



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

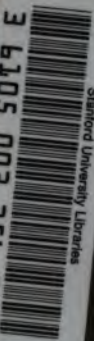
Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

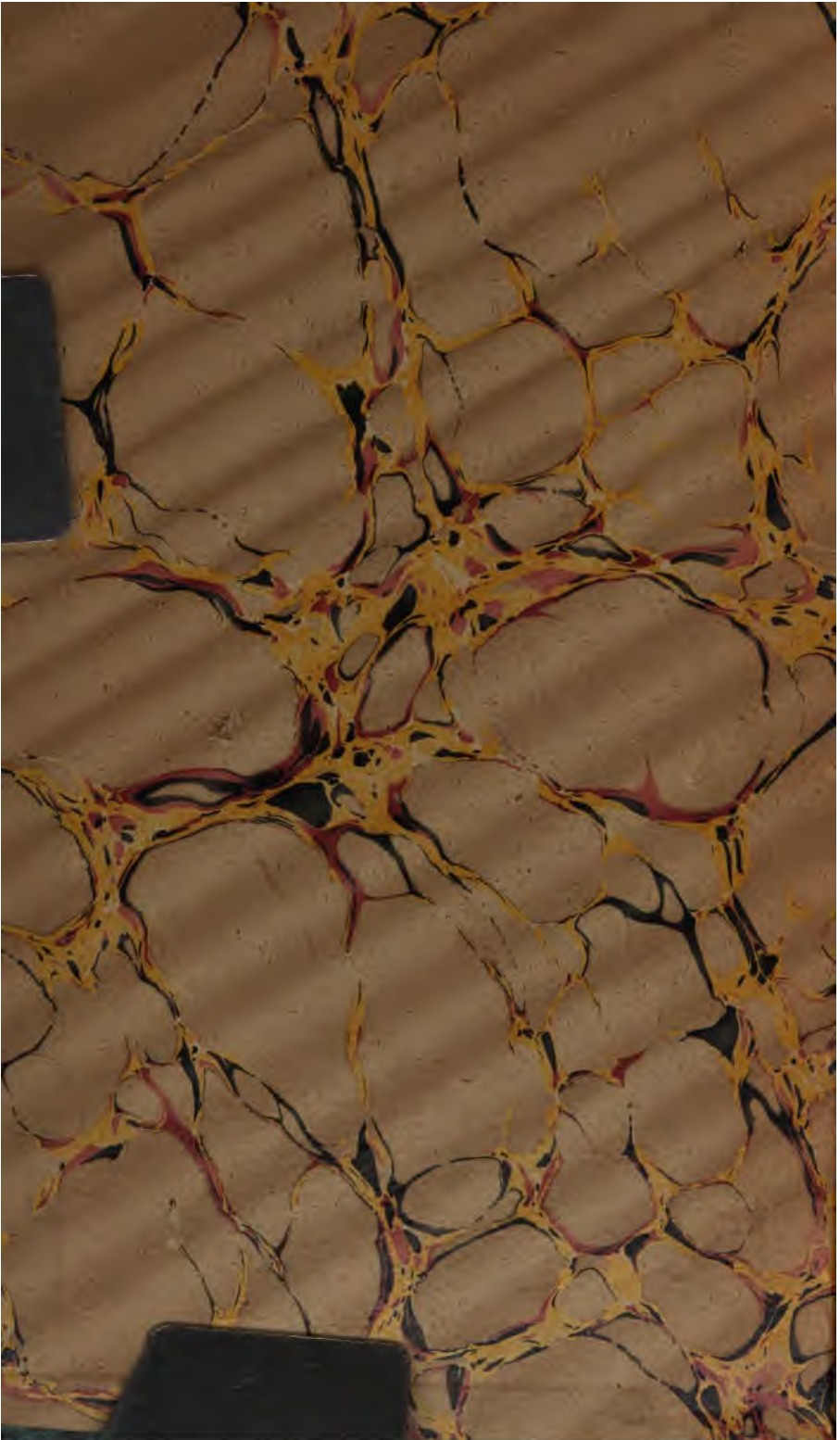
À propos du service Google Recherche de Livres

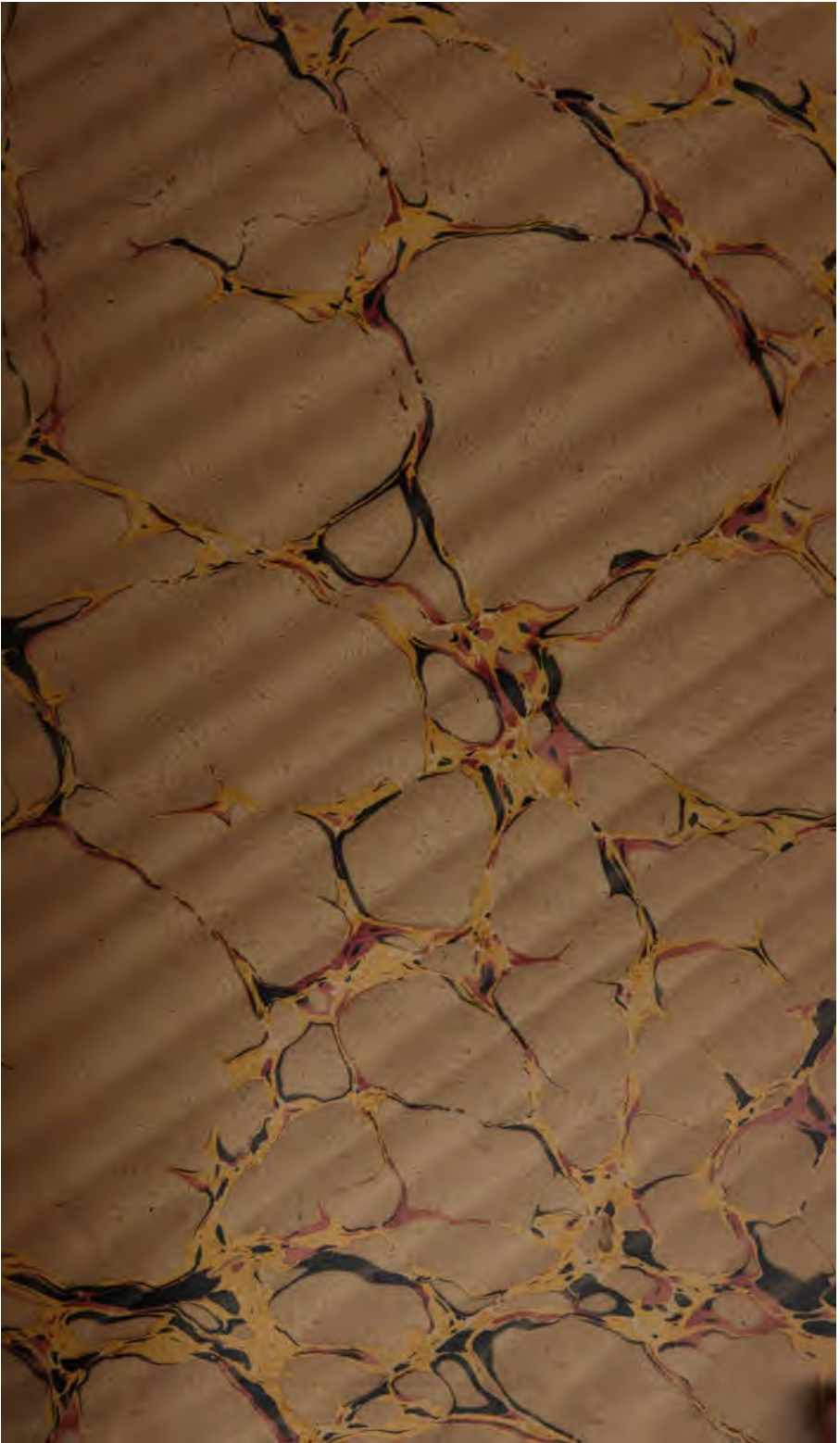
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

