il est peu soluble dans l'alcool. En faisant agir le brome sur le bromure de dibenzyle placé sous l'eau, il se forme du *dibenzyle hexabromé* $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Br}^6$, cristallisable en prismes incolores presque insolubles dans l'alcool, mais solubles dans la benzine, fusibles à 190° sans décomposition.

Le toluène monobromé, traité par le sodium, ne donne pas de dibenzyle, mais un isomère de ce corps, que l'auteur nomme *ditolyle*, et qu'on peut séparer, par distillation fractionnée, d'une petite quantité de dibenzyle qui se forme en même temps; les portions les moins volatiles, abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps, laissent déposer tout le dibenzyle en cristaux.

Le ditolyle est un liquide incolore, très-réfringent, insoluble dans l'eau, d'une densité égale à 0,9945 à 10°,5, très-soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare par le refroidissement en gouttes oléagineuses. Il bout à 272-273°, c'est-à-dire 12 à 13° plus bas que le di-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 311.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 251 (1865)

benzyle (285° d'après MM. Cannizzaro et Rossi). L'acide azotique fumant le transforme à froid en un produit nitré liquide.

Les formules suivantes rendent compte de l'isomérie du ditolyle et du dibenzyle :

$$\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{Br} \end{matrix} \right. \qquad \text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^2\text{C} \\ \text{H} \end{matrix} \right.$$

Toluène monobromé. Chlorobenzyle.

$$\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{matrix} \right. \qquad \text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{matrix} \text{CH}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2) \\ \text{H} \end{matrix} \right.$$

Ditolyle.

Sur le xylène, par M. YSSEL DE SCHEPPER (1).

Le travail de l'auteur porte principalement sur les dérivés sulfurés du xylène et sur ses produits d'oxydation, les acides toluique et téréphtalique; les résultats concernant cette dernière partie ont déjà été mentionnés (2).

Sulfhydrate de xylène, $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{S}$. — Pour préparer ce corps, on commence par transformer le xylène, bouillant à 140°, en sulfoxylénate de chaux, puis en sel de soude, qu'on traite alors par une quantité égale de perchlorure de phosphore pour obtenir le *chlorure xylène-sulfureux*, de la même manière que l'on obtient le chlorure phényl-sulfureux. Ce chlorure $(\text{C}^8\text{H}^9)\text{SO}^2\text{Cl}$ est un liquide jaunâtre, d'une odeur désagréable, très-stable, que la potasse n'attaque qu'à l'ébullition, mais qui se décompose lorsqu'on le soumet à la distillation. C'est ce corps qui sert à la préparation du sulfhydrate de xylène. A cet effet, on le traite par un mélange de zinc et d'acide sulfurique; la réduction se fait très-aisément lorsque le dégagement d'hydrogène est rapide; on achève l'opération en chauffant au bain-marie pendant 24 heures, en maintenant toujours le dégagement d'hydrogène; après ce temps, on soumet le tout à la distillation; il passe de l'eau et une huile qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on soumet à de nouvelles distillations; on obtient ainsi le *sulfhydrate de xylène* pur $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{S}$ à l'état d'une huile incolore très-réfringente, d'une odeur repoussante; il bout à 213°, sa densité à 13° = 1,036; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa formation a lieu suivant l'équation :

$$(\text{C}^8\text{H}^9)\text{SO}^2\text{Cl} + 6\text{H} = \text{C}^8\text{H}^{10}\text{S} + \text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}.$$

(1) *naugural-Dissertation.* Goettingue, 1865.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 286 (1866).

Le sulfhydrate de xylène renferme un atome d'hydrogène typique. Mis en présence de l'oxyde rouge de mercure, il s'échauffe et donne une masse blanche soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle cristallise en écailles soyeuses; c'est une combinaison mercurique, $\overline{C}^8H^9Hg\overline{S}$, le *xylylsulfide de mercure*. Sa solution alcoolique est précipitée par le sublimé corrosif en donnant un composé double $\overline{C}^8H^9Hg\overline{S} + HgCl$.

Le *xylylsulfide de plomb* $\overline{C}^8H^9Pb\overline{S}$ s'obtient à l'état d'un beau précipité jaune en mélangeant des solutions alcooliques de sulfhydrate de xylène et d'acétate de plomb.

Le *xylylsufide de sodium* s'obtient par l'action du sodium sur le sulfhydrate de xylène; il y a un vif dégagement d'hydrogène, et il se produit une masse blanche que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient de même les combinaisons cuivriques et argentiques correspondantes; ce sont des précipités d'un jaune clair dont la couleur s'altère par la dessication.

Le perchlorure de phosphore agit énergiquement sur le sulfhydrate de xylène, mais il ne se produit que peu d'acide chlorhydrique; par la distillation, on obtient alors une huile jaune insoluble dans l'eau, et non chlorée. L'auteur pense que c'est le bisulfure de xylène $\left.\begin{matrix}\overline{C}^8H^9\\ \overline{C}^8H^9\end{matrix}\right\}\overline{S}^2$. On obtient le même produit par l'action de l'acide azotique, ou encore en faisant évaporer une solution alcoolique de sulfhydrate de xylène additionnée d'ammoniaque; c'est par ces deux moyens que M. Vogt a obtenu le bisulfure de benzyle. Dans aucune de ces circonstances la quantité de produits n'a été assez considérable pour en permettre l'étude.

Le brome agit vivement sur le sulfhydrate de xylène; le mélange s'échauffe, mais il ne s'en sépare aucun produit solide.

L'iodure d'éthyle agit sur le sulfhydrate de xylène, mais il ne se forme pas le corps $\left.\begin{matrix}\overline{C}^8H^9\\ \overline{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\overline{S}$; lorsqu'on ouvre le tube où l'action a eu lieu, il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

L'auteur étudie ensuite l'action de l'acide azotique sur le xylène, ainsi que celle de l'acide chromique; dans le premier cas, il se forme de l'acide toluique $\overline{C}^8H^8\overline{O}^2$, et l'oxydation ne va jamais plus loin; dans le second cas, c'est de l'acide téréphtalique $\overline{C}^8H^6\overline{O}^4$ qui prend naissance, et l'auteur établit par des expériences directes que l'acide téréphtalique s'obtient par l'oxydation de l'acide toluique.

Sur les hydrocarbures solides du goudron de houille,
par **M. FRITZSCHE** (1).

Les hydrocarbures solides du goudron de houille ont jusqu'à présent été très-imparfaitement étudiés, faute de moyens convenables de séparation; les combinaisons que forment quelques-uns de ces hydrocarbures avec l'acide picrique, combinaisons découvertes et décrites précédemment par l'auteur, permettent de les séparer nettement en deux groupes, pour chacun desquels de nouveaux moyens de séparation sont alors nécessaires. Les combinaisons picriques présentent, en outre, l'avantage de pouvoir déterminer la molécule de l'hydrocarbure combiné.

L'auteur, dans ce mémoire, fait la description d'un hydrocarbure d'un jaune orangé, pouvant communiquer sa couleur à de grandes quantités d'hydrocarbure incolore, et auquel, en conséquence, il a donné le nom de *chrysogène*.

Le chrysogène, que l'auteur a déjà fait connaître précédemment (2), est contenu dans les parties solides du goudron de houille auxquelles on a donné le nom de *paranaphtaline*, et qui renferment aussi l'*anthracène* de M. Anderson. On le retire par des cristallisations répétées des huiles légères du goudron. Ce traitement est accompagné de lavages à l'alcool et à l'éther qui ne dissolvent que fort peu de chrysogène. La benzine elle-même n'en dissout que de petites quantités, c'est-à-dire 1/500 à l'ébullition, et 1/2500 à froid. L'acide acétique cristallisable n'en dissout que 1/1000 à la température ordinaire, et 1/2000, à l'ébullition. Le chrysogène, déposé de sa solution bouillante dans la benzine, ne se présente pas en cristaux réguliers, mais sa solution alcoolique bouillante le dépose en lamelles plus petites mais de formes plus nettes et présentant généralement des tables rhomboïdales réunies entre elles à la manière du sel ammoniac; lorsque ces lamelles sont très-minces, elles sont d'une couleur tirant sur le rose avec des reflets d'un vert doré lorsqu'elles sont en suspension dans le liquide.

La propriété caractéristique du chrysogène est de communiquer une belle couleur jaune aux hydrocarbures incolores avec lesquels on le mélange en petite proportion, par exemple de 1 sur 1000. Une partie de chrysogène mélangée avec 3,000 parties de napthaline la colore

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg* (1865), t. IX, p. 406. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 139.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 269 (1862).

encore très-fortement en jaune. La couleur qu'il communique ainsi aux autres hydrocarbures les fait ressembler aux produits solides jaunes que l'on obtient dans la distillation du goudron de houille, mais il ne faut pas confondre ce mélange de chrysogène avec le *chrysène* décrit par Laurent, et qui est d'un jaune pur sans mélange d'orangé ou de vert.

Le chrysogène, tel que l'a obtenu l'auteur, renferme 94,31 à 94,97 de carbone et 5,69 à 4,70 d'hydrogène. Il fond entre 280 et 290°, en commençant à noircir et à se sublimer en partie. La portion sublimée est partiellement décomposée. L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer notablement; l'eau le précipite de cette dissolution en flocons rouges qu'on peut faire cristalliser dans la benzine bouillante. L'acide azotique concentré l'attaque vivement et donne une masse cristalline non encore étudiée.

Les solutions de chrysogène ou les hydrocarbures qui en sont colorés, exposés à la lumière, se décolorent; lorsqu'on soumet ainsi à l'action de la lumière une solution d'un hydrocarbure dans la benzine, et qu'on y ajoute du chrysogène à mesure que la décoloration a lieu, la liqueur dépose de petites aiguilles incolores qui sont une modification allotropique du chrysogène, car lorsqu'on fond ce produit, il reproduit le chrysogène ordinaire.

L'auteur termine en mentionnant une combinaison cristallisée et caractéristique du chrysogène avec un produit nitré dérivé de l'hydrocarbure $C^{28}H^{10}$, combinaison qui permettra d'établir la composition du chrysogène.

Sur le cumol du goudron de houille, par **M. FRITZSCHE** (1).

L'auteur a trouvé dans le cumol provenant du goudron de houille et obtenu par distillation fractionnée, sans autre purification, un corps qui se combine à l'acide picrique en formant des aiguilles jaunes paraissant identiques avec la combinaison picrique d'un produit de goudron de houille distillant à 150° et précédemment décrite par l'auteur.

Cette combinaison, traitée par l'eau et par quelques gouttes d'ammoniaque, donne un produit oléagineux plus dense que l'eau. La portion de ce cumol qui ne se combinait pas à l'acide picrique bouillait à 164°.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 200.

Sur un nouveau corps extrait du pétrole
par M. W. BOETTGER (1).

Dans le but d'extraire l'hydrure d'hexyle contenu dans le pétrole du commerce, l'auteur distille ce produit sur de l'acide sulfurique au lieu de l'agiter simplement; après quinze jours de repos des produits fractionnés, celui qui avait passé de 55 à 65° s'est rempli de cristaux semblables à l'amiante, dont la quantité a augmenté rapidement; les mêmes cristaux se sont formés aussi dans les portions passant de 45 à 55° et même de 35 à 45°, mais en plus petite quantité. La portion liquide séparée de ces cristaux, distillée de nouveau avec de l'acide sulfurique, a donné de nouvelles quantités de cristaux qui se sont formés alors très-rapidement.

Ce nouveau corps est blanc, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans la benzine; il se dissout dans l'acide azotique fumant et s'en sépare par l'addition de l'eau. Il commence déjà à se décomposer au-dessous de 100°; chauffé plus fort, il se décompose complétement en donnant de l'acide sulfureux. Le brome n'agit pas sur ce corps; le perchlorure de phosphore très-peu. Les premières analyses de l'auteur lui ont fait adopter pour la formule de ce corps $C^5H^{10}SO^3$, analogue à celle du sulfobenzide. Sa formation fait supposer que le pétrole, outre es homologues du gaz des marais, renferme aussi des hydrocarbures de la formule générale :

$$C^nH^{2n-2}.$$

Sur le sulfure d'allyle, par M. E. LUDWIG (2).