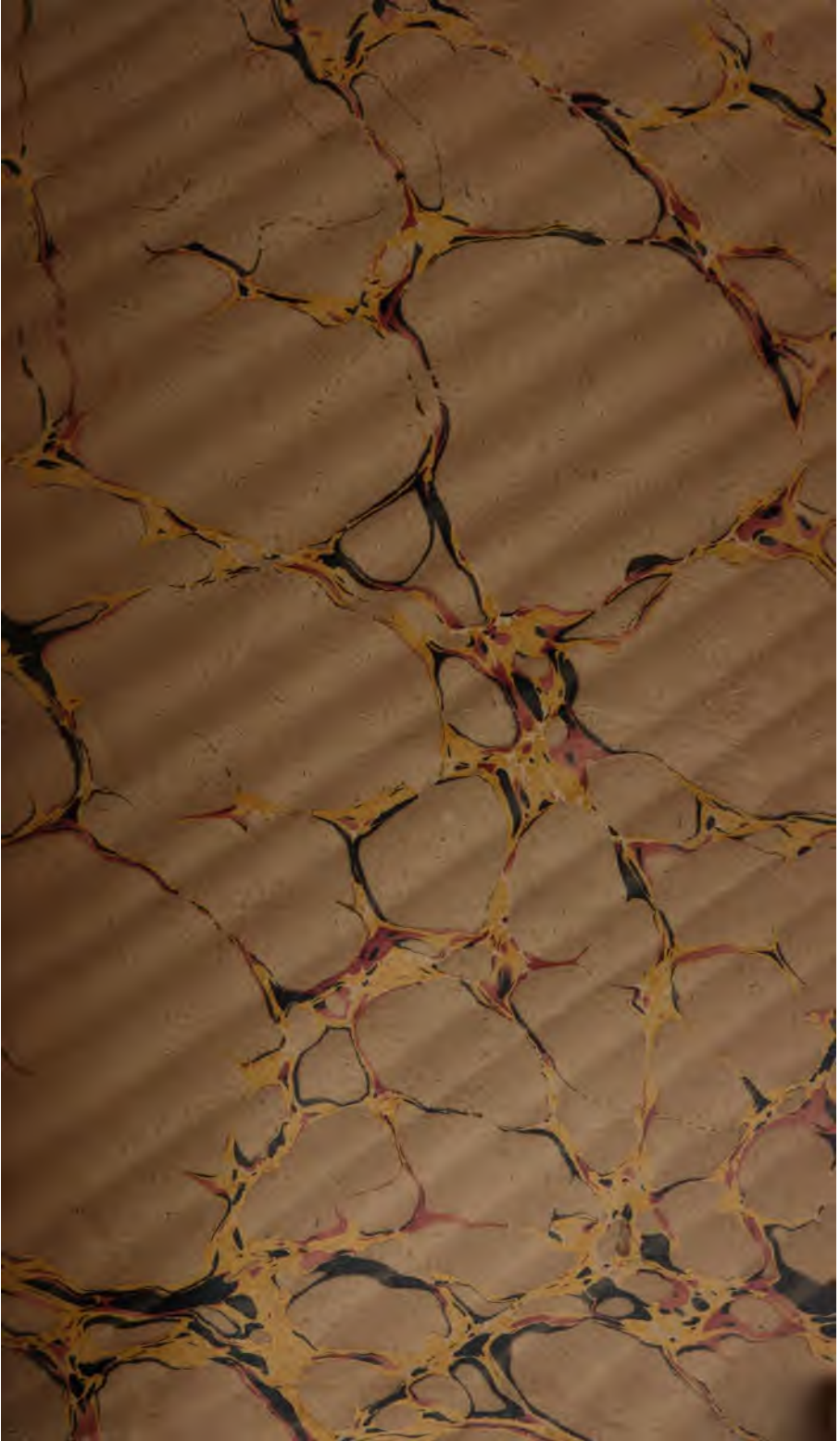
3 6205 003 356 230



Stanford University Libraries







BULLETIN

DES

SÉANCES DE 1858-60.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

BULLETIN

DES

SÉANCES DE *1858-60*

PUBLIÉ PAR MM.

ADOLPHE WURTZ ET FÉLIX LE BLANC

SECRÉTAIRES DE LA SOCIÉTÉ

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{IE}

à Paris, 14, rue Pierre-Sarrasin

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

—
1861

**LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.**

a.38966.

MAR 5 1900

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

FONDÉE LE 4 JUIN 1857.

Dans les derniers jours du mois de mai de l'année 1857, trois jeunes chimistes, MM. Arnaudon, préparateur de M. Chevreul à la manufacture impériale des Gobelins, Collinet, préparateur de M. Dumas au laboratoire des recherches de la Faculté des sciences de Paris, et Ubaldini, du laboratoire du Collège de France, conçurent la pensée de se réunir en Société, et d'établir des conférences qui pussent leur faciliter l'étude de la chimie et les tenir, autant que possible, au courant des progrès si rapides de cette science. Quelques chimistes, jeunes comme eux, s'associèrent à leur pensée, et sous le nom de *Société chimique* fondèrent une association, se proposant le but que nous venons d'exposer.

La Société naissante était bien modeste ; à sa première séance, qui eut lieu le 4 juin 1857, on comptait dix membres à peine ; mais bientôt les avantages de cette association furent compris de tous, et les laboratoires de la Faculté des sciences de Paris, du Collège de France, de l'École de Médecine de Paris, du Conservatoire des arts et métiers, y envoyèrent de nombreux adhérents.

Dans ces laboratoires se trouvaient alors quelques chimistes étrangers ; ils virent dans la Société nouvelle un moyen d'établir un lien entre la chimie française et la chimie étrangère : ils lui apportèrent tout leur concours, et bientôt, grâce à leur énergie, à leur activité, la Société entra dans une voie de progrès et d'agrandissement où elle ne s'est pas arrêtée depuis, et où elle continuera de marcher, nous devons l'espérer.

Peu à peu l'esprit de la Société s'est aussi modifié : simple moyen d'instruction dans l'origine, elle s'est élevée par degrés à un rang plus important.

Telle qu'elle est aujourd'hui, elle a pour but de réunir en une association scientifique les chimistes tant de la France que de l'Étranger. Ses séances sont consacrées à la communication de Mémoires originaux, à l'examen et à la discussion de Mémoires déjà publiés, et à des conférences sur des points de chimie déterminés.

Elle appelle à elle tous les chimistes, à quelque point de la science qu'ils soient parvenus ; elle se réjouit d'admettre les moins avancés avec autant d'empressement que les plus forts.

Elle ne connaît qu'une école, celle du progrès, de quelque côté qu'il se fasse jour.

Nombreuse déjà, puisqu'elle compte près de soixante membres, forte par l'activité et l'ardeur de ceux-ci, la Société chimique possède un bel avenir, et peut-être lui sera-t-il donné d'exercer quelque influence sur les progrès de la chimie. Telle est son ambition.

STATUTS DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

ARTICLE 1^{er}.

La Société chimique a pour but de tenir ses membres au courant des progrès qui ont lieu dans toutes les branches de la chimie. A cet effet, les membres de la Société se réunissent une fois tous les huit jours ; dans chaque séance, ils se communiquent des mémoires, des extraits, des rapports sur les travaux qui se publient dans les journaux scientifiques français et étrangers, sur les travaux et les études qui se font dans les divers laboratoires, et enfin sur tout ce qui peut aider la Société à atteindre le but qu'elle se propose.

ART. 2.

L'administration de la Société se compose de :

- 1 Président ;
- 2 Vice-Présidents ;
- 1 Secrétaire ;
- 2 Vice-Secrétaires ;
- 1 Trésorier.

L'Administration est renouvelée tous les six mois ; les élections ont lieu le dernier jour de séance des mois de juin et de décembre.

Elles ont lieu au scrutin secret et à la majorité absolue des voix. Au deuxième tour de scrutin, elles ont lieu à la majorité relative.

ART. 3.

Pour faire partie de la Société, il faut être présenté par l'un de ses membres, et réunir la majorité des voix au scrutin secret. Le nom du candidat est affiché dans la salle des séances, et la nomination a lieu dans la deuxième séance qui suit celle de la présentation.

ART. 4.

Pour suppléer aux dépenses que fera la Société, il est établi une cotisation mensuelle de 2 fr. pour chaque membre. Un droit d'entrée de 2 fr. est en outre exigible ; il donne droit à une carte.

ART. 5.

Tout membre qui n'aura pas acquitté sa cotisation pendant trois mois consécutifs, recevra un avis du Trésorier, et s'il ne l'acquitte pas dans les

aux jours à partir de celui donné avis, il sera regardé comme ne faisant plus partie de la Société.

ART. 6.

En cas de changements à apporter aux présents statuts, il faudra que la même fois ou au moins des membres actifs soient présents à la séance dans laquelle ces changements seront proposés.

ART. 7.

Tout membre entrant dans la Société pendant la première quinzaine du mois, paye le mois entier; tout membre entrant dans la Société pendant la seconde quinzaine du mois, ne paye pas le mois durant lequel a eu lieu sa présentation.

ART. 8.

Dans le cas où l'un des membres serait forcé de quitter Paris, il ferait toujours partie de la Société, il en deviendrait correspondant, et dès lors ne serait plus soumis à la cotisation mensuelle; mais il ne pourrait acquiescer le titre de correspondant qu'après être resté membre titulaire pendant six mois au moins.

ART. 9.

Le Secrétaire rédigera un procès-verbal de chaque séance et tiendra la correspondance sous la direction du Président.

Le Trésorier sera chargé de faire tous les achats qui lui seront désignés par le Président au nom de la Société, et devra, à la dernière séance de chaque mois, présenter le relevé des dépenses faites.

ART. 10.

Le Président est tenu de faire exécuter tous les articles des présents statuts par les membres résidents ou correspondants de la Société; il est, en outre, chargé de vérifier tous les actes faits par eux, en tant qu'ils concernent la Société.

Pour copie conforme, les membres du bureau :

Président, M. AIME GIRARD, conservateur des collections à l'Ecole polytechnique. *Vice-Présidents*, MM. FRIEDEL, conservateur des collections à l'Ecole de mines; RICHE, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Paris. *Secrétaire*, M. COLLINET, préparateur au laboratoire des recherches de la Faculté des sciences de Paris. *Vice-Secrétaires*, MM. JOURDIN, préparateur au collège Saints-Barbe; SEELIGMANN, du laboratoire des Gobalins. *Trésorier*, M. GENSOUL, élève de l'Ecole centrale.

NOTA. — Le compte-rendu des séances de la Société chimique sera publié mensuellement dans la première partie du *Répertoire de Chimie pure et appliquée*.

Pour tous renseignements, s'adresser à MM. Dezobry, E. Magdeleine et C^e, libraires-éditeurs de la Société, à Paris, rue des Ecoles, 78, près de la Sorbonne.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPTE RENDU DES SÉANCES

SÉANCE DE RENTRÉE DU 3 NOVEMBRE 1858.

Présidence de M. Aimé Girard.

M. le Président, à l'occasion de la rentrée, rappelle en quelques mots l'origine et le but de la Société; il fait appel au zèle de ses membres actuels, en leur montrant l'importance que leur association peut acquérir, si le nombre des adhérents devient assez considérable pour lui garantir une indépendance absolue.

Il exprime, en terminant, le regret de ne point voir au bureau le secrétaire de la Société, M. Collinet, qu'une douloureuse maladie retient éloigné de ses travaux depuis quelques mois déjà. M. Seeligmann, secrétaire adjoint, est appelé à le suppléer.

Après lecture et adoption du procès-verbal de la précédente séance, M. Seeligmann présente à la Société le compte rendu de ses travaux pendant l'année qui vient de s'écouler. Il rappelle les progrès faits par la Société dans cet espace de temps; le nombre des admissions s'est élevé à 49, de nombreux travaux originaux lui ont été communiqués, d'intéressantes discussions ont été soutenues sur divers Mémoires, sur les théories nouvelles de la chimie, d'importantes communications ont été faites sur ses applications, et grâce au prosélytisme des membres actuels de la Société, tout fait espérer qu'elle continuera à marcher dans cette voie de progrès.

Sont proposés pour devenir membres de la Société : MM. Beilstein, Cocquelet, Decaux, Delvaux, Falcoïano, Parent-Desbarres, Noël, Tachard.

M. le Président ayant fait observer que pour plusieurs personnes le jour des séances (mercredi) était inopportun, la question du changement de ce jour est soumise à la Société et décidée en principe; la fixation définitive du jour des séances est renvoyée à la prochaine réunion.

M. Seeligmann met sous les yeux de la Société un atlas publié en Allemagne par M. le professeur Runge sous le titre : *Supplément à la Chimie des couleurs*. Cet atlas a été obtenu en déposant sur des feuilles de papier imprégnées de divers sels une seule goutte d'un réactif capable de fournir avec lui un précipité coloré; la formation de la tache colorée s'effectue sur le papier en donnant des dessins fort intéressants pour l'industrie des *ombrés* en impression sur tissus.

M. Girard met sous les yeux de la Société des étoffes incombustibles de toute espèce préparées par M. Carteron, ingénieur. Des expériences tentées sur leur incombustibilité, séance tenante, réussissent parfaite-

ment. Ce procédé est applicable aux vêtements, aux décors de théâtre et aux couvertures en chaume.

M. Riche communique en quelques mots le résumé d'un travail qu'il poursuit en ce moment; il annonce que l'acide nitreux réagit sur les alcalis imidés et nitrilés en produisant, outre l'éther et l'alcool qui donnent l'alcali amidé, l'éther nitreux correspondant au radical qui remplace le deuxième équivalent d'hydrogène.

M. Girard fait connaître un nouveau procédé d'impression photographique découvert par MM. Salmon et Garnier, et qui consiste dans la formation du dessin par le charbon; d'après la nature des épreuves ainsi obtenues, celles-ci paraissent devoir être à l'abri de tous les reproches d'altérabilité que l'on a adressés jusqu'ici aux épreuves photographiques. Le procédé consiste à faire une épreuve par la méthode ordinaire au bichromate de potasse et à la gélatine; l'épreuve, ainsi obtenue et lavée, est saupoudrée avec du charbon qui n'adhère que sur les parties frappées par la lumière; un simple lavage à l'eau suffit ensuite pour éclaircir les blancs de l'épreuve.

SÉANCE du 10 NOVEMBRE.

Présidence de M. Aimé Girard.

Après la lecture et l'adoption du procès-verbal de la précédente séance, il est procédé au scrutin sur l'admission de huit nouveaux membres.

MM. Beilstein, Cocquelet, Decaux, Delvaux, Falcoiana, Parent-Desbarres, Noël, Tachard sont élus membres de la Société.

Sont présentés pour devenir membres de la Société. MM. Gourtial, Machuca, Micol, Vanoordt, Yée (Aimé), Wezin.

M. le Président dépose sur le bureau un exemplaire des deux premières livraisons du *Répertoire de chimie pure et appliquée*, publié par MM. Wurtz et Barreswill, avec l'attache de la Société.

M. Salleron offre à la Société la première partie d'un catalogue raisonné des instruments de précision. — M. Seeligman offre de même trois volumes des *Annales* de MM. Liebig, Kopp et Wöhler.

L'ordre du jour appelle la discussion sur les modifications à introduire dans l'ordre des séances. Après discussion sur diverses propositions, la Société décide que :

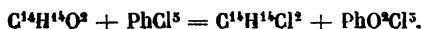
- 1° Le nombre des séances de la Société ne sera que de deux par mois;
- 2° Elles auront lieu le deuxième et le quatrième mardi de chaque mois, à huit heures précises.

M. Cloëz ayant soulevé la question de savoir s'il ne serait pas bon d'établir que des jetons de présence seront distribués à ceux des membres de la Société qui assisteront régulièrement aux séances, l'étude en est renvoyée à une commission composée de MM. Cloëz, Friedel et Girard.

M. Berthelot présente une lampe à gaz qu'il a fait construire fort économiquement d'après les données de celles connues sous le nom de bec de Bunsen. Dans un pied venu de fonte et muni d'une rainure, on fixe avec du mastic de fontainier un tube en verre coudé; celui-

ci, effilé par son côté vertical, sert au dégagement du gaz et porte un bouchon percé sur lequel entre un tube en cuivre échancré à la lime dans sa partie inférieure. On peut sur un même tube de verre adapter des tubes de cuivre de calibres différents.

M. Friedel communique le résumé de ses recherches sur l'action du perchlorure de phosphore sur la butyrone et le méthyl-benzoïle. Cette action est tout à fait analogue à celle du perchlorure de phosphore sur l'acétone. Avec la butyrone, on obtient un chlorure $C^{14}H^{14}Cl^2$ et un autre $C^{14}H^{13}Cl$:



Le propylchloro-butyrone $C^{14}H^{14}Cl^2$ est très-peu stable et ne peut s'obtenir pur, il se décompose à la distillation en $C^{14}H^{13}Cl + ClH$; mais les analyses prouvent son existence; le chlorure $C^{14}H^{13}Cl$ s'obtient pur, et bout entre 135 et 140°. Il en est de même avec le méthyl-benzoïle. Le chlorure $C^{16}H^8Cl^2$ ne peut être isolé, mais son dérivé $C^{16}H^7Cl$ s'obtient pur et bout à 190°.

SÉANCE DU 20 NOVEMBRE 1858.

Présidence de M. Aimé Girard.