Lorsqu'on traite le sulfure d'allyle, obtenu par l'iodure d'allyle et le sulfure de potassium, par une solution alcoolique d'azotate d'argent, on obtient un précipité cristallin blanc, accompagné d'une petite quantité de flocons bruns. Cette combinaison argentique, traitée par l'ammoniaque, donne, comme l'a indiqué M. Wertheim, une huile incolore. Cette huile, mise en contact pendant quelques jours avec du chlorure de calcium, distille presque entièrement entre 139 et 141°; ce point d'ébullition a fait penser à l'auteur que le produit n'était autre que le sulfure d'allyle, l'oxyde d'allyle bouillant à 82°.

L'analyse a vérifié cette supposition, et il en résulte que la combi-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 210.

(2) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien*, t. LIII. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 366.

naison argentique elle-même doit être sulfurée, ce qui a lieu en effet; cette combinaison renferme :

$$\cancel{C}^6H^{10}\cancel{S}Az^2Ag^2\cancel{O}^6,$$

et le produit oléagineux qui en dérive est du sulfure d'allyle pur,

$$\cancel{C}^6H^{10}\cancel{S}.$$

Il résulte de là que dans l'action du sulfure d'allyle sur l'azotate d'argent, 1 molécule du premier s'unit à 2 molécules du second pour donner la combinaison cristalline

$$2\left[\begin{matrix}Ag\\AzO^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}\Big] + \left.\begin{matrix}\cancel{C}^3H^5\\\cancel{C}^3H^5\end{matrix}\right\}\cancel{S}$$

qui, sous l'influence de l'ammoniaque, reproduit le sulfure d'allyle.

Sur l'éthyle-phényle et le diéthyle-phényle, par **M. FITTIG** (1).

Pour préparer l'éthyle-phényle à l'aide de la monobromobenzine, il ne faut pas opérer sur plus de 40 grammes de ce dernier corps, parce que la réaction serait si énergique que l'on obtiendrait, comme produits accessoires, beaucoup de bromure d'éthyle, de la benzine et du diphényle. L'éthyle-benzine bout à 135°, c'est-à-dire un peu plus haut que ne l'avaient d'abord indiqué MM. Tollens et Fittig.

Le brome agit énergiquement sur l'éthyle-phényle; le produit de la réaction, lavé à la soude et à l'eau après quelques jours, et rectifié sur du chlorure de calcium, est du *bromure d'éthyle-phényle* pur, limpide, bouillant à 199° sans décomposition.

Diéthyle-phényle $\cancel{C}^6H^4\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right.$. — Le sodium agit à peine à froid sur une solution éthérée renfermant des quantités équivalentes de bromure d'éthyle-phényle et de bromure d'éthyle; mais après quelque temps le mélange s'échauffe et la réaction devient très-énergique. La réaction terminée, on obtient à la distillation un liquide incolore d'une odeur agréable et bouillant à 178-179°; c'est le *diéthyle-phényle;* sa densité à 15°,5 est égale à 0,8707. L'acide azotique fumant le transforme en un corps nitré incolore ; si l'on opère avec un mélange d'acides sulfurique et azotique concentrés, en refroidissant convenablement, on obtient encore des composés nitrés moins fluides, mais, en outre, un produit d'oxydation qui est un acide fusible dans l'eau bouillante, dans laquelle il se dissout en petite quantité pour se déposer, par le refroidissement, en lamelles dendritiques.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 358.

L'acide chromique transforme l'éthyle-phényle en un acidé possédant tous les caractères de l'*acide téréphtalique*, et en un acide volatil qui paraît être de l'acide acétique.

Action de l'hydrogène sur les polycyanures organiques, par M. FAISLEY (1).

M. Mendius a fait voir que les cyanures des radicaux d'alcools monoatomiques, en absorbant quatre atomes d'hydrogène, donnent une monamine contenant le radical du degré immédiatement supérieur. On sait d'ailleurs que ces cyanures sont aussi les nitriles des acides monobasiques. D'un autre côté, M. Maxwell Simpson a prouvé que les cyanures des radicaux de glycols sont les nitriles des acides bibasiques.

Partant de ces données, M. Faisley a trouvé intéressant de rechercher si la similitude reconnue entre les mono- et les polycyanures, au point de vue de leur réaction sur l'eau, se maintiendrait également lors de la réaction de l'hydrogène sur ces composés.

Le premier essai de M. Faisley a été tenté avec le cyanogène ou oxalonitrile. En traitant ce corps par l'étain et l'acide chlorhydrique, séparant l'étain par l'hydrogène sulfuré, et évaporant, il a obtenu un corps blanc qui, dissous dans l'eau et traité par le chlorure de platine, a donné un précipité cristallin qui, d'après le dosage du platine, a paru répondre à la formule $C^2H^{10}Az^2Pt^2Cl^6$; le résultat de la réaction serait donc identique avec l'acétyliaque de MM. Cloëz et Natanson, ou éthylène-diamime de M. Hofmann (2); ce produit se forme d'après l'équation :

$$C^2Az^2 + H^8 = C^2H^4H^4Az^2 = C^2H^8Az^2.$$

Le cyanure d'éthylène, traité de la même façon, a donné un résultat semblable; il se produit de la butylène-diamine :

$$C^2H^4C^2Az^2 + H^8 = \underset{\text{Butylène-diamine.}}{C^4H^8H^4Az^2} = C^4H^{12}Az^2.$$

Le cyanoforme a été pris par M. Faisley comme exemple de tricyanure. Ce corps n'avait pas encore été préparé; l'auteur l'a obtenu en chauffant à 100°, en vase clos, du chloroforme avec du cyanure de potassium et de l'alcool. C'est un corps huileux, non volatil, d'une

(1) *Journal of the Chemical Society*, p. 362, octobre 1864.

(2) La base représentée par la formule $C^2H^8Az^2$ a été décrite par M. Cloëz non pas sous ce nom, mais sous celui de formylamine; l'acétyliaque de MM. Cloëz et Natanson a pour formule $C^4H^{10}Az^2$ et correspond à la diéthylène-diamine de M. Hofmann. (*Rédact.*)

odeur particulière et se solidifiant, à la température ordinaire, en une masse pâteuse. Traité comme précédemment, le cyanoforme a fourni une base pour laquelle M. Faisley propose le nom de *tétrylène-triamine*, le radical triatomique C^4H^7, prenant le nom de *tétrylène*. L'hydrate de ce radical serait la glycérine butylique.

La tétrylène-triamine se forme d'après l'équation

$$CH.C^3Az^3 + H^{12} = C^4H^7.H^6Az^3.$$

Son chlorure cristallise confusément, son chloroplatinate se dépose en petits cristaux.

Ces expériences ont conduit M. Faisley à conclure que la réaction découverte par M. Mendius est générale, et que le plus grand nombre des composés cyanurés peuvent, pour chaque atome de cyanogène qu'ils renferment, absorber quatre atomes d'hydrogène, de manière à donner naissance à des bases correspondantes.

Oxydation des radicaux des alcools diatomiques par le permanganate de potasse, par **M. P. TRUCHOT** (1).

L'éthylène et ses homologues décolorent le permanganate de potasse en donnant naissance aux acides de la série des acides gras. Un carbure C^nH^{2n} donne tous les acides gras correspondants aux termes qui le précèdent dans la série *éthylène*. On verse dans un flacon rempli d'éthylène une solution aqueuse contenant 12 à 14 grammes de permanganate par litre de gaz, et on agite à plusieurs reprises en plongeant chaque fois le flacon dans l'eau froide : un vide se produit et la liqueur se décolore. On sépare par le filtre le sesquioxyde de manganèse, on concentre la liqueur à peine alcaline et on la distille avec un excès d'acide tartrique. Il se produit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique, qui est d'autant moins considérable que l'échauffement a été mieux évité dans la réaction ; le liquide distillé présente tous les caractères de l'acide formique; il ne contient pas d'acide acétique.

Propylène. — Le propylène donne, dans les mêmes circonstances, de l'acide formique et de l'acide acétique.

Amylène. — L'amylène agité avec le permanganate de potasse produit les acides formique, acétique, propionique et butyrique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 274 (1866).

Sur certains dérivés du camphre, par **M. H. BAUBIGNY** (1).

Camphre sodé. — Si l'on dissout du camphre dans un liquide inerte, la benzine ou le toluène, qu'on ajoute à ce mélange du sodium, et qu'on chauffe vers 90°, on voit le sodium fondre, puis disparaître, et des bulles d'hydrogène se dégager en abondance. Il faut arrêter le feu dès que la réaction est commencée, et condenser les vapeurs au moyen d'un réfrigérant. Jamais 1 équivalent de sodium ne disparaît pour 1 équivalent de camphre; un tiers de camphre environ reste inattaqué. La liqueur fournit par le refroidissement des cristaux très-instables, bruns, et que l'auteur envisage comme formés par un mélange de camphre et de camphre sodé :

$$C^{10}H^{15}NaO.$$

Camphres composés (éthylure de camphre). — Si sur les cristaux dont on vient de parler on verse de l'iodure d'éthyle, qu'on chauffe vers 60° à 70°, la réaction se détermine et il se forme des cristaux d'iodure de sodium. On lave à l'eau, on distille pour séparer la benzine ou le toluène employés comme dissolvants, puis on sépare la majeure partie du camphre en refroidissant le mélange à 20°, température à laquelle le camphre se solidifie et le camphre éthylé reste liquide.

Le liquide obtenu n'est donc pas du camphre parfaitement pur; l'analyse donne cependant des nombres fort peu éloignés de ceux que fournit la théorie. Ce corps est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est dextrogyre, $\alpha j = +61°,4$ environ. Sa densité est 0,946 à 22°. Il bout sans décomposition, mais le point d'ébullition est peu constant, la plus grande partie passe entre 226° et 231°, sous la pression de 735 millimètres.

Acétylure de camphre.—Le chlorure et le bromure d'acétyle donnent des résultats nuls; mais un mélange de camphre sodé, d'anhydride acétique et de sodium donne lieu à une réaction spontanée et très-vive

L'acétylure de camphre est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'une saveur brûlante comme le camphre.

Son pouvoir rotatoire est faiblement dextrogyre, $\alpha j = +7°,5$. Sa densité est 0,986 à 20°. Il bout entre 227° et 230° sous la pression de 733 millimètres.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 221 (1866).

L'analyse donne un peu plus d'hydrogène que la théorie n'en indique, ce qui montre que ce corps renferme encore un peu de camphre.

Action des alcools sur le trichlorure de phosphore, par M. MENSCHUTKINE (1).

De l'alcool absolu, versé goutte à goutte dans une quantité équivalente de trichlorure de phosphore, produit une réaction très-vive; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le principal produit de la réaction est un corps qui a pour formule :

$$Ph(C^4H^5O^2)Cl^2;$$

c'est l'oxyéthylchlorure de phosphore; il se forme d'après l'équation :

$$PhCl^3 + C^4H^5O,HO = Ph(C^4H^5O^2)Cl^2 + HCl.$$

C'est un liquide bouillant à 117°, plus dense que l'eau, d'une odeur analogue à celle du trichlorure de phosphore; l'eau le décompose en alcool et en acide phosphoreux; le brome le transforme en bromochloroxyde de phosphore bouillant à 136° et en bromure d'éthyle :

$$Ph(C^4H^5O^2)Cl^2 + 2Br = (PhO^2)Cl^2Br + C^4H^5Br.$$

En traitant de même l'alcool butylique, on obtient l'oxybutylchlorure de phosphore

$$Ph(C^8H^9O^2)Cl^2,$$

qui est un liquide limpide bouillant à 150°, ayant les caractères chimiques du composé éthylé précédent.

L'oxyamylchlorure de phosphore bout à 175°; son odeur rappelle celles du chlorure de phosphore et du chlorure d'amyle; il se comporte avec l'eau et avec le brome comme le composé éthylé.

Sur les combinaisons du glycide chlorhydrique avec les chlorures acides et les acides anhydres, par M. P. TRUCHOT (2).

Lorsqu'on chauffe à 100° en vase clos, pendant 30 heures, un mélange d'épichlorhydrine et de chlorure acétique, et qu'on distille le produit, il passe une certaine proportion d'acétodichlorhydrine, puis le thermomètre s'élève, et si, au lieu de continuer la distillation à la pression ordinaire, on opère sous une pression de 2 centimètres de mercure, on sépare deux produits, l'un bouillant vers 190° et l'autre

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 65.
(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 273 (1866).

vers 260°. Le premier est de l'acétotrichlorhydrine de l'alcool diglycérique de M. Lourenço; sa formule est donc :

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^2\\(C^2H^3O)\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^2.$$

L'analyse du second conduit à la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)^3\\(C^2H^3O)\\Cl^4\end{matrix}\right\}O^3.$$

Donc, 3 équivalents de glycide chlorhydrique se sont combinés à un seul de chlorure acétique et ont donné l'acétoquadrichlorhydrine de l'alcool triglycérique de M. Lourenço.

En chauffant en vase clos à 200°, pendant 20 heures, un mélange de glycide chlorhydrique et d'acide acétique anhydre, on obtient, outre la diacétochlorhydrine, un produit bouillant à 240° sous la pression de 2 centimètres de mercure et dont l'analyse correspond à la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\(C^2H^3O)^4\\Cl\end{matrix}\right\}O^3.$$

Ici c'est la combinaison d'un seul équivalent de glycide chlorhydrique avec 2 équivalents d'acide acétique anhydre. L'épichlorhydrine ne se comporte plus à l'égard de l'acide acétique anhydre comme elle le fait en présence du chlorure acétique; elle intervient comme l'aldéhyde et l'acroléine. On sait, en effet, que M. Geuther a obtenu des combinaisons de ce corps avec l'acide acétique anhydre dans le rapport de 1 équivalent des premiers avec 2 équivalents de cet acide.

Formation d'azotate d'ammoniaque par l'action de l'acide azoteux sur l'alcool amylique, par M. BUNGE (1).

Voulant préparer de l'azotite d'amyle en faisant passer dans de l'alcool amylique, chauffé dans un appareil distillatoire, les gaz obtenus par l'action de l'acide azotique sur l'amidon, l'auteur a observé dans le col de la cornue, ainsi que dans le liquide distillé, des cristaux blancs qui se sont trouvés être de l'azotate d'ammoniaque. Pour expliquer cette formation, l'auteur croit qu'il faut envisager, avec beaucoup de chimistes, les gaz produits par l'acide azotique sur l'amidon comme

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 225.

un mélange de bioxyde d'azote et d'anhydride hypoazotique. Le bioxyde d'azote, radical de l'acide azoteux, réagissant sur l'alcool amylique, donnerait de l'azotite d'amyle, de l'ammoniaque et de l'eau

$$5\left[\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\Big\}O\right] + 3Az^2O^2 = 5\left[\begin{matrix}C^5H^{11}\\AzO\end{matrix}\Big\}O\right] + AzH^3 + H^2O;$$

d'un autre côté, l'anhydride hypoazotique donne de l'azotite d'amyle et de l'acide azotique qui, s'unissant à l'ammoniaque formée, donne de l'azotate d'ammoniaque :

$$\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}AzO^2\\AzO\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C^5H^{11}\\AzO\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}O.$$

Action de l'hydrogène naissant sur l'acide phtalique,
par **M. BORN** (1).

L'acide phtalique en solution aqueuse, traité par l'amalgame de sodium, éprouve une transformation provenant sans doute de la fixation de H^2. Le nouvel acide $C^8H^8O^4$ cristallise de sa solution aqueuse; il est aussi soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son sel de plomb est soluble dans l'acide acétique faible, et son sel d'argent est réduit par l'ébullition en donnant un miroir métallique; il réduit de même le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure; ces caractères le distinguent de l'acide phtalique.

Cet acide, chauffé avec de l'acide azotique faible, donne un corps jaune très-explosible. Il décolore rapidement l'eau bromée, et la solution donne par l'évaporation une masse brunâtre.

L'auteur continue ces recherches.

Action de la mannite sur le tartrate cupro-potassique,
par **M. WITTSTEIN** (2).

La mannite pure, en solution aqueuse, n'agit sur le tartrate cupro-potassique ni à froid ni à chaud; l'auteur pense que l'assertion de M. Bodenbender, qui avançait qu'il y avait réduction de l'oxyde cuivrique, est erronée et tient au mélange d'un autre sucre avec la mannite.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 199.
(2) *Wittstein's Vierteljahrschrift*, t. XV, p. 268.

CHIMIE ANIMALE ET CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la présence de la protagone dans le sang, par M. L. HERMANN (1).

L'auteur a trouvé de la protagone dans le sang; elle est contenue principalement, si ce n'est exclusivement, dans les globules, surtout dans les globules rouges. Pour l'obtenir, on agite avec de l'éther le sang défibriné ou le caillot divisé en menus morceaux; on laisse séjourner le vase pendant plusieurs jours dans l'eau chaude en agitant fréquemment; on renouvelle à plusieurs reprises cette opération avec de nouvel éther; en refroidissant la liqueur éthérée à 0° elle doit se troubler, sinon on évapore l'éther lentement; il reste ainsi un résidu cristallin notable. Mis en contact avec l'eau, ce résidu se gonfle; on fait égoutter l'eau, puis on le traite par de l'éther refroidi pour dissoudre la cholestérine. Le résidu présente toutes les propriétés de la protagone de M. Liebreich (2).

Du rôle de la craie dans les fermentations butyrique et lactique, par M. A. BÉCHAMP (3).

On sait que la craie est formée, pour la plus grande partie, de la dépouille minérale d'un monde microscopique disparu, et que, d'après Ehrenberg, ces restes sont si nombreux, qu'il peut y en avoir plus de 2,000,000 dans un morceau pesant 100 grammes.

Mais, indépendamment de ces enveloppes, la craie blanche contient encore aujourd'hui toute une génération d'organismes beaucoup plus petits que les infusoires et microphytes des fermentations, et ils y sont vivants. Ce sont les ferments de beaucoup les plus puissants, en ce sens qu'ils sont capables de se nourrir des matières organiques les plus diverses.

Pour les apercevoir, on prend, au centre d'un bloc de craie, une parcelle de matière, on la broie, on la délaye dans l'eau distillée et on l'examine au microscope (4). Ces organismes vivants se comportent comme des ferments; ils contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'azote à l'état organique.

(1) *Du Bois-Reichert's Archiv.* (1866), p. 36.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 400 (1865).

(3) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 451 (1866).

(4) Oc. 7; Obj. 2. de Nachet.

I. *La craie sans addition de matière albuminoïde agit comme un ferment.* — 420 grammes d'empois contenant 20 grammes de fécule, 30 grammes de craie et 4 gouttes de créosote ont été intimement mêlés; on a fait un mélange semblable en remplaçant la craie par du carbonate de chaux pur : le surlendemain, l'empois mêlé de craie s'était liquéfié, tandis que l'autre n'avait pas changé d'état; il s'était formé au bout de 5 à 6 mois, dans le premier mélange, de l'alcool, de l'acide butyrique, de l'acide acétique et de l'acide lactique.

Le 25 avril 1865, on a mis en réaction 80 grammes de sucre blanc, 1400 grammes de craie et 1500 centimètres cubes d'eau créosotée.

Le 14 juin, on a trouvé dans ce produit :

Alcool absolu	$2^{c.c},6$ à + 15°
Acide butyrique	$4^{gr},5$
Acétate de soude	$6^{gr},8$
Lactate de chaux	$9^{gr},0$

Ces résultats sont constants. On n'obtient rien avec le carbonate de chaux pur.

Pour empêcher la craie d'agir, il faut la porter humide vers 300°.

Après la fermentation, on ne retrouve que les ferments qui sont dans la craie, seulement ils ont augmenté.

II. *La craie contient du carbone, de l'hydrogène et de l'azote à l'état de matière organique.* — L'auteur a analysé la partie insoluble que laisse la craie lorsqu'on la traite par les acides étendus, l'acide chlorhydrique, par exemple.

100 grammes de craie laissent ainsi $1^{gr},15$ de parties insolubles séchées à 100°. En desséchant ensuite jusqu'à 160° et en incinérant, on trouve que 10° parties de ce résidu sec contiennent :

Eau (perdue de 100 à 160°)	$2^{gr},47$
Matière organique (perte par incinération)	$7^{gr},17$
Matière minérale (résidu)	$90^{gr},36$
	$100^{gr},00$

Soumis à l'analyse organique pour doser le carbone, l'hydrogène et l'azote, le résidu, séché à 100°, a donné :

Carbone	1,053
Hydrogène	0,740
Azote	0,128

Le calcaire du Pountil contient, comme la craie, des ferments actuellement développés.

L'auteur propose de donner aux petits ferments de la craie le nom de

microzyma cretæ. Ils existent dans certaines eaux minérales, dans les terres cultivées, et l'auteur admet que leur rôle peut être très-important.

Sur la saumure de la viande salée et sur la distribution de l'albumine dans le tissu musculaire,
par **M. William MARCET.**

La découverte de la dialyse a donné à M. Marcet l'idée de profiter de ce nouveau mode de séparation pour faire de la saumure de la viande un aliment utile. Son procédé, qui date de 1862, consistait à évaporer la saumure au tiers de son volume, ce qui déterminait la séparation de la plus grande partie du sel, à placer le tiers restant sur le dialyseur et à l'y abandonner jusqu'à ce que le liquide ne possédât plus qu'une saveur salée agréable. Malheureusement, la solution alimentaire ainsi préparée ne fut pas trouvée assez riche en principes nutritifs, résultat facile à comprendre, puisque plusieurs de ces principes, les phosphates et lactates, la créatine et la créatinine avaient traversé le dialyseur, avec le chlorure de sodium.

Après avoir abandonné son procédé, M. Marcet chercha néanmoins à utiliser les faits qu'il avait observés, et à faire de la saumure la source la plus facilement utilisable de créatine et de créatinine. Il opère de la manière suivante : la saumure est concentrée au quart, abandonnée au refroidissement, décantée, puis traitée par l'alcool tant qu'il se précipite du chlorure de sodium; on filtre ensuite, et le liquide filtré renferme les lactates, la créatinine et la plus grande partie de la créatine. L'alcool étant chassé par distillation, on mélange le résidu avec une solution concentrée de chlorure de zinc, et le liquide, au bout de quelques semaines, se remplit d'une masse cristalline de chlorure double de créatinine et de zinc, et de créatine. Ces cristaux sont recueillis, lavés légèrement, puis dissous dans l'eau. La liqueur est traitée par l'oxyde de plomb à l'ébullition, et filtrée de nouveau ; elle ne renferme plus alors que la créatinine et la créatine, que l'on sépare à la manière ordinaire.

M. Marcet a été frappé également de la grande quantité d'albumine que renferme la saumure. Il est contraire, en effet, aux lois de la dialyse qu'un colloïde comme l'albumine se diffuse aisément à travers un autre colloïde tel que le tissu musculaire. Mais le tissu musculaire est formé de fibres réunies au moyen du tissu cellulaire, et un liquide renfermé dans le tissu musculaire peut être considéré comme obligé de traverser un nombre immense de membranes fines et d'espaces

cellulaires. Or, l'expérience directe prouve que l'albumine traverse aisément les membranes fines telles que celles qui recouvrent le foie du bœuf ou du mouton, mais non pas les membranes épaisses telles que l'intestin du porc. En cherchant le motif de cette différence, M. Marcet a été conduit à considérer le passage de l'albumine à travers les membranes minces comme s'effectuant sous l'influence de la porosité, et non à l'aide de la force de diffusion; et, par analogie, il a cru pouvoir conclure que la circulation de l'albumine à travers les muscles est un phénomène de distribution physique dû à la porosité, et non un phénomène de diffusion liquide.