Il est procédé au scrutin sur l'admission de nouveaux membres :
MM. Gourtial, Machuca, Micini, Vanoordt, Vée (Amédée), Vezin, sont élus membres de la Société.

Sont présentés pour devenir membres de la Société :

MM. Anthelme, Beketoff, Boutmy, Charpentier, Delaire, De Senarment (de l'Institut), Guignet, Harnizky, Krafft, Leblanc, Soulez.

M. Seeligmann résume un travail adressé à la Société par M. Codina; celui-ci a pour but l'application à la teinture de l'érythrose, obtenue en faisant agir successivement sur le principe jaune de la rhubarbe (acide rhubarbarique) l'acide nitrique et l'ammoniaque. M. Codina en a obtenu, dans l'application, de bons résultats.

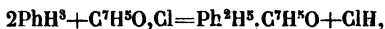
M. Arnaudon annonce que ses recherches sur la coloration de certains bois l'ont conduit à examiner si quelques corps sur lesquels la lumière réagit exigent, pour que cette action ait lieu, la présence de l'oxygène; il a reconnu que la résine de gayac, soit isolée, soit fixée sur des bandes de papier, ne se colore en aucune façon à la lumière lorsqu'elle est enfermée dans des tubes pleins d'hydrogène, ou dont l'air est exclu. Mais sitôt que l'oxygène est admis dans le tube, la coloration prend naissance. Il pense que cette action est due à une activité particulière, acquise par l'oxygène sous l'influence de la lumière, et il se demande si dans cet état l'oxygène n'est point passé à l'état d'ozone.

M. Cloëz pense qu'on ne peut désigner sous le nom d'ozone l'oxygène dont l'activité est ainsi modifiée; il rappelle, à ce sujet, les expériences par lesquelles il a démontré que l'air dégagé par les plantes n'était nullement ozonisé, et que le papier ozonométrique à l'iodure d'amidon ne

se colorait que par suite de l'influence de la lumière et de l'air humide.

M. Girard ajoute que les opinions de MM. Arnaudon et Cloëz peuvent être conciliées; il pense que, sous l'influence de la lumière et des corps poreux, l'oxygène acquiert une activité particulière, mais que cet oxygène plus actif, au lieu de se répandre dans le milieu environnant, reste fixé dans les pores de la substance; il dit avoir institué à cet égard des expériences dont il publiera prochainement les résultats, et qui consistent à mettre à la lumière, dans des tubes scellés, de l'oxygène au contact de corps poreux, tels que la mousse de platine, de la pierre ponce et des rognures de papier; il compte examiner séparément l'air du tube, et l'air qui restera adhérent au corps poreux.

M. Beketoff communique un résumé de ses recherches sur l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de benzoïle. On obtient dans cette réaction deux substances; l'une soluble dans l'alcool, fusible au-dessous de 100°, possède la formule $C^{14}H^{15}O^5Ph=(C^7H^5O)^3Ph$ (1); c'est la tribenzo-phosphide. Cette matière est accompagnée d'une autre, jaune orange, insoluble dans l'alcool, et que M. Beketoff n'a pu purifier; elle paraît cependant se rapprocher de la formule Ph^2H^5, C^7H^5O . La réaction est donc :



analogue à celle du chlorure de benzoïle sur l'ammoniaque; la tribenzophosphide prendrait ensuite naissance par l'action subséquente du chlorure de benzoïle sur le corps précédent. Ces substances se rattachent d'une part à la chloracétyphide de M. Cloëz, et de l'autre aux bases phosphorées de MM. P. Thénard, Cahours et Hofmann.

M. Beilstein annonce qu'il a étudié avec M. Geuther l'action de divers agents sur l'amidure de sodium. L'oxyde de carbone agit vivement en donnant du cyanure de sodium. Par le sulfure de carbone, il se produit du sulfocyanure; par analogie, l'acide carbonique aurait dû fournir de l'acide cyanique, mais la réaction est différente, et l'on obtient de la cyanamide, si l'on en juge par quelques réactions caractéristiques. Le chlorure d'éthyle attaque vivement l'amidure de sodium, mais il ne se forme pas d'éthylamine. Le chlorure de carbonyle agit de même, mais ne produit pas d'urée.

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

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1858.

Présidence de M. Aimé Girard.

Il est procédé au scrutin sur l'admission de nouveaux membres.

MM. Anthelme, Bekétoff, Boutmy, Charpentier, Delaire, de Senarmont, Guignet, Harnitzky, Kraft, Leblanc, Soulez, sont élus membres de la Société.

MM. Barbier, Bouis, Cahours, Carlet, Caventou, Fontaine, Hofacker, Juncadella, Orfila, Pasteur, H. Sainte-Claire Deville, Saint-Pierre et Verdeil sont proposés pour devenir membres de la Société.

M. Decaux décrit devant la Société un appareil gazométrique plus solide, et d'une forme plus commode que les gazomètres ordinairement employés, et dont il fait depuis plusieurs années un usage avantageux au laboratoire des Gobelins (1).

M. Aimé-Girard décrit un nouvel appareil que vient de construire M. Wiesnegg, et qui a pour but de permettre de chauffer les tubes en grès ou en porcelaine par la flamme du gaz. Cet appareil est formé de deux parties séparées, l'une comprenant les tubes abducteurs du gaz, l'autre composée d'une cheminée en terre cuite, ayant la forme d'un demi-cylindre horizontalement allongé, dont la partie supérieure est ouverte et qui forme réverbère autour du tube.

M. Decaux décrit une étuve d'une nouvelle disposition qui, suivant lui, donne des résultats avantageux. Il en dépose la description au secrétariat de la Société.

SÉANCE DU 28 DÉCEMBRE.

Présidence de M. Aimé Girard.

Il est procédé au scrutin sur l'admission de nouveaux membres.

MM. Barbier, Bouis, Cahours, Carlet, Caventou, Fontaine, Hofacker, Juncadella, Orfila, Pasteur, H. Sainte-Claire Deville, Saint-Pierre et Verdeil sont élus membres de la Société.

MM. Bruestlein, Caron, Faget, Grandeau, Hardy, Monier, J. Regnaud, Roussin, Troost, sont proposés pour devenir membres de la Société.

(1) La description de cet appareil, que l'on ne saurait faire comprendre sans figure, est déposée au secrétariat de la Société.

« M. Pasteur a rendu le milieu neutre par du carbonate de chaux, et il a vu alors la fermentation continuer et s'achever avec tous les caractères des fermentations lactique et butyrique.

« Une circonstance particulière mérite de fixer l'attention sur ces expériences, c'est que des infusoires se forment souvent en grande quantité et dès l'origine, à tel point qu'il y a lieu de se demander si ces infusoires ne se nourrissent pas directement d'ammoniaque et de phosphates, question très-délicate, sur laquelle M. Pasteur ne veut pas se prononcer encore. Quoi qu'il en soit, ce n'est pas sans un vif étonnement que l'on voit, après quelques jours, un abondant dépôt de matière végétale et animale formé au sein d'un milieu sucré mélangé de quelques millièmes de phosphates et d'ammoniaque. »

M. Charles Girard communique au nom de M. Barreswil un procédé applicable au dosage du zinc. Ce procédé repose sur l'emploi d'une solution titrée du monosulfure de sodium et constitue une modification du procédé publié par M. Schaeffner.

M. Hofacker fait une communication sur le furfurool.

M. Bekétoff communique la note suivante :

Sur un nouveau cas de formation du chlorure de benzoyle C^7H^5O,Cl (1).

« La réaction du perchlorure de phosphore sur les acides organiques monobasiques, découverte par M. Cahours, a donné un moyen facile de passer du type de l'eau à celui de l'acide chlorhydrique, même pour les radicaux oxygénés.

« J'ai essayé de produire ces chloranhydrides, comme les a appelées Gerhardt, par une réaction analogue, en remplaçant le perchlorure de phosphore par un chlorure métallique ordinaire, par celui de sodium; mais, comme dans ce cas le chlore n'est pas facilement échangé contre de l'oxygène, il fallait recourir à une affinité accessoire comme celle, par exemple, de l'acide sulfurique anhydre pour l'oxyde de sodium.