CHIMIE AGRICOLE.

Sur la composition du pulqué, boisson fermentée retirée du Maguey (agave americana), par **M. BOUSSINGAULT** (1).

L'auteur, après avoir donné des renseignements sur les contrées où croît cette plante, sur ses caractères botaniques, sur la manière dont on la cultive et dont on en retire la séve, traite de la fabrication du *pulqué*.

La séve de l'agave, nommée *aguamiel*, possède une saveur aigrelette assez agréable; elle est sans odeur, opalescente, un peu mucilagineuse; l'ébullition y détermine une coagulation d'albumine.

1 litre de cette séve a donné un résidu qui, séché à 110°, pesait 76 grammes. (Dreyer.)

L'aguamiel est mis à fermenter dans des outres, très-largement ouvertes, en peau de bœuf. La fermentation tumultueuse dure trois jours; les écumes sont enlevées avec une sébile en bois pour empêcher la formation du chapeau. Le pulqué est alors soutiré dans un autre récipient, où il se dépose des matières albuminoïdes. Le dépôt rassemblé, on soutire le liquide dans un troisième vase, où a lieu la fermentation lente qui dure deux ou trois jours. Le pulqué ainsi préparé est trouble, laiteux, doux (*pulque dulce*).

Peu à peu il perd cette saveur sucrée, et il constitue le *pulque fuerte*, qui est âpre au goût, plus alcoolique et plus enivrant; dans les deux cas, il a une odeur de viande pourrie fort appréciée de la popula-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VII, p. 429.

tion indienne. La quantité de matière solide qu'il renferme en fait un véritable aliment en même temps qu'une boisson.

Le pulqué doit son opalescence à une matière blanche précipitable par l'alcool; elle est alors mêlée à de la cellulose, à de la gomme, et elle renferme, en outre, une matière albuminoïde, puisqu'elle fournit à l'analyse 3,13 pour 100 d'azote représentant près de 20 pour 100 d'albumine.

1 litre de pulqué de Trascala, pesant 976 grammes, contient :

	En volume.	En poids.
	—	gr.
Alcool absolu	74c.c.,05	58,76
Glucose		0,00
Glycérine		2,10
Acide succinique		1,40
Acide carbonique	308c.c.,08	0,61
Acide organique libre (malique?)		5,50
Acide butyrique, acide acétique		traces.
Acide lactique		0,00
Gomme		0,50
Ammoniaque toute formée		0,05
Potasse		0,85
Chaux, magnésie, acide phosphorique		2,50
Matière azotée (caséine?)		1,90
Eau, matières indéterminées		901,83
		976,00

C'est avec le cidre que cette liqueur a le plus d'analogie, et voici l'analyse comparative d'un litre de cidre de notre pays pesant 1002 grammes. Il contenait :

	En volume.	En poids.
	—	gr.
Alcool absolu	71c.c.,03	56,61
Glucose		15,40
Glycérine, acide succinique		2,56
Acide carbonique	13c.c.,60	0,27
Acide malique libre		7,74
Acide butyrique		0,00
Acide acétique		traces.
Acide lactique		0,00
Gomme		1,40
Ammoniaque toute formée		0,00
Potasse		1,55
Chaux, acide phosphorique, acide sulfurique, chlorure de sodium		0,20
Matière azotée		0,12
Eau, matières indéterminées		916,15
		1002,00

Le pulqué fournit un alcool de bon goût, et l'auteur termine en prouvant par des nombres comparatifs de cultures et de récoltes, que

parmi les plantes qui peuvent fournir de l'alcool, l'*agave americana*, à égalité de surface cultivée, paraît être la plus productive.

Sur la fermentation des fruits à noyau, par M. J. BOUSSINGAULT fils (1).

Ces recherches ont été entreprises dans le but de constater la perte en alcool que le distillateur éprouve soit dans la fermentation des fruits à noyau, soit pendant la distillation de ces fruits fermentés. Dans la fermentation, cette perte est très-considérable; elle dépend surtout de ce qu'une quantité notable de la matière sucrée échappe à l'action du ferment et que, par cela même, on la retrouve intacte dans les vinasses. Quant à la perte produite pendant la distillation, elle provient en grande partie de la manière de procéder des brûleurs; les tentatives faites jusqu'à présent pour remplacer l'alambic primitif par des appareils distillatoires perfectionnés ont complétement échoué; si on atténue la perte en alcool, on perd en qualité, car le liquide ne conserve pas son arome caractéristique.

L'auteur, avant de procéder à cette recherche, a fait une étude de la fermentation du moût de raisin et de pommes, dont voici les résultats : *Vin rouge de Lampertsloch.* Les essais ont porté sur 13 lit. 50 de moût provenant du raisin *pineau* noir, placés dans un vase en terre vernissée, le 18 octobre 1864. Le vin a été analysé le 5 novembre. Si l'on compare le moût au vin on a :

	Glucose. gr.	Alcool. gr.	Acide. gr.	Ammon. gr.	Alcool déduit du glucose disparu. gr.
18 octobre	2472,22	0,00	94,23	0,810	»
5 novembre	47,50	1118,50	101,43	0,000	»
	— 2324,72	+ 1118,50	+ 7,20	— 0,810	1239,27

On a obtenu les 0,90 de l'alcool qu'aurait dû produire le glucose disparu.

Cidre. — 1re expérience.

	Poids. kil.	Glucose. gr.	Alcool. gr.	Acide. gr.	Ammoniaq. gr.
27 sept. Moût	19,37	1836,28	0,00	77,48	0,097
29 oct. Cidre	17,77	135,05	781,23	71,44	0,035
		— 1701,23	+ 781,23	— 6,04	— 0,062

Les 1701gr,23 de glucose disparus auraient dû donner théoriquement

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t, VIII, p. 210.

809gr,50 d'alcool; on en a retiré 781gr,23, un peu moins que les 90 centièmes de la quantité théorique.

Deux autres expériences sur le moût de pommes ont donné des résultats analogues.

L'auteur a recommencé, en 1865, des essais sur le vin de Lampertsloch; seulement il a opéré la fermentation en vase parfaitement clos; voici les résultats :

	Volumes. lit.	Glucose. gr.	Alcool. gr.	Acide. gr.	Ammoniaq. gr.
15 sept. Moût	2,000	446,94	0,00	7,06	0,140
16 oct.. Vin	2,007	15,31	201,26	8,36	0,000
		— 431,63	+ 201,26	+ 1,30	0,140

Les 431gr,63 de glucose manquant auraient dû former théoriquement 220gr,61 d'alcool : on a obtenu 201gr,26, les 91 centièmes de ce que la théorie indiquait. L'acidité du vin s'est accrue. Comme en 1864, les 96 centièmes du glucose avaient disparu.

1° *Cerises.*

	kil.	Glucose. kil.	Alcool. gr.
Cerises mises à fermenter	190,44	30,16	0,00
Cerises fermentées	172,95	7,30	9,92
		— 22,86	+ 9,92

Les 22k,86 de glucose disparu auraient dû donner 11k,68 d'alcool; on en retiré 9k,92, les 85 centièmes. 25 centièmes de glucose avaient résisté et ont été retrouvés dans le liquide sorti de l'alambic après la distillation; cependant la fermentation avait été bien conduite.

Quant à la perte en alcool survenue pendant la distillation, il est facile de l'évaluer; dans les 172k,95 de cerises fermentées

	Alcool.
on a dosé	9k,92
Les 23 litres de kirsch qu'on en a retirés contenaient	8k,91
Différencé	1k,01

perte énorme due à l'imperfection du travail dans la distillation.

2° *Merises.*

	Volumes. lit.	Glucose. gr.	Alcool. gr.	Acide. gr.	Ammoniaq. gr.
26 juin. Pulpe	11,500	3124,09	0,00	78,55	0,464
12 juil. Mat. fermentée	10,694	1199,12	902,40	75,29	0,213
		— 1924,97	902,40 —	3,26	0,251

On n'a obtenu que les 92 centièmes de la quantité d'alcool indiquée par la théorie. 38 centièmes de glucose sont restés intacts pendant la fermentation.

Dans 100 centimètres cubes du kirsch obtenu, on a trouvé 0gr,011 d'acide cyanhydrique. Ces 100 centimètres cubes provenant de 300 centimètres cubes de liqueur fermentée, il en résulte que dans la totalité de cette liqueur il y avait 0gr,392 d'acide cyanhydrique.

Fermentation des cerises ayant conservé leur noyau. — Le kirsch est toujours le produit d'une semblable fermentation. On a opéré sur 8k,520 de cerises noires séparées de leur pédoncule. Le produit fermenté consistait en deux produits : un liquide d'un rouge carmin, et des cerises ayant conservé leur forme et retenant leur noyau ; voici le résumé de cette opération :

	Poids. kil.	Glucose. gr.	Alcool. gr.	Acide. gr.	Ammoniaq. gr.
Cerises fermentées	3,440	93,05	102,44	12,80	0,00
Liquide fermenté	4,677	382,25	291,70	24,18	0,243
		475,20	394,14	36,98	0,243
Cerises avant la fermentation	8,520	1349,23	0,00	26,00	0,273
		— 874,03	+ 394,14	+ 10,98	— 0,030

Les 874gr,03 de glucose disparus auraient dû fournir théoriquement 446gr,72 d'alcool ; on en a obtenu 394gr,14, c'est-à-dire les 88 centièmes.

L'ammoniaque provient probablement de nombreuses larves de diptères existant dans les cerises.

Les 65 centièmes seulement du glucose ont été modifiés pendant la fermentation ; 35 centièmes ont été retrouvés dans le produit fermenté.

Dans 100 centimètres cubes de kirsch retiré par la distillation et renfermant 19gr,37 d'alcool, on a trouvé 0gr,009 d'acide cyanhydrique.

Fermentation des prunes de mirabelle. — L'eau-de-vie de mirabelles (*zwetschenwasser*) possède un arome fort apprécié des consommateurs.

On a opéré sur 9k,65 de mirabelles sans noyau. Voici les résultats.

Après la fermentation :

	Poids. kil.	Glucose. gr.	Alcool. gr.	Acide exprimé en SO^3HO. gr.	Ammoniaque. gr.
Liquide	5,660	65,71	286,23	50,77	0,034
Pulpe	3,470	32,30	94,38	28,45	»
Total	9,130	98,05	380,61	79,22	

Avant la fermentation :

Mirabelles	9,650	1664,53	0,00	28,96	0,320
Différence	— 0,520	— 1566,48	+ 380,61	+ 50,26	+ 0,286

Il y a eu un déficit considérable en alcool, car les 1566gr,48 de glu-

cose disparus auraient dû donner 800gr63 d'alcool; or, on a seulement obtenu les 48 centièmes de ce qu'indiquait la théorie. Il y a eu un développement anormal d'acide.

Les 62 centièmes du glucose contenu dans les prunes après l'interversion ont été modifiés. Ce qui manque en alcool est tel qu'on est amené à se demander si la matière sucrée intervertie était en totalité du sucre analogue au sucre de canne pouvant éprouver la fermentation alcoolique, bien qu'il ne réduise pas la liqueur de Fehling. Les 727gr,5 de glucose disparus auraient dû produire 372 grammes d'alcool; on en a eu 380gr,6, un peu plus que le nombre théorique, ce qui impliquerait la présence d'une certaine quantité d'un sucre fermentescible ne réduisant pas la liqueur de Fehling, mais en proportion bien moindre que celle déduite du dosage fait après l'interversion par un acide.

L'auteur fait remarquer que si l'on en excepte les cerises, le glucose préexistant dans les fruits a été en grande partie détruit pendant la fermentation. En ce qui concerne le vin de cerises, il y a tout lieu de penser que le sucre réducteur qu'on y a constaté n'était pas fermentescible, car la lie avait l'aspect et l'odeur de la levûre; c'est à peine si ce liquide, en un mois, a dégagé quelques bulles de gaz, et enfin son alcool n'a pas augmenté. Il en a été de même pour les merises.

Ainsi, dans ces expériences, 82 grammes de sucre réducteur provenant des cerises et 112 grammes de sucre réducteur provenant des merises n'ont pas fermenté. 8 litres de liquide fermenté, provenant de ces fruits, ont été évaporés. On a obtenu un sirop épais qui n'a pas cristallisé; par des traitements alcooliques, en faisant intervenir la magnésie comme décolorant, on est parvenu à isoler une substance cristalline ayant la saveur fraîche et sucrée du glucose de fruits. Ce glucoside diffère-t-il du glucose ordinaire, dont la résistance serait due à quelque circonstance passée inaperçue, ou bien ce glucoside, réduisant la liqueur de Fehling, et ne fermentant pas, est-il identique ou analogue à la dulcine que M. Pelouze a retirée du sorbier?

La perte en alcool, constatée pendant la préparation du kirch, n'est donc pas uniquement due au mode opératoire. La grande différence est due à ce que, en dosant, par la liqueur de Fehling, le glucose dans les cerises, on confond réellement deux sortes de sucres réducteurs, l'un fermentescible, l'autre résistant à la fermentation, et par conséquent ne contribuant en aucune façon à la production de l'alcool.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Extinction des incendies, par M. LEROUE (1).

L'auteur admet la possibilité d'éteindre les incendies par l'emploi de l'acide carbonique. On pourrait aussi, selon lui, faire usage de phosphate de soude, de sulfate, de carbonate ou de chlorhydrate de la même base.

Fabrication de la soude et de la potasse, par M. HUNTER (2).

L'auteur a observé que les sulfates de sodium ou de potassium sont complétement décomposés par la chaux lorsqu'on opère cette décomposition sous pression. La densité de la solution des sulfates employés doit être égale à 1,100, et la chaux doit être ajoutée sous la forme de lait. Un excès de chaux est favorable à la réaction. Plus la pression est forte, plus la décomposition est prompte. La filtration ou la décantation doivent être opérées également sous pression.

Le procédé de M. Hunter est actuellement essayé sur une grande échelle en Angleterre; nous y reviendrons si les résultats sont reconnus favorables.

Fabrication de l'acide acétique pur au moyen de l'acide pyroligneux, par M. RICHTER (3).

Dans la fabrication actuellement en usage, on prépare un pyrolignite de calcium ou de sodium, et on soumet ces sels à une torréfaction ménagée qui détruit les matières empyreumatiques; mais il arrive d'ordinaire qu'avec le pyrolignite de calcium une notable portion d'acide acétique est perdue, à cause du peu d'affinité de l'acide pour la chaux, et qu'avec le pyrolignite de sodium beaucoup de matières goudronneuses restent mélangées au sel à cause de sa fusibilité. Ce sel fondu forme en effet des croûtes épaisses qui ne laissent pas facilement dégager les vapeurs empyreumatiques.

M. Richter obvie à ces inconvénients en opérant avec le pyrolignite

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 386 (1866).

(2) London, *Journal of Arts*, avril 1866, p. 222, et Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXII, p. 172.

(3) *Deutsche Industriezeitung*, 1866, p. 333, et Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CLXXXII, p. 174.

de baryum, qu'il prépare économiquement au moyen du carbonate naturel (withérite); il sature les dernières portions d'acide avec du carbonate de sodium.

Le pyrolignite de baryum ne se décompose qu'à une température très-élevée; il n'est pas fusible, de sorte qu'il remédie aux deux genres d'accidents que nous avons signalés en commençant. L'addition du carbonate de sodium a pour but de donner à la masse plus de consistance; si l'on opérait avec le pyrolignite de baryum seul, on aurait à craindre des pertes provenant de l'état pulvérulent auquel ce sel est amené par la torréfaction.

Fabrication des jaunes d'urane à Joachimsthal, en Bohême, par M. E. WYSOCKI (1).

L'oxyde d'uranium et certains uranates sont employés depuis quelques années dans les cristalleries et dans les fabriques de porcelaines : la consommation de ces produits augmente journellement; elle a décuplé depuis 1855 et atteint aujourd'hui un chiffre annuel de 5000 kil. M. Wysocky, directeur de l'usine de Joachimsthal en Autriche, a publié récemment sur la préparation des diverses couleurs à base d'urane une notice intéressante dont nous extrayons les faits suivants :

Le minerai employé à Joachimsthal renferme environ 40 p. % d'oxyde d'uranium; on y trouve, en outre, de l'arsenic, du soufre, un peu de vanadium, de molybdène, de tungstène, et de plus, de la silice, du fer, du manganèse, de l'alumine, du cobalt, du nickel, du cuivre, du bismuth, du plomb, de l'argent, de la chaux et de la magnésie. — Ce minerai sert à la préparation de trois sortes de jaune d'urane :

1° Jaune clair;

2° Jaune orangé;

Ces deux produits sont de l'uranate de sodium.

3° Uranate d'ammonium, désigné dans le commerce sous le nom d'*oxyde d'urane*. Il est d'un beau jaune citron.

Le minerai, réduit en poudre, est introduit, par charge de 60 kilogr. environ, dans un four que l'on chauffe progressivement pendant quelques heures. Ce grillage a pour but d'enlever l'arsenic et le soufre, et d'autre part, de transformer en peroxyde l'uranium qui, on le sait, existe à l'état d'oxyde noir dans le minerai.

Cette première opération est terminée lorsqu'on n'observe plus de dégagement d'acide sulfureux.

(1) Dingler's. *Polyt. Journ.*, t. CLXXVI, p. 448.

On laisse alors la température du four s'abaisser un peu, puis on ajoute à la masse 1,5 p. % de son poids de sel de soude et 2 p. % d'azotate de sodium : on recommence alors à chauffer et on pousse le feu, vivement surtout quand on approche de la fin. Le mélange est brassé convenablement de façon à ce que toutes les parties du minerai soient également attaquées. Dans cette seconde opération, l'uranium est complétement transformé en peroxyde, qui se combine avec la soude.

Le minerai grillé, refroidi et tamisé, est introduit par parties de 25 kil. dans des cuves garnies de filtres, où il est lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus sensiblement le chlorure de baryum : on enlève ainsi tous les sels solubles : tungstates, molybdates, arséniates, etc., qui se sont formés avec la soude, tandis que l'uranate de sodium reste insoluble avec le fer, le cobalt, le cuivre, le nickel, etc.

On délaye ce résidu avec de l'eau chaude de manière à en faire une bouillie claire, on y ajoute environ 12 kil. d'acide sulfurique à 66° (exempt d'arsenic), et on laisse réagir pendant deux heures : il est bon d'ajouter à l'acide sulfurique une petite quantité (0^k,500 à 1 kil.) d'acide azotique pour que l'on soit bien certain d'avoir peroxydé tout l'uranium.

On étend alors le tout d'une quantité convenable d'eau, et l'on a ainsi une solution de sulfate d'uranium, renfermant également les autres métaux : comme résidu insoluble, on a de la silice, du sulfate de chaux, de l'oxyde de fer et quelquefois de l'argent. On décante avec soin et on lave le résidu jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus avec le ferrocyanure de potassium la réaction caractéristique de l'uranium. (Ces eaux faibles peuvent servir à étendre le mélange du minerai grillé et d'acide sulfurique.)

La solution bien claire est alors traitée par du carbonate de sodium, qui précipite tous les métaux, y compris l'uranium, mais un excès de soude le redissout en formant un carbonate double d'uranium et de sodium; on obtient ainsi une belle solution jaune qui ne renferme plus que des traces de matières étrangères, quelquefois des bicarbonates de chaux ou de fer, dont on la débarrasse par une ébullition de quelques heures. Cette solution jaune fournit les trois sortes de jaune d'uranium suivant le traitement qu'on lui fait subir.

Pour produire le jaune clair, on fait bouillir la solution du carbonate double dans des chaudières en cuivre, et on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique très-faible, tant qu'il se dégage de l'acide carboni-

que ; l'opération est réussie lorsque le papier de tournesol bleu ne rougit pas et lorsque le ferrocyanure de potassium n'accuse pas dans la solution la présence de l'uranium.

On filtre; les eaux-mères ne renferment plus que du sulfate de sodium, et le précipité constitué par l'uranate de sodium n'exige plus qu'un lavage et une dessication pour être livré à la consommation. — Ce procédé est dû à M. A. Patera.

Pour produire l'orange d'urane, M. Wysocky décompose le carbonate double d'uranium et de sodium par la soude caustique; la précipitation se fait d'autant mieux que la liqueur est plus chaude. L'uranate de sodium qui se forme dans ces conditions est d'une belle couleur orangée et constitue une nouvelle couleur introduite dans l'industrie depuis 1858.

Enfin, pour préparer l'uranate d'ammonium, on ajoute à la solution du carbonate double, une quantité convenable de sulfate d'ammonium et on fait bouillir; l'acide carbonique disparaît à l'état de carbonate d'ammonium, et en même temps il se forme un précipité jaune d'uranate d'ammonium; on le lave avec de l'eau chaude, à laquelle on fait bien d'ajouter du sel ammoniac (exempt de fer) pour empêcher qu'une petite quantité d'uranate ne se dissolve; lorsque les eaux de lavage ne se troublent plus par le chlorure de baryum, l'opération est terminée; il ne reste plus qu'à recueillir et à faire sécher le produit. Dans cette préparation, on pourrait remplacer le sulfate d'ammonium par le sel ammoniac, mais il n'y a ni intérêt ni avantage à le faire.

L'uranate d'ammonium est le produit le plus commode et le plus économique pour préparer les divers composés de l'uranium.

Nouveau procédé de fabrication de la céruse, par M. Peter SPENCE (1).

Ce procédé repose sur la solubilité de l'oxyde et du carbonate de plomb dans les alcalis caustiques, et sur leur insolubilité dans les carbonates alcalins. M. Spence propose de l'appliquer au traitement d'un minerai de plomb quelconque, qui, par calcination, peut être converti en oxyde ou carbonate de plomb. Le minerai ayant été grillé, on le traite par une solution étendue et chaude d'alcali caustique (soude caustique) qui dissout le plomb, en laissant insolubles les oxydes de fer, de cuivre, etc. (M. Spence mentionne également l'oxyde de zinc comme n'étant pas dissous; on peut cependant avoir quelques doutes à cet

(1) *Chemical News*, sept. 1866, n° 356, p. 148.

égard.) On décante la solution alcaline renfermant le plomb, et on la sature par l'acide carbonique. Le plomb est immédiatement précipité à l'état de carbonate et d'oxyde, constituant une céruse qui, d'après M. Spence, se comporte tant comme matière colorante que comme vernis de poteries, exactement à la manière des céruses fabriquées d'après d'autres procédés. Le précipité n'a plus qu'à être lavé et séché. La solution alcaline carbonatée est ensuite de nouveau rendue caustique par l'hydrate de chaux et sert immédiatement au traitement d'une nouvelle quantité de minerai de plomb grillé.

Argenture des glaces, par **M. CAREY LEA** (1).

Il n'est pas rare dans l'argenture des glaces de voir, en certains endroits, l'argent se déposer terne et gris, tandis qu'à côté il possède le plus vif éclat métallique. L'auteur ayant constaté naguère l'influence favorable que la lumière solaire exerce sur la dorure galvanique, fut amené à essayer également l'action qu'elle exercerait dans le cas présent, et il observa qu'en opérant à la lumière directe du soleil, toute inégalité, toute tache disparaissait pour faire place à un beau miroir métallique.

Il recommande d'opérer de la façon suivante : La glace à argenter est disposée près d'une fenêtre et protégée des rayons directs du soleil par un écran. On la nettoie le plus complétement possible (par exemple, avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium), puis on y verse la solution d'argent, et on enlève l'écran de façon à ce que les rayons du soleil frappent la glace. L'opération est terminée après 10 minutes environ; mais il est préférable de laisser la couche d'argent augmenter d'épaisseur, et pour cela, de laisser sécher le liquide à la surface du verre. On obtient ainsi des miroirs irréprochables.