« C'est ce que j'ai réalisé pour l'acide benzoïque, en faisant réagir sur lui un mélange de sel marin et de bisulfate de potasse ou de soude anhydre ($-K-O,SO^2+SO^2$) à une température de 200° environ : il se dégage alors de l'acide chlorhydrique et du chlorure de benzoyle, dont la majeure partie, cependant, reste absorbée par la grande quantité de matière solide qui constitue le résidu. Elle peut en être extraite par l'éther. La réaction peut être expliquée de la manière suivante :



« Le sulfate de potasse ou de soude, combiné avec l'acide sulfurique anhydre, sert seulement à prévenir l'action de SO^2 libre sur l'acide benzoïque, avec lequel il formerait l'acide sulfobenzoïque de M. Mitscherlich.

« L'acide acétique, traité de la même manière, échappe à la réaction par sa plus grande volatilité. »

M. Arnaudon expose quelques faits concernant l'action de l'acide sulfurique sur l'acide picrique.

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

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 25 JANVIER 1859.

Présidence de M. Cahours.

Sont nommés membres de la Société :

MM. L. de Loriol, Vigier, Runge, Terreil, Andréeff, Brunet.

M. E. Caventou offre à la Société un opusculé intitulé « du Carapa (Touloucouna) Senegalensis. »

M. Guignet décrit la préparation et les propriétés d'un nouvel oxyde de chrome hydraté.

« Parmi les verts de chrome qu'on trouve à Paris dans le commerce des couleurs fines, on distingue un vert d'une fort belle nuance, désigné sous le nom de *vert émeraude*. Le prix en est fort élevé, et le procédé qui sert à l'obtenir est resté absolument secret.

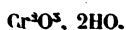
« Ayant étudié les propriétés chimiques de cette matière, j'ai constaté qu'elle diffère complètement des autres oxydes de chrome employés comme couleurs, en ce sens qu'elle contient de l'eau comme élément essentiel. Après de longs essais, je suis parvenu à fabriquer en grand un produit doué des mêmes propriétés et dont le prix est accessible à la grande consommation, notamment aux impressions sur étoffes. Réservant la question industrielle pour une autre communication, je veux seulement insister un instant sur les propriétés chimiques de ce produit.

« Je le prépare en décomposant le bichromate de potasse par l'acide

borique à la température du rouge sombre. On fait un mélange de 1 partie de bichromate et de 3 parties d'acide borique cristallisé, avec une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie épaisse. Lorsque la température atteint le rouge sombre, de l'oxygène se dégage, la masse se boursoufle et prend une teinte d'un vert foncé; il faut avoir soin de ne pas dépasser le rouge, car il se formerait de l'oxyde anhydre. En épuisant par l'eau bouillante le produit ainsi préparé, on obtient un résidu insoluble, d'un vert émeraude, qui possède les propriétés suivantes :

« Chauffé dans un tube de verre, à la flamme de la lampe à alcool, il dégage de l'eau, même quand on l'a desséché complètement dans un bain d'huile à 200°. Ainsi, cet hydrate, produit à la température rouge, se décompose à une température bien inférieure au rouge, quand il n'est plus soumis aux influences qui en ont déterminé la formation.

« De même que les autres hydrates d'oxyde de chrome, le nouvel hydrate se change d'abord, par l'action de la chaleur, en bioxyde de chrome Cr_2O_3 , qui est de couleur noire; si on le chauffe au rouge vif, on le transforme en sesquioxyde anhydre Cr_2O_3 . Il perd ainsi 18,5 pour 100 de son poids d'eau (moyenne de trois expériences). En supposant qu'il ne contienne que de l'oxyde de chrome et de l'eau, cette quantité d'eau correspond à la formule :



« Cet oxyde serait donc beaucoup moins hydraté que l'oxyde ordinaire.

« Quoiqu'il présente les propriétés générales des oxydes de chrome hydratés, il est possible qu'il retienne des traces d'acide borique dont la présence m'a paru fort difficile à constater, même en opérant sur une masse considérable. Il s'est probablement formé, par l'action de l'acide borique sur le bichromate de potasse, un borate de chrome en même temps que du borate de potasse, peut-être même un borate double. Ce borate serait complètement décomposé par l'action très-prolongée de l'eau, qui ne laisserait qu'un résidu d'oxyde de chrome hydraté. Mais on conçoit qu'il est fort difficile d'épuiser le produit par l'eau d'une manière tout à fait complète.

« L'acide chlorhydrique bouillant attaque lentement le nouvel hydrate de chrome. Il en est de même de l'acide sulfurique. L'acide oxalique forme avec lui de l'oxalate de chrome ordinaire, à l'aide d'une ébullition prolongée.

« La potasse en fusion ne l'attaque pas au-dessous du rouge. Le nitre fondu le change rapidement en chromate de potasse.

« D'autres chromates peuvent être décomposés par l'acide borique au rouge sombre. Tandis que le chromate neutre de potasse résiste à la décomposition, le chromate neutre de soude est aisément attaqué par l'acide borique. On obtient facilement ce chromate par double décomposition, au moyen du chromate neutre de potasse et du nitrate de soude. Une dissolution bouillante de ces deux sels laisse déposer du nitre par le refroidissement; le chromate de soude reste en dissolution et peut être purifié par cristallisation. »

M. E. Becquerel expose et démontre par des expériences les principaux résultats de ses importantes recherches sur la phosphorescence.

SÉANCE DU 8 FÉVRIER.

Présidence de M. Cahours.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Adrian, Bacaloglo, Latour, Demortain, Humbert, Dumay, Jungfleisch, Lemaire.

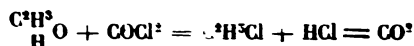
M. Scheurer, de Thann, est nommé membre correspondant.

M. Harnitzki communique les observations suivantes, concernant l'action du chloroxyde de carbone sur l'aldéhyde. « Lorsqu'on fait arriver dans un ballon des vapeurs d'aldéhyde, en même temps que du chloroxyde de carbone, une réaction se manifeste immédiatement; elle donne lieu à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et à un produit volatil, dont les vapeurs se condensent en se rendant dans un récipient refroidi. On y trouve, l'opération terminée, une matière cristallisée en lames allongées, fusibles à 0° environ en un liquide qui bout à + 45°. Ce produit, purifié par plusieurs distillations, a donné à l'analyse les résultats suivants :

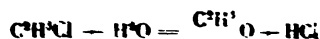
Carbone	57,93
Hydrogène	4,83
Chlore	57,24

« Ces nombres conduisent à la formule C^2H^3Cl (4), confirmée par une détermination de densité de vapeur qui a été trouvée = 2,183. Le nombre théorique est 2,159.

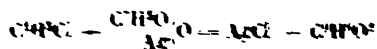
« La formation de cette combinaison, ainsi que le dégagement des acides chlorhydrique et carbonique dont je me suis assuré, peuvent être représentés par l'équation suivante :



« La nouvelle combinaison, que je propose de nommer provisoirement chloracétène, est, comme on le voit, un isomère de l'éthylène chloré dont elle possède la composition ainsi que la densité de vapeur. Mais elle en diffère, non-seulement par ses autres propriétés physiques, mais encore par l'action que l'eau exerce sur elle. En effet, le chloracétène tombe d'abord au fond de l'eau, prend la consistance du beurre et se dissout enfin à l'aide d'une douce chaleur en se décomposant : les produits de cette décomposition sont l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde. Le nitrate d'argent, ajouté en excès à la liqueur, produit en effet un abondant précipité de chlorure d'argent, et lorsqu'on chauffe, un miroir d'argent métallique. — La réaction est exprimée par l'équation suivante :



« En faisant réagir le chloracétène sur le benzoate d'argent, j'ai obtenu une petite quantité de cristaux qui présenteraient quelques caractères de l'acide cinnamique. On s'expliquerait aisément une telle synthèse en considérant que les deux corps pourraient donner naissance, en réagissant l'un sur l'autre, à du chlorure de potassium et à de l'acide cinnamique selon l'équation :



Au reste, la quantité de matière que j'ai obtenue ayant été très-peu

C = 12, H = 1, O = 16

considérable, je ne puis pas me prononcer définitivement, quant à présent, sur la nature du produit formé. »

M. Bekétoff fait la communication suivante, concernant *l'action de l'hydrogène à différentes pressions sur quelques dissolutions métalliques.*

« On sait que l'élimination de l'hydrogène par l'action des métaux sur les acides dépend de la pression, et peut même cesser tout à fait quand cette pression a atteint un certain degré, comme l'a prouvé M. Babinet. On pouvait croire que l'inverse aurait lieu, et que l'hydrogène comprimé pourrait à son tour précipiter certain métaux de leurs dissolutions salines. C'est ce que j'ai essayé de démontrer par l'expérience. J'ai commencé par les sels d'argent, sur la réduction desquels par l'hydrogène on connaissait déjà quelques faits, sans parler du nitrate d'argent, dont plusieurs chimistes avaient remarqué la décomposition par l'hydrogène (sans que ces observations aient été publiées). M. Osann avait annoncé que l'hydrogène de la pile avait la propriété, que ne possède pas l'hydrogène ordinaire, de réduire le sulfate d'argent; se fondant sur ce fait, il a cru pouvoir admettre une modification active de l'hydrogène, qu'il a nommée hydrogène ozoné.