Emploi de la nitroglycérine dans les carrières de grès vosgien, près de Saverne, par **M. E. KOPP** (2).

Préparation.—On commence par mélanger dans une tourie de grès, placée dans l'eau froide, de l'acide nitrique fumant avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré.

D'un autre côté, on évapore dans une marmite de la glycérine du

(1) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXII, p. 24.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 189 (1866).

commerce, exempte de chaux et de plomb, jusqu'à ce qu'elle marque 30 à 31° Baumé.

L'ouvrier verse ensuite 3,300 grammes du mélange acide bien refroidi soit dans un ballon de verre, soit dans une capsule de porcelaine ou de grès, et il y fait couler lentement, en remuant constamment, 500 grammes de glycérine. Le vase doit être constamment entouré d'eau froide.

On abandonne le mélange au repos pendant 5 à 10 minutes, puis on le verse dans cinq à six fois son volume d'eau froide, à laquelle on imprime un mouvement de rotation.

La nitroglycérine se précipite sous la forme d'une huile lourde qu'on lave avec un peu d'eau, et qu'on décante ensuite dans des bouteilles où on la conserve. Elle est alors un peu acide et aqueuse, mais cela est sans inconvénient lorsqu'elle doit être employée peu de temps après sa préparation.

C'est un liquide huileux, jaune ou brun, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Exposée à un froid même peu intense, mais prolongé, elle cristallise en aiguilles allongées. Son maniement est facile et peu dangereux; elle n'est que difficilement inflammable par un corps en combustion lorsqu'on la répand à terre, et elle ne brûle que partiellement. On peut briser sur des pierres un flacon renfermant de la nitroglycérine sans qu'elle détone; elle peut même être volatilisée sans décomposition par une chaleur ménagée; mais si l'ébullition devient vive, la détonation est imminente.

Un choc violent est le meilleur moyen pour la faire détoner. Une goutte de nitroglycérine tombant sur une plaque de fonte moyennement chaude se volatilise tranquillement; si la plaque est rouge, la goutte s'enflamme et brûle sans bruit; mais si la plaque, sans être rouge, est assez chaude pour que la nitroglycérine entre immédiatement en ébullition, la goutte se décompose avec une violente détonation.

La nitroglycérine, surtout lorsqu'elle est impure et acide, peut se décomposer spontanément au bout d'un certain temps, avec dégagement de gaz.

Il est probable que c'est à une pareille cause que sont dues les explosions spontanées qui ont eu lieu à San-Francisco et à Aspinwall.

La nitroglycérine possède une saveur à la fois sucrée, piquante et aromatique; c'est une substance toxique provoquant, à petites doses, des maux de tête. Sa vapeur produit des effets analogues, et cette

circonstance pourrait bien être un obstacle à son emploi dans les galeries des mines profondes.

Sous l'influence des agents réducteurs, la glycérine est régénérée; les alcalis caustiques la décomposent en nitrate et en glycérine.

Mode d'emploi. — Supposons qu'on veuille détacher une assise de roches. A $2^m,50$ ou à 3 mètres de distance du rebord extérieur, on fonce un trou de mine d'environ 5 à 6 centimètres de diamètre et de 2 à 3 mètres de profondeur. On verse dans ce trou 1500 à 2000 gram. de nitroglycérine. On y fait ensuite descendre un petit cylindre en bois ou en carton, d'environ 4 centimètres de diamètre et 5 à 6 centimètres de hauteur, rempli de poudre ordinaire; à ce cylindre est fixé une mèche ou fusée de mine ordinaire qui y pénètre à une certaine profondeur pour assurer l'inflammation de la poudre. On verse ensuite du sable fin dans le trou de mine jusqu'à ce qu'il soit entièrement rempli; on coupe la mèche à quelques centimètres de l'orifice du trou, et on y met le feu. Au bout de 8 à 10 minutes, la combustion de la mèche étant arrivée au cylindre, la poudre s'enflamme. Il en résulte un choc violent qui fait détoner instantanément la nitroglycérine, et l'explosion est si subite que le sable n'est pas projeté.

On voit toute la masse du rocher se soulever, se déplacer, puis se rasseoir tranquillement sans aucune projection ; on n'entend qu'une détonation sourde. Des masses formidables de la roche se trouvent légèrement déplacées et fissurées dans tous les sens, et prêtes à être débitées mécaniquement.

Le principal avantage réside dans ce fait que la pierre n'est que peu broyée et qu'il n'y a que peu de déchet. Avec la charge indiquée plus haut on peut détacher 40 à 80 mètres cubes de roc assez résistant.

Sur les résines, par **M. H. VIOLETTE** (1).

Les résines copal-calcutta et leurs congénères, ainsi que le karabé, qui font la base des vernis, ne sont pas directement solubles dans l'éther, les huiles grasses et essentielles. L'auteur a montré qu'elles le deviennent lorsque, par une distillation préalable, elles ont perdu 25 p. $^0/_0$ de leur poids.

Voici le résultat des nouvelles recherches de l'auteur :

1° Ces résines étant chauffées en vases clos à 350 ou 400° acquièrent,

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 461 (1866).

sans rien perdre de leur poids, la propriété de se dissoudre à froid ou à chaud dans les liquides indiqués plus haut, et constituent d'excellents vernis;

2° Ces résines étant chauffées en vases clos à 350 ou 400°, non plus seules, mais mêlées à un ou plusieurs des liquides précédents, se dissolvent parfaitement dans ces derniers et constituent de nouveaux et très-beaux vernis;

3° La résine copal-calcutta, chauffée comme ci-dessus avec $^1/_3$ d'huile de lin siccative et $^4/_3$ d'essence de térébenthine, donne, sans aucune perte de matière, un vernis gras, clair, limpide, d'une belle couleur citrine.

Les résines acquièrent donc des propriétés nouvelles sous la double influence de la chaleur et de la pression; celle-ci s'élevait jusqu'à 20 atmosphères dans les expériences précédentes.

Sur la fabrication des matières colorantes, dérivées du goudron de houille, par M. COUPIER.

M. Coupier commence par préparer les hydrocarbures du goudron de houille dans un état de pureté absolu : il sépare la benzine d'avec le toluène, ce dernier d'avec le xylène, et il obtient ainsi trois produits bouillant l'un à 80°, l'autre à 110°, le troisième à 130°; le mélange de ces trois produits constitue l'huile de houille, qui sert d'ordinaire à la préparation de l'aniline du commerce.

L'appareil de M. Coupier est analogue à celui dont on se sert dans la fabrication de l'alcool. C'est une chaudière surmontée d'une colonne, qui communique avec une série de 4 ou 5 ballons renfermés dans un réservoir commun plein d'eau; le dernier de ces ballons est mis en rapport avec un serpentin convenablement refroidi.

Supposons qu'il s'agisse de préparer de la benzine pure; on remplira la chaudière d'huile de houille convenablement épurée et on chauffera jusqu'à l'ébullition. Les vapeurs monteront peu à peu jusqu'à la partie supérieure de la colonne, en se dépouillant successivement des portions les moins volatiles, qui se condensent et retombent dans la chaudière. De là, elles se rendront dans le premier ballon; l'eau du réservoir étant maintenue à 80°, le toluène, le cumène et toutes les huiles bouillant à une température supérieure, ne pourront plus conserver l'état de vapeur et se condenseront; la benzine seule, bouillant aux environs de 80°, pourra parcourir en vapeur la série des cinq ballons et viendra se condenser dans le réfrigérant. Les huiles condensées dans les premiers ballons retournent directement dans la colonne.

Si c'est du xylène qu'on veut préparer, on remplace l'eau du réservoir par un liquide pouvant être chauffé au-dessus de 100°, et on porte sa température aux environs de 130°.

M. Coupier est arrivé ainsi à fractionner les huiles de houille avec une perfection telle que chacune d'elles représente des produits presque chimiquement purs.

On conçoit facilement qu'avec ces hydrocarbures on puisse préparer de l'aniline, de la toluidine et de la xylidine pures : c'est la transformation de chacun de ces alcaloïdes en matière colorante, qui fait l'objet des brevets nos 71106 et 72445, pris récemment par M. Coupier. On se rappelle que, d'après M. Hofmann, la rosaniline ne se forme que lorsqu'on opère sur un mélange d'aniline et de toluidine; chacune de ces bases, prise isolément, est incapable de produire du rouge. Les expériences de M. Coupier sont en opposition complète avec l'opinion de M. Hofmann.

M. Coupier prépare, en effet, des matières colorantes rouges avec la xylidine pure et avec la toluidine telle qu'il l'obtient par la réduction du nitrotoluène préparé avec du toluène bouillant à 98°. Cette toluidine, à la vérité, n'est pas cristallisée; la toluidine cristallisée ne donne d'ailleurs pas de rouge; aussi M. Coupier n'appelle-t-il pas son rouge : *rouge de toluidine*, mais bien *rouge de toluène*, pour rappeler son origine.

La préparation du rouge de toluène se fait de la manière suivante : dans un alambic en fonte, chauffé à feu nu, on traite 100 parties de toluidine bouillant de 198 à 202°, par 160 parties d'acide arsénique, renfermant 75 parties d'acide réel et 25 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On porte rapidement la température à 150 ou 160°, et on la maintient dans ces limites pendant 3 heures environ; la masse alors doit s'être épaissie de façon à ce qu'elle puisse s'étirer en fils longs et cassants. On retire le tout du feu, et on procède à l'extraction et à la purification comme d'habitude. La présence de l'acide chlorhydrique, qui, avec la différence de température, constitue les points nouveaux de ce procédé, est indispensable, dit M. Coupier, pour donner plus de fusibilité à la masse et l'empêcher de se prendre au fond de la cornue, ce qui en amènerait forcément la destruction partielle.

On peut aussi traiter 67 parties de toluidine par 95 parties de nitrotoluène, préparé avec du toluène pur, 65 parties d'acide chlorhydrique et 7 parties de chlorure ferreux, ou son équivalent en perchlorure de fer. — On chauffe pendant 3 heures aux environs de 190°. La présence du chlorure de fer facilite singulièrement la réaction.

Ce procédé, on le voit, est analogue à celui qui a été décrit dans le mémoire de M. Staedeler (1), et qui a été ultérieurement breveté par M. Holliday (brevet n° 71114), pour la transformation de *l'aniline commerciale* en matières colorantes.

Pour la préparation du *rouge de xylidine*, M. Coupier donne les proportions suivantes : 100 parties de xylidine, 140 parties d'acide arsénique à 75 p. %, 20 parties d'acide chlorhydrique ; il chauffe ce mélange pendant 3 heures, entre 130 et 140°. Il arrive au même résultat en chauffant, à 200°, 75 parties de xylidine et 105 parties de nitroxylène.

Lorsqu'au lieu d'opérer sur la toluidine ou sur la xylidine on emploie de l'aniline, on obtient des matières colorantes violettes ou bleues. M. Coupier recommande de chauffer pendant 4 à 6 heures, entre 180 et 195°, un mélange de 10 parties d'aniline provenant d'une benzine bouillant à 81°,5, 3 parties d'acide nitrique à 40° B. et 12 parties d'acide chlorhydrique, ou bien encore un mélange de chlorhydrate d'aniline et de nitrobenzine pure. (Voir le mémoire de M. Staedeler pour la comparaison des procédés.)

Le fait capital qui ressort de ces diverses données est la production de matières colorantes avec des alcaloïdes purs, c'est-à-dire dans des conditions essentiellement différentes de celles que M. Hofmann a déclaré être indispensables à la production de ces matières. Nous ne tarderons sans doute pas à être éclairés sur cette nouvelle génération de la fuchsine, et les travaux scientifiques qui, de divers côtés, sont en train, nous feront prochainement connaître s'il existe des différences de composition entre la rosaniline, le rouge de xylidine et le rouge de toluène.

Terminons cet exposé en disant que M. Coupier annonce obtenir par ces procédés 40 p. % de matière colorante cristallisée, laquelle matière donnerait en teinture des nuances *deux fois* plus foncées que le rouge commercial ; nous ne pouvons nous défendre de trouver ces résultats bien surprenants. (*Brevets.*)

Préparation des dérivés éthylés, méthylés et amylés de l'aniline production de matières colorantes violettes au moyen de ces dérivés, par **MM. POIRRIER** et **CHAPPAT**.

Le but que se sont proposé MM. Poirrier et Chappat est d'arriver à produire des matières colorantes violettes ou bleues capables de riva-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 218 (1866).

liser avec le violet d'Hofmann, sans passer par le rouge d'aniline. M. Ch. Lauth a fait voir, dès 1860, que la méthylaniline se transforme très-facilement, sous l'influence de divers agents, en belles matières colorantes violettes. Les procédés indiqués aujourd'hui par MM. Poirrier et Chappat sont fondés sur des réactions analogues. La matière première qu'ils emploient est un des alcalis secondaires ou tertiaires dérivés de l'aniline et de ses homologues par le remplacement de H ou 2 H au moyen d'un radical alcoolique : ils emploient de préférence la méthyls ou la diméthylaniline, et font connaître divers procédés pour l'obtention de ces alcaloïdes.

1. Chauffer pendant 3 à 4 heures dans des autoclaves en fer ou en fonte émaillée, et à une température de 250° à 300°, un mélange de 100 parties de chlorhydrate d'aniline et de 50 à 80 parties d'alcool méthylique.

Le produit de la réaction, consistant, pour la majeure partie, en chlorhydrate de méthylaniline, est décomposé par un alcali, et purifié par distillation.

2. Chauffer à 300° pendant plusieurs heures un mélange formé de 100 parties d'aniline, 50 à 80 parties d'alcool méthylique, 100 parties de sel ammoniac. On obtient dans ce cas la méthylaniline elle-même.

3. Faire réagir sur l'aniline les éthers nitriques et opérer soit à froid, en laissant le mélange en contact pendant un temps suffisamment prolongé, soit à 100°; dans ce cas la réaction est très-prompte.

4. Faire réagir sur l'aniline les chlorures alcooliques et opérer soit à l'air libre, soit sous pression.

Quelque soit le procédé employé, on obtient généralement un mélange d'aniline, de méthyl- et de diméthylaniline, ce dernier alcaloïde augmentant naturellement en raison de la quantité d'alcool mise en réaction.

Les dérivés méthylés de l'aniline se transforment en matières violettes ou d'un bleu violet, sous l'influence d'un très-grand nombre de corps, parmi lesquels MM. Poirrier et Chappat citent le bichlorure d'étain, l'iodure de mercure, le chlorure d'iode : la réaction a lieu généralement vers 100° ; elle donne naissance à une matière d'autant plus bleue que l'aniline est plus méthylée ; de toute façon, on peut *bleuter* le violet une fois obtenu en le traitant, après purification, par un iodure alcoolique.

Voici quelques-unes des recettes indiquées :

1. Ajouter par petites portions à 1 partie de méthylaniline 5 à 6 parties de bichlorure d'étain ; chauffer et maintenir le mélange à 100° jusqu'à

ce qu'il prenne une consistance très-épaisse. Traiter à plusieurs reprises par un alcali caustique pour enlever l'étain, puis purifier le violet comme la plupart des autres couleurs d'aniline.

On peut remplacer le bichlorure d'étain par le chlorure d'iode étendu de 5 à 6 fois son poids d'eau, ou par un mélange capable de le produire, et traiter, par exemple, 100 parties de méthylaniline par 20 parties d'iode et 20 parties de chlorate de potassium.

3. Une partie de méthylaniline, 1 partie et demie de bichlorure de mercure, 1 partie chlorate de potassium.

4. Une partie de méthylaniline, 3 parties d'iodure de mercure, 1 partie de chlorate de potassium.

5. Une partie de méthylaniline, 3 à 4 parties de trichlorure de benzine.

Chauffer dans ce cas, de 150 à 160°.

Les violets obtenus dans ces diverses réactions sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique : on les applique sur tissu par les procédés usités pour les autres conleurs d'aniline. (*Brevet* n° 71970.)

Dans un brevet plus récent (n° 72561), les auteurs annoncent avoir produit du vert et du bleu, en chauffant un mélange d'iodure ou de bromure alcoolique avec les violets obtenus par la méthylaniline. Leur mode opératoire consiste à chauffer en vase clos, pendant 24 heures environ et à 100°, un mélange de 1 partie de violet, 2 parties d'iodure alcoolique, 2 parties de méthylène, 1/5 partie d'acide sulfurique.

Quand l'opération est terminée, on sature la masse par un alcali; la matière colorante verte est précipitée; il suffit de filtrer pour séparer ces deux produits.

La formation de produits analogues a lieu lorsqu'on opère avec les *violets d'aniline* ou les *violets de rosaniline*.

Procédé d'enlevage des matières colorantes dérivées de l'aniline, par MM. DANGEVILLÉ et GAUTIN.

Le procédé généralement employé jusqu'ici consiste à faire réagir sur les matières colorantes des agents réducteurs qui les transforment en leucaniline ou en leucaniline mono-, bi-, et triphénylique, etc.; mais il arrive fréquemment que ces leucanilines, dont le tissu ne peut pas toujours être débarrassé, se réoxydent au contact de l'air et donnent de nouveau naissance à leurs dérivés colorés. Les inventeurs détruisent les matières colorantes par oxydation; l'agent qu'ils emploient est le

permanganate de potassium, qu'on peut épaissir dans le cas de l'impression, au moyen de kaolin, de terre de pipe, ou de silice en gelée. La réaction a lieu très-promptement, et donne naissance à des matières incolores et à du peroxyde de manganèse, qu'un simple passage en acide sulfureux faible enlève complétement. (Brevet n° 72735.)

Teinture de la laine en noir d'aniline, par **M. John LIGHTFOOT** (1).

Jusqu'à présent, le noir d'aniline, dont les applications sont devenues si nombreuses, n'a pu être fixé sur la laine. Quel que soit le procédé employé, la couleur qui se développe n'a jamais l'intensité désirable; fréquemment même on n'arrive à produire que du brun au lieu d'obtenir la belle couleur noire qui a fait le succès de ce nouveau dérivé de l'aniline. On attribue ce résultat négatif à l'action réductrice de la laine. Le procédé de M. Lightfoot vient confirmer cette manière de voir. Il consiste, en effet, en une oxydation préalable des fils ou des tissus à teindre ou à imprimer. Pour un kil. de laine, on prépare une dissolution de chlorure de chaux, composée comme il suit : 60 litres d'eau, 180 grammes d'acide chlorhydrique, 1,300 grammes d'une solution de chlorure de chaux faite avec un kil. de chlorure sec et 10 litres d'eau.

La température du bain étant portée à 38°, on y manœuvre la laine pendant 20 ou 30 minutes, jusqu'à ce qu'elle ait pris une coloration jaune; à ce moment, on la retire, on lui donne un lavage complet et on la sèche.

Les fils ou tissus ainsi préparés sont traités de la façon ordinaire; on teint ou l'on imprime avec le noir de Lightfoot ou avec celui de Lauth; on aère et on lave soit au savon faible, soit au chromate.

L'expérience suivante prouve bien que la laine, préparée comme il vient d'être dit, est réellement oxydée. On verse dans deux petits tubes de verre une solution de permanganate de potassium, et l'on ajoute à l'un un échantillon de laine non préparée, à l'autre un échantillon de laine passée au chlorure de chaux. La solution renfermée dans le premier tube sera réduite instantanément; l'autre restera colorée en pourpre.

M. Lightfoot applique son procédé aussi bien aux tissus de laine pure qu'aux tissus mélangés laine et coton.

(1) *Chemical News*, août 1866, p. 59, et Dingler's, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 147.

Distinction de la laine et de la soie d'avec le coton dans les tissus et les filés, par **M. LIEBERMANN** (1).

Le procédé généralement en usage consiste à teindre les tissus et les fils dans lesquels on veut distinguer le coton d'avec les matières animales, au moyen d'une solution d'acide picrique; cette substance ne teint pas les matières végétales, tandis que la laine et la soie se colorent en jaune; mais comme la teinture à l'acide picrique ne donne que des nuances claires, il est assez difficile de bien distinguer les fibres les unes des autres.

La fuchsine ne donne pas non plus de très-bons résultats, parce que le coton lui-même s'y colore.

Le procédé indiqué par l'auteur consiste à teindre les tissus avec les fils à examiner dans une solution aqueuse de *rosaniline*, qu'il prépare en ajoutant un alcali à une dissolution de fuchsine jusqu'à complète décoloration; la liqueur filtrée constitue l'agent de M. Liebermann.

Il suffit d'y tremper les tissus ou les filés à examiner et de laver ensuite à grande eau, pour voir la soie et la laine se teindre en rouge foncé, tandis que le coton est resté blanc. La coloration ainsi obtenue est si intense qu'elle permet de compter, à l'œil nu, les différentes fibres.

Ce procédé s'applique aussi bien aux tissus teints qu'aux tissus blancs.

Distinction des tissus de soie et des tissus de laine (2).

Les fils du tissu à essayer sont plongés dans une dissolution de plombate de soude qu'on a obtenue en faisant bouillir de la litharge ou du minium dans la soude caustique; les fils de laine contenant du soufre deviennent noirs; au contraire, les fils de soie ne changent pas de couleur. Il y a un procédé déjà ancien et qui consiste à traiter le filament par l'acide azotique; la soie est *dissoute*, la laine est seulement resserrée. Bw.

Huile sans goût extraite de la graine du pavot blanc des Indes, par **M. OUVRY**.

L'inventeur a enlevé *le goût de poussière* qui caractérisait l'huile de pavot blanc des Indes, en lavant préalablement les graines à l'eau. L'appareil est très-simple et consiste en un grand baquet, d'une con

(1) Dingler's, *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXI, p. 133.

(2) *Moniteur scientifique*, 1866, n° 234, p. 846.

tenance de 4 hectolitres, muni vers la partie inférieure d'une toile métallique destinée à retenir les graines; on verse dans ce baquet 2 hectolitres d'eau et 100 kilogrammes de graines, et on agite fortement le tout; on sépare les graines qui surnagent, car elles sont moins bonnes, puis on fait écouler l'eau par le fond: les graines sont ensuite séchées au soleil, et elles donnent alors par la pression, dit M. Ouvry, une huile analogue à celle de colza et pouvant être employée aux mêmes usages. (*Brevet.*) Bw.

Huile d'éclairage, par M. BAUDIN fils.

Voici la composition de cette huile :

Huile amylique	20	p. %
— de schiste ou de boghead	40	
— de houille	40	

On distille un mélange d'huiles de schiste et de boghead; le produit distillé est traité par 5 p. % d'acide sulfurique, puis lavé, d'abord avec une dissolution contenant 2 p. % de potasse caustique, ensuite avec de l'eau froide.

Le liquide décanté est mélangé à l'alcool amylique et distillé jusqu'à ce qu'il atteigne une densité de 0,860; la partie distillée peut seule servir à l'éclairage; le surplus est conservé pour l'opération suivante. (*Brevet.*) Bw.

Vernis et siccatifs vermifuges, par M. DROMAIN.

L'inventeur obtient ces vernis et siccatifs en mêlant aux résines et aux dissolvants ordinairement employés soit du quassia amara, soit de la chénopode, de la santonine ou du sulfate de quinine. (*Brevet.*)

Bw.

Vulcanisation du caoutchouc, par M. SEELY (1).

D'après l'auteur, la vulcanisation du caoutchouc se produit aussi bien sous l'influence de la lumière que sous celle de la chaleur.