« La méthode de mes expériences est très-simple: on place séparément dans un tube plusieurs fois recourbé la dissolution métallique, l'acide et le zinc, puis on ferme à la lampe, et on fait tomber ensuite le zinc dans l'acide. Voici les phénomènes observés:

« Une dissolution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque est brunie, sous l'action de l'hydrogène comprimé, au bout de quelques heures; et après quelques jours, il se dépose dans le tube une poudre grisâtre qui, examinée après l'ouverture du tube, a présenté tous les caractères de l'argent métallique. La même dissolution n'est pas attaquée par l'hydrogène à la pression ordinaire. Le nitrate d'argent, traité de la même manière, a laissé bientôt déposer de l'argent métallique blanc en pellicule cristalline; à la pression ordinaire, il est aussi réduit à la longue.

« C'est le sulfate d'argent qui présente les phénomènes les plus remarquables. Une dissolution saturée n'a pas été réduite par l'hydrogène comprimé, au bout de quelque jours; tandis que la même dissolution, étendue de trois fois son poids d'eau, commença à se décomposer au bout de quelques heures et déposa ensuite de l'argent sous forme de miroir métallique et en poudre gris foncé. Celle-ci, à une douce chaleur, perdait sa teinte sombre et dégagait un gaz en se changeant en argent métallique; d'après les circonstances de sa formation, on peut penser que

c'est un hydrure d'argent; ce ne pouvait être un oxyde, puisque la liqueur environnante, comme dans le cas du nitrate, était acide. L'hydrogène n'exerce aucune action sur le sulfate d'argent sous la pression ordinaire, au moins au bout d'une semaine.

« Plusieurs expériences avec le nitrate mercurieux m'ont aussi donné des résultats positifs. Sous l'action de l'hydrogène comprimé, il se précipite des globules de mercure qui augmentent de volume de jour en jour. Je conclus de tous ces faits que l'hydrogène ordinaire, à l'état de gaz ou en dissolution dans les liquides, peut déplacer certains métaux de leurs dissolutions salines, et que cette action dépend de la pression du gaz et de la dilution du sel métallique, ou en d'autres termes, de la masse du corps réducteur, comme dans d'autres actions de ce genre. Il est probable que d'autres métaux que l'argent et le mercure, soumis à l'action de l'hydrogène et à une plus forte pression que celle qui a été employée dans mes expériences, seront aussi déplacés. C'est cette étude que je poursuis en ce moment. »

M. Beilstein entretient la Société de recherches relatives à l'action de l'éthylate de soude sur les éthers composés.

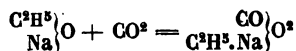
« Les expériences de M. Williamson ont démontré que dans l'action du chlorure ou de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de soude, il se produit du chlorure ou de l'iodure de sodium et de l'éther ordinaire. Mais si l'on fait agir sur le même corps des éthers organiques, on voit une réaction se manifester sans qu'il se forme une trace d'éther ordinaire. Quand l'alcool est plus ou moins saturé de sodium, si l'on ajoute de l'éther acétique, la liqueur se prend plus ou moins vite en une masse blanche, gélatineuse, qu'il est impossible de filtrer. Exprimée entre du papier, la masse prend ordinairement un aspect cristallin; l'analyse de cette matière m'a toujours donné la composition de l'acétate de soude. Croyant qu'il s'était peut-être formé au lieu de l'éther une combinaison liquide, j'ai distillé le produit au bain-marie; mais l'analyse de la liqueur distillée ne m'a jamais présenté une autre composition que celle d'un mélange d'alcool et d'éther acétique. J'ai employé alors l'éther benzoïque, mais sans plus de succès. Lorsqu'on ajoute l'éther benzoïque à la solution de l'éthylate de soude, toute la liqueur se prend aussitôt, ou après quelques instants, en une masse jaune. La masse, exprimée entre du papier, offrait exactement la composition du benzoate de soude. Il m'a été impossible de constater la formation d'une trace d'éther ordinaire.

« L'éther oxalique agit de même sur l'éthylate de soude; mais, ne

pouvant pas espérer un meilleur résultat, je n'ai pas poursuivi l'étude de cette action.

« Enfin, j'ai répété ces expériences avec l'éther nitrique. Celui-ci ne forme pas immédiatement un précipité avec l'éthylate de soude; mais quand on le renferme avec ce dernier dans un tube scellé, il suffit de chauffer une ou deux heures au bain-marie pour obtenir un précipité. La liqueur brunit un peu dans cette réaction. En ouvrant le tube, on peut facilement constater la présence d'une certaine quantité d'éther ordinaire, tandis que le précipité n'est autre chose que l'azotate de soude. Comme j'ai opéré dans la dernière expérience absolument dans les mêmes conditions et avec le même éthylate, je crois pouvoir conclure que ce sont seulement les éthers des acides minéraux, tels que le chlorure, l'iode ou le nitrate d'éthyle, qui forment avec l'éthylate de soude, par double décomposition, l'éther ordinaire et le sel de soude correspondant, tandis que les éthers organiques se combinent simplement avec l'éthylate de soude pour former des combinaisons instables, se décomposant, avec l'eau qu'elles attirent vivement, en alcool et en sel de soude. Je dois ajouter que je n'ai remarqué aucun dégagement de gaz, au moment où les liqueurs mélangées se sont prises en masse. La grande instabilité de ces combinaisons m'a empêché d'en faire une étude complète.

« Dans l'espoir d'obtenir l'acide lactique, j'ai étudié l'action de l'acide carbonique sur l'éthylate de soude; mais je n'ai obtenu qu'un isomère de l'acide lactique: l'acide éthylcarbonique. Quand on fait arriver l'acide carbonique sec dans une solution d'éthylate de soude, il se forme aussitôt un précipité blanc qui est l'éthylcarbonate de soude. On a :



« Cette réaction fournit un moyen facile de se procurer cet acide, à l'état de sel de potasse très-pur.

M. G. Saint-Pierre communique, tant en son nom qu'en celui de M. Gautier, quelques observations concernant la préparation de l'acétone. Le procédé employé par les auteurs consiste à distiller un mélange intime de parties égales d'acétate de chaux et d'acétate de plomb desséché; 1000 gr. de ce mélange fournissent au moins 120 gr. d'acétone.

M. Cloëz indique une disposition particulière qu'il emploie pour opé-

rer les analyses organiques. La substance est placée dans une nacelle, la combustion se fait dans un canon de fusil chauffé à la flamme du gaz. Le canon de fusil contient de l'oxyde de cuivre dans sa partie antérieure; la combustion a lieu dans un courant d'air, ou au besoin, dans un courant d'oxygène. L'auteur trouve dans cette disposition l'avantage d'une plus grande célérité dans les opérations sans qu'elles perdent rien en exactitude; c'est ce que démontrent des analyses variées exécutées sur des substances de composition connue.

M. Cahours communique les résultats d'un travail de M. A. W. Hofmann sur deux nouveaux acides volatils, extraits des baies de sorbier. En distillant les eaux-mères provenant de la préparation du bimalate de chaux sur une grande échelle, M. Merck, de Darmstadt, a obtenu une huile aromatique dont M. Hofmann a fait l'étude.

Cette huile constitue un acide qui a pour formule : $C^{12}H^{10}O^4$.

Exposée pendant quelques heures à l'action de l'hydrate de potasse solide, à la température de 190° , l'huile de sorbier se transforme en un sel de potassium d'un acide magnifiquement cristallisé, ressemblant dans ses allures générales à l'acide benzoïque. Ce nouvel acide constitue l'*acide sorbique*. Il est isomérique avec l'huile de sorbier qu'on peut nommer *acide parasorbique*.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 25 FÉVRIER 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. H. Deville offre à la Société un exemplaire de son ouvrage sur l'aluminium.

M. Berthelot présente un appareil à gaz propre à chauffer les tubes dans les analyses organiques.

M. Decaux fait, au nom de M. Arnaudon, une communication sur l'oxyde de chrome hydraté. A l'acide borique employé par M. Guignet pour décomposer le bichromate de potasse, M. Arnaudon propose de substituer le phosphate d'ammoniaque.

M. Guillermond expose en son nom et en celui de M. Glénard un procédé de dosage de la quinine dans les écorces de quinquina. Ce procédé consiste à mettre un poids donné de quinquina en poudre, et intimement mélangé avec de la chaux, en contact avec un volume déterminé d'éther, et à doser la quinine extraite par ce véhicule à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique.

M. F. Beilstein fait la communication suivante :

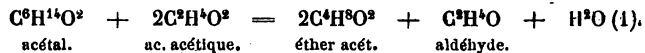
Sur la transformation de l'acétal en aldéhyde.

« Après la découverte des alcools diatomiques, M. Wurtz a envisagé l'acétal comme l'éther diéthylique du glycol, et dans ses expériences sur l'acétal il a démontré qu'en effet on pouvait séparer de ce corps deux molécules d'éthyle. Mais bientôt après il a constaté que le véritable diéthylglycol n'est qu'un isomère de l'acétal. MM. Wurtz et Frapollé essayèrent alors de transformer l'aldéhyde en acétal, ce qui leur réussit à l'aide du bromure d'éthylidène et de l'éthylate de soude, ou encore en faisant réagir sur l'éthylate de soude le composé chloré $C^2H^2ClO^2$ obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et

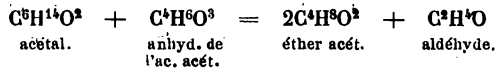
d'aldéhyde. Ces expériences, en permettant de réaliser la synthèse de l'acétal avec l'aldéhyde, ont mis en évidence la connexion intime qui existe entre les deux corps. Les recherches que je vais exposer et qui ont été commencées au laboratoire de M. Wurtz par M. Hofacker, ont eu pour objet une opération inverse de la précédente, savoir : la transformation de l'acétal en aldéhyde.

« Quand on chauffe l'acétal avec de l'acide acétique cristallisable pendant un ou deux jours au bain d'huile à 150-200°, on obtient une liqueur qui commence à distiller au dessous de 50°.

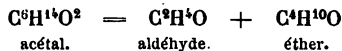
Si l'on fait absorber les vapeurs qui se dégagent par de l'éther refroidi dans lequel on fait passer ensuite un courant d'ammoniaque sèche, on obtient aussitôt des cristaux d'aldéhyde-ammoniaque si bien caractérisés par leur action sur une solution d'argent. La liqueur, qui distille au-dessus de 50°, se compose d'éther acétique comme l'a déjà trouvé M. Wurtz. On a donc :



« L'anhydride de l'acide acétique agit de même sur l'acétal. Chauffé avec ce dernier pendant deux jours à 180-200°, au bain d'huile, il donne une liqueur dont on peut séparer de l'aldéhyde et de l'éther acétique. Il se produit dans ce cas la réaction suivante :



« D'après ces faits, on pourrait envisager l'acétal comme une combinaison d'aldéhyde avec l'éther ordinaire :

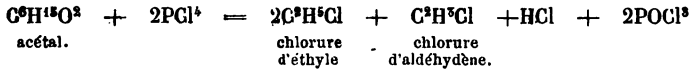


« M. Stas avait énoncé le premier cette hypothèse; mais elle ne lui parut pas trop admissible, parce qu'il avait trouvé que l'acétal ne réduit pas les sels d'argent et qu'il n'est pas sensiblement attaqué par la potasse caustique.

« Quoi qu'il en soit, j'ai espéré obtenir par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétal du chlorure d'éthylidène; mais le résultat n'a pas répondu à mon attente. La réaction est vive et il se dégage, comme l'a déjà démontré M. Wurtz, beaucoup de chlorure d'éthyle. La liqueur distillée, mélangée avec de l'eau, s'est dissoute complètement avec dégagement de chaleur; ce n'était que de l'oxychlorure de phosphore, et

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

il ne resta aucune trace de chlorure d'éthylidène. Peut-être se forme-t-il du chlorure d'éthyle et du chlorure d'aldéhydène selon l'équation :



« Mais je n'ai pas constaté avec sûreté la présence du chlorure d'aldéhydène. Les expériences que je poursuis en ce moment prouveront si la réaction se passe vraiment ainsi. »

Poids spécifique et dilatation des gaz liquéfiés.

« M. Andréeff communique les résultats des observations qu'il a faites en 1857 sur les poids spécifiques et la dilatation par la chaleur de quelques gaz liquéfiés, notamment de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, dans le but de déterminer le volume spécifique de ces composés.

« Dans ses recherches il a dû abandonner la méthode suivie généralement dans l'étude de la dilatation des liquides, et qui consiste à les verser dans un appareil thermométrique. Une série d'expériences comparatives lui a prouvé que la dilatation de la boule, par suite de la grande pression intérieure sur les parois, produirait dans ce cas une erreur très-sensible; il a été conduit en conséquence, à ne faire usage que de tubes cylindriques à gros parois. Par là, cette cause d'erreur est très-diminuée, mais non complètement éliminée, et la dilatation trouvée est toujours au-dessous, jamais au-dessus de la dilatation réelle.

« D'un autre côté, quoique le poids du contenu liquide et gazeux de semblables tubes scellés ne changeât pas, la quantité relative du liquide et du gaz change au contraire à chaque variation de température. Il n'est pas difficile d'ailleurs de déterminer chaque fois le poids du gaz, d'après le volume connu qu'il occupe dans le tube, son poids spécifique, sa dilatation et sa tension correspondant à la température de l'observation. La différence entre le poids du contenu liquide et gazeux et le poids du gaz donne le poids du liquide, et le rapport de celui-ci au volume indiqué par le tableau de jaugeage du tube donne le poids spécifique du liquide aux différentes températures de l'observation, depuis — 10° à + 20° et 25° centigrades.

« Les données directes étaient calculées d'après des formules d'interpolation, et l'on a trouvé, pour les poids spécifiques de gaz liquéfiés à 0° et l'eau à 4" prise pour unité, les valeurs suivantes :

SO ²	NH ³	CO ²	NO
1,434	0,636	0,947	0,937

et pour les coefficients de dilatation, le volume à 0° pris pour unité :

de — 10 à + 5°	—	0,00190	0,00190	0,00475
— — 5 à 0°	—	0,00194	0,00200	0,00492 0,00428
— + 15 à 20°	—	0,00210	0,00240	0,00975 0,00872

« D'après ces expériences, l'observation de Thilorier sur la dilatation de l'acide carbonique se trouve confirmée, ainsi que l'opinion énoncée dernièrement par M. Drion, et d'après laquelle tous les liquides, à des températures suffisamment élevées, ont un coefficient de dilatation plus considérable que celui de l'air.

« D'ailleurs le coefficient trouvé par M. Drion pour l'acide sulfureux est trop faible, parce que cet observateur a négligé les causes d'erreur énoncées ci-dessus.

« Le poids spécifique de l'ammoniaque liquéfiée diffère de beaucoup de celui trouvé par M. Faraday (0,76 et 0,73), et il n'y a plus lieu d'admettre, comme on l'a fait jusqu'ici, que l'ammoniaque en se dissolvant dans l'eau ne change pas de volume : elle subit au contraire une contraction considérable.

« Pour ce qui concerne les volumes spécifiques des liquides en question, comme on est convenu de déterminer ce volume à la température de l'ébullition, il serait difficile de les déduire des formules données par ces expériences, à l'exception de celui de l'acide sulfureux (43,8) qui a pu être observé à la température d'ébullition de ce corps et qui est différent de celui calculé par M. H. Kopp (42,6), mais qui coïncide avec celui de M. I. Pierre (43,9).

« L'auteur ajoute encore que l'irrégularité observée par M. H. Kopp dans la différence des points d'ébullition des ammoniaques composées disparaît quand, au lieu d'attribuer à cette différence la valeur de 19° C. pour chaque addition de C²H² à la molécule, on lui donne une valeur de 26°, qui n'est autre que celle qu'on doit admettre pour plusieurs radicaux d'alcools. On a alors :

	points d'ébullition. calcul.	observation.
Ammoniaque NH ³	— 34°	= 33°,7 à 0,749
Méthylamine NC ² H ⁵	— 8	au dessous de 0°
Ethylamine NC ⁴ H ⁷	+ 18	+ 19
Butylamine NC ⁶ H ¹¹	+ 70	+ 70
Amylamine NC ¹⁰ H ¹⁵	+ 96	+ 95
Caprylamine NC ¹⁶ H ¹⁹	+ 174	de 172 à 175

SÉANCE DU 11 MARS.

Présidence de M. Dumas.

M. Pasteur lit une note *sur la fermentation nitreuse.*

Dans les fabriques d'alcool par distillation des jus fermentés de la betterave, on observe quelquefois un phénomène particulier appelé par les distillateurs du nom de fermentation nitreuse. Les nitrates, que renferme naturellement le jus de la betterave, se décomposent, et il se forme de grandes quantités de vapeur nitreuse à la surface des cuves.

Il résulte de la communication de M. Pasteur qu'il n'existe pas de fermentation nitreuse proprement dite, et que ce phénomène est occasionné par une production accidentelle d'une levûre identique à la levûre nouvelle que M. Pasteur a fait connaître sous la dénomination de levûre lactique dans plusieurs communications à l'Académie.

M. Pasteur dépose sur le bureau de la Société un flacon renfermant de la levûre d'une cuve à fermentation nitreuse, dans laquelle on voit de la manière la plus nette le mélange des deux levûres alcoolique et lactique.

Parmi les produits de l'action de la levûre lactique sur les sucres, se trouve ordinairement l'hydrogène. Il n'est donc guère possible de douter que la vapeur nitreuse ait pour origine la réduction par l'hydrogène des nitrates de la betterave.

La cause que M. Pasteur assigne à la fermentation nitreuse laisse peu d'espoir de trouver un agent capable d'entraver en même temps la marche de la fermentation alcoolique. Tant que la levûre lactique existera dans le liquide, elle y vivra si la levûre de bière peut y vivre elle-même, et elle y produira les phénomènes qui sont corrélatifs de son développement et de sa multiplication.

La plus sage conduite, d'après M. Pasteur, consistera à détruire l'action de la levûre lactique dès la première apparition du phénomène, en portant le liquide de la cuve à l'ébullition : c'est-à-dire qu'il faudra le distiller pour le faire rentrer ensuite comme jus sucré dans le travail. La levûre alcoolique et la levûre lactique qu'il renferme en suspension périront par cette élévation de température, et elles ne s'opposeront pas à l'emploi renouvelé du liquide sucré.

M. Latour entretient la Société de recherches sur l'extrait astringent du jujubier. Il a retiré de cet extrait un acide tannique cristallisable, qu'il désigne sous le nom d'*acide ziziphique*.

M. Bekétoff fait la communication suivante :

Sur quelques phénomènes de réduction.

« On sait combien les conditions dans lesquelles se passe un phénomène chimique influent sur le résultat auquel il donne lieu : tel corps est déplacé par un autre dans un cas et le déplace à son tour dans une autre circonstance. Les exemples en sont trop nombreux et trop connus pour qu'il soit nécessaire de faire des citations à cet égard. Occupé depuis quelque temps de l'étude de ces phénomènes de déplacement, j'ai examiné l'action réductrice du zinc à une haute température et à l'état de vapeur. Ayant fait agir ces vapeurs au milieu d'un courant d'hydrogène convenablement desséché sur du chlorure de barium, j'avais observé une fois une réduction superficielle du chlorure; mais les moindres traces d'humidité ou d'oxygène mélangé avec l'hydrogène réoxydant le métal en liberté, je ne suis pas parvenu jusqu'à présent à des résultats satisfaisants, et je ne puis affirmer, en conséquence, que le barium est réduit par la vapeur de zinc. J'ai pensé alors à opérer sur un corps difficilement réductible à la vérité, mais qui, une fois mis en liberté, offre une grande stabilité chimique; je veux parler du silicium, dont de récents travaux dus à MM. Deville et Wœhler ont tant avancé l'histoire chimique.

« J'ai donc fait agir des vapeurs de chlorure de silicium entraînés par un courant d'hydrogène sur du zinc réduit en vapeur dans un tube en porcelaine : la première expérience m'a parfaitement réussi. Les parois du tube et des nacelles se sont couvertes de cristaux brillants de silicium, et vers la partie la plus froide du tube il s'était formé un culot de zinc traversé par des cristaux aplatis de silicium graphitoïde de plusieurs millimètres de longueur. Ce corps, comparé avec le silicium obtenu par la méthode de M. Deville, a présenté avec lui une parfaite identité d'aspect et de propriétés chimiques.

« Une expérience semblable avec le gaz fluoborique m'a donné aussi l'espoir qu'on pourrait facilement réduire le bore par le zinc. En effet, il s'est déposé sur les parois du tube, quoique en quantité très-minime, de petites masses sphériques, qui se sont transformées par le frottement en paillettes métalliques conservant leur éclat, même dans l'eau régale. Je crois pouvoir conclure de ces faits que le bore est également décomposé par les vapeurs du zinc à une température élevée.

« La réduction du chlorure d'aluminium ne m'a pas encore réussi.

« J'ajouterai quelques détails au sujet d'une réduction d'un autre genre, celle du barium par l'aluminium. Si l'on fond du chlorure de barium dans un creuset de charbon, en présence d'un morceau d'aluminium,

ce dernier fond et vient nager à la surface du sel; le culot, débarrassé à sa surface de la matière qui y adhère, ne contient aucune trace de barium. N'ayant pas réussi à réduire le chlorure, j'ai eu l'idée de réduire l'oxyde de barium lui-même par l'aluminium, espérant que la réduction s'accomplirait en raison de la grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène, et que cette action réductrice serait aidée encore par la tendance que possède l'alumine à former une combinaison avec l'oxyde de barium; mais comme l'oxyde de barium est un corps très-réfractaire, j'y ai ajouté comme fondant une certaine quantité de chlorure du même métal. L'expérience a pleinement confirmé ma manière de voir. Dans un premier essai j'ai obtenu un culot métallique à cassure largement cristalline un peu plus foncé que l'aluminium, et présentant sur quelques-unes de ses faces un reflet jaunâtre. L'analyse y a montré 24 0/0 de barium. Une seconde expérience m'a donné un alliage semblable au précédent, mais contenant jusqu'à 33 0/0 de barium. Cet alliage décompose assez facilement l'eau à la température ordinaire, mais, chose étrange, ne la rend pas alcaline; cela pourrait provenir de ce que le barium et l'aluminium s'oxydent en même temps (on sait que l'aluminium est attaqué par les alcalis hydratés), et de ce que l'alumine ainsi formée se combine avec l'oxyde de barium. Mais à quoi tient cette différence d'action de l'aluminium sur le chlorure et l'oxyde de barium? Je ferai remarquer à cet égard que les éléments dont les équivalents sont faibles, comme le silicium, l'aluminium, le magnésium, le carbone, le bore et autres, sont aussi ceux dont les combinaisons avec l'oxygène sont les plus stables; c'est tout le contraire pour les éléments à équivalents élevés, comme l'argent, dont l'oxyde est, de toutes les combinaisons de ce métal, la plus facile à réduire. On pourrait croire à une tendance des éléments à former des composés d'autant plus stables que les relations des masses combinées se rapprochent le plus de l'unité; on remarque la même chose dans les doubles décompositions qui se font le plus souvent dans le sens de ces relations. J'ai de la peine à me persuader que cela tienne à une coïncidence fortuite, d'autant plus que la raison d'une telle particularité serait facile à trouver dans les attractions des molécules chimiques des corps. N'est-il pas vrai que la stabilité plus ou moins grande d'une combinaison binaire dépend tout autant de l'attraction réciproque des molécules hétérogènes, attraction qui tend à maintenir la combinaison, que de l'attraction des particules homogènes, attraction qui tend à la détruire. Dès lors, plus la masse de ces dernières est prédominante (ce qui a lieu dans des combinaisons où la relation des équivalents combinés s'éloigne beaucoup de l'unité), moins la combinaison aura de stabilité; tandis que dans une combi-

raison d'équivalents égaux, l'attraction des masses est contre-balancée et celle des particules hétérogènes plus rapprochées prédomine.

« Cette question se rattachant aux phénomènes de déplacement des éléments dont l'étude m'occupe en ce moment, je ne fais que l'effleurer ici, me proposant d'y revenir une autre fois à l'occasion de recherches que je poursuis encore.

« Je ferai seulement remarquer en terminant que la proposition énoncée est aussi d'accord avec l'explication mécanique de la capacité calorifique des éléments. »

M. Dumas, en déposant sur le bureau quelques exemplaires de son « Mémoire sur les équivalents des corps simples, » appelle l'attention de la Société sur quelques points qui ont trait à la question des équivalents. Selon lui, la détermination des équivalents peut être faite en général avec une grande précision, grâce aux moyens dont la science dispose aujourd'hui. Dans beaucoup de cas on peut répondre, à