Si l'on expose à la lumière du caoutchouc intimement mélangé avec du soufre, il y aura combinaison, tandis que le même mélange se conservera dans l'obscurité, sans qu'il y ait vulcanisation.

(1) *American Journal of photography*, et Dingler's, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXIX, p. 87.

Épuration de la levûre de bière, par **M. MADIOT.**

La levûre de bière peut provenir soit des cuves où on l'a recueillie lorsqu'elle était tombée au fond (*fermentation basse*), soit de celles où elle a été enlevée à la surface (*fermentation haute*).

Dans le premier cas, la levûre est dite *malsaine;* pour la purifier, on la passe au tamis pour la séparer de la *lupuline* provenant du houblon; elle est ensuite lavée avec une dissolution contenant 1 gramme de carbonate de soude et 1 gramme de bicarbonate par kilogramme de levûre, puis à l'eau chaude; elle est après cela blanchie avec une dissolution contenant 1 gramme de potasse caustique et 1 gramme de carbonate d'ammoniaque; elle acquiert la propriété de fermenter lorsqu'on la comprime après addition de tartrate d'ammoniaque.

La *levûre saine*, recueillie à la surface, est lavée avec du bicarbonate de soude mélangé de sulfate de magnésie, puis blanchie avec la potasse seule et comprimée après addition d'acide tartrique sans ammoniaque. (*Brevet.*) Bw.

Fabrication de l'albumine, par **M. Bruno RICHTER** (1).

La consommation de l'albumine dans les fabriques d'impression a pris, dans ces dernières années, une extension énorme due à l'application des couleurs d'aniline; on a cherché à la retirer de tous les liquides végétaux ou animaux qui en renferment, mais les seules substances qui aient pu être avantageusement exploitées dans ce but sont les œufs des gallinacés et le sang de certains animaux.

La préparation de l'albumine propre à l'impression des couleurs est assez délicate, car elle se trouve naturellement toujours mêlée à d'autres substances qui en altèrent ou en amoindrissent la qualité, le but de toute bonne fabrication d'albumine doit donc être la séparation complète de ces matières étrangères.

L'albumine la plus pure, la moins colorée, est fournie par les œufs de vanneaux; elle se présente sous la forme d'une masse transparente aussi incolore que du cristal; malheureusement cette matière première est trop rare pour qu'elle puisse rendre à l'industrie des services bien importants. Ce sont les œufs de poules, d'oies et de canards qui fournissent la majeure partie des albumines claires consommées dans les fabriques de toiles peintes. Voici comment on opère : on sépare le

(1) Dingler's, *Polyt. Journ.*, t. CLXXXI, p. 476.

jaune d'avec le blanc, et, cela fait, on bat le blanc avec de l'eau; après 12 ou 24 heures, selon la température, les parties mucilagineuses se déposent au fond du liquide ou viennent surnager, et il est facile, au moyen d'un robinet disposé à une hauteur convenable dans le vase où l'on a laissé cette séparation s'effectuer, de faire couler l'albumine complétement limpide. Il ne reste plus qu'à l'évaporer, comme nous le verrons dans la fabrication de l'albumine du sang.

Cette dernière albumine, préparée aujourd'hui sur une très-grande échelle, exige de grands soins dans sa fabrication.

La première condition à observer, c'est de laisser le caillot se former dans le plus grand repos, afin que les parties coagulées contractent entre elles une combinaison plus intime d'où le sérum s'écoulera plus facilement et surtout plus incolore. Dans la pratique, il est donc impossible de réunir le sang de plusieurs animaux, parce que le sang du premier commencera à se coaguler quand on y amènera le sang du second, et que les globules colorés seront mêlés au sérum; on n'obtiendrait ainsi qu'une albumine noire, opaque et propre tout au plus à l'impression de couleurs foncées; encore, dans ce cas, ne faut-il opérer qu'avec des quantités de sang limitées, sans cela le sérum n'arriverait plus du tout à se frayer un chemin à travers le caillot.

Pour bien opérer, il faut recevoir le sang dans des vases ronds, très-peu élevés, et n'en mettre dans chaque vase qu'une couche d'un décimètre de hauteur environ. Aussitôt le sang recueilli, il est abandonné à lui-même dans le plus complet repos jusqu'à ce que le caillot se soit formé; une partie du sérum se sépare ainsi, et peut alors être facilement recueilli; pour extraire le reste (qui est beaucoup plus abondant que cette première partie), on coupe la masse en petits morceaux, et on la porte dans un vase semblable au premier, mais dont le fond est percé de petits trous; après quelques minutes, le sérum s'est écoulé, mélangé de globules de sang qui se détachent forcément du caillot lorsqu'on le divise. On dispose alors ce second vase au-dessus d'un réservoir spécial dont le fond est légèrement bombé et percé dans son milieu d'un trou dans lequel est fixé un petit tube que l'on peut, à volonté, faire descendre ou monter; pendant la nuit, tout le sérum emprisonné dans le caillot s'écoule dans ce réservoir et s'y éclaircit complétement. Le tube d'écoulement a été réglé de façon à ce que son ouverture supérieure dépasse la surface du sérum; lorsque toutes les impuretés se sont bien déposées, on n'a plus qu'à faire glisser le tube dans le liquide et à le faire descendre successivement tant que le sérum qui s'écoule par son ouverture inférieure est parfaitement clair.

La dessiccation de l'albumine a lieu dans des étuves chauffées à 28° environ; le sérum est versé dans des soucoupes plates, de forme carrée, et qui sont généralement en porcelaine ou en zinc; on en met dans chacun de ces vases une couche très-mince. Il faut avoir soin de ventiler convenablement ces étuves afin que l'air n'y soit jamais saturé d'humidité, ce qui arrêterait l'évaporation et déterminerait promptement la putréfaction de l'albumine; c'est aussi pour cela qu'on ne peut opérer que sur de très-faibles couches de liquide. L'évaporation de l'albumine d'œufs se fait de la même façon.

Tous les animaux ne donnent pas une albumine également belle : les buffles, que l'on abat en très-grande quantité en Hongrie, fournissent un sérum presque incolore, et par conséquent aussi de très-bonne albumine; mais les bêtes à cornes ordinaires n'en donnent que d'assez colorée. On distingue trois sortes d'albumine du sang : la première, la moins colorée, peut être employée à l'impression de couleurs fines, mais elle ne peut jamais remplacer l'albumine d'œufs pour les nuances claires.

La seconde sorte (opaque et noire) n'est pas employée dans les fabriques d'indiennes; on ne l'emploie que dans les clarifications; il est bon néanmoins de la livrer aussi peu mélangée que possible de matières fibrineuses, car il est bien évident que ces matières diminuent d'autant ses qualités coagulantes, et de plus, elles sont ainsi absolument perdues, tandis qu'elles ont une valeur réelle comme matière première du prussiate de potassium.

Sur un nouveau procédé pour rendre solubles les principes contenus dans les os, par M. ILIENKOFF (1).

Une lessive alcaline caustique à 10 p. % attaque, au bout de quelques jours les os; une dissolution de carbonate de potasse, additionnée de chaux caustique, exerce une action semblable. M. Engelhardt a fondé sur ce fait observé par l'auteur un procédé de préparation des os pour engrais. C'est surtout en Russie et dans le pays où on se procure facilement des cendres de bois qu'on aura avantage à appliquer les principes suivants. 4000 livres d'os, 4000 livres de cendres renfermant 10 p. % de KO,CO^2, 600 livres de chaux caustique et 4500 livres d'eau sont mises en réaction. On établit deux fosses garnies de planches l'une à côté de l'autre, la première, d'une profondeur de deux pieds,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 119. [Nouv. sér., t. LXII.] Avril 1866.

peut contenir 6000 livres de mélange; la seconde est plus grande d'un quart. On éteint d'abord la chaux et on y ajoute les cendres; 2000 livres d'os sont entassés par couches avec ce mélange et arrosés de 3600 livres d'eau dans la petite fosse. On ajoute de temps en temps un peu d'eau pour maintenir la masse humide. Lorsque cette première portion est assez attaquée pour former une masse molle et pâteuse, on l'étend en couches alternant avec le reste des os dans la grande fosse. Lorsque tout est attaqué, on extrait la masse de la fosse et on la fait sécher. Pour lui donner une consistance pulvérulente, on ajoute 4000 livres de tourbe pulvérisée sèche ou de terre végétale sèche. Le mélange est remué plusieurs fois à la bêche, et renferme environ 12 p. % de phosphate de chaux tribasique, 2 p. % de sels alcalins et 6 p. % de matière azotée. Dans cet état il est propre à servir d'engrais.

CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

Images photographiques de couleurs variées, par M. A. GATTY (1).

M. Gatty imprègne le papier d'une solution assez concentrée renfermant parties égales de ferricyanure de potassium et d'azotate de plomb. Après l'avoir laissé sécher, il l'expose sous un négatif à l'action du soleil pendant environ une demi-heure.

La présence d'un peu d'humidité favorisant beaucoup la réaction, on place une toile humide recouverte de deux ou trois feuilles de papier ordinaire derrière le papier impressionnable. On lave à grande eau, et l'image photographique reste insoluble sous la forme d'un précipité vert pâle. Cette coloration est facilement transformée en d'autres couleurs plus intenses en opérant comme il suit :

Par l'immersion dans une solution faible d'azotate de fer, on produit du bleu; si, après cela, on passe au bichromate de potasse, le bleu se transforme en vert.

Dans une solution d'azotate de cuivre, l'image devient d'un brun rougeâtre; dans un mélange de solutions faibles des azotates de fer et de cuivre, elle prend une teinte brune; avec des solutions plus concen-

(1) *Chemical News*, oct. 1866, n° 360, p. 202.

trées et une plus grande proportion d'azotate de fer, la nuance devient d'un brun foncé.

Il est bien entendu qu'il faut laver avec soin après chaque passage.

Ce procédé ressemble beaucoup à celui de M. E. Kopp, décrit dans son mémoire sur le chromate double de potasse et d'ammoniaque, où ce sel est associé au prussiate de potasse pour la production d'images photographiques. On obtient ainsi également des images d'un vert pâle, dont on modifie et renforce les teintes par des passages dans des solutions métalliques.

Papier photographique sensible inaltérable, par **M. VIDAL.**

L'inventeur prend du papier albuminé insoluble du commerce, il l'expose aux vapeurs d'acide chlorhydrique fumant et le plonge immédiatement dans un bain de nitrate d'argent. Il obtient alors, dit-il, un papier sensible et inaltérable. (*Brevet.*)

Bw.

FIN DU TOME SIXIÈME (NOUVELLE SÉRIE).

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME SIXIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

A

B

C

D

E

F

G

M

N

O

P

R

S

T

U

V

W

Z

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME CINQUIÈME, NOUVELLE SÉRIE)

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

L

M

N

O

P

R

S

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

ERRATA :

Page 49, ligne 17 : *Au lieu d'*alcool phényliqué — *Lisez* : alcool phénylique.

Page 68, ligne 11 : *Au lieu de* $(C^3H^{72}O^2)'$ — *Lisez* : $(C^3H^7O^2)'$.

Page 69, ligne 1 : *Au lieu de* 3 atomes d'azote se substituent à 1 atome d'hydrogène — *Lisez* : 1 atome d'azote se substitue à 3 atomes d'hydrogène.

Page 69, ligne 2 : *Au lieu de* par une molécule — *Lisez* : sur une molécule.

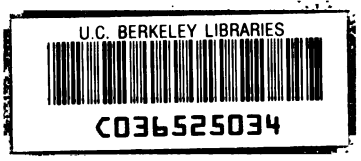
Page 148, ligne 19 en remontant : *Au lieu de* hhdrindique — *Lisez* hydrindique.

Page 269 : on a imprimé par erreur p. 26.

Page 300, ligne 20 : *Au lieu de* ces deux ordres de faits I et III — *Lisez* : ces deux ordres de faits I et II.

Page 375, au titre : *Au lieu de* par M. Runge — *Lisez* : par M. Bunge.

Page 401 : *Même correction.*



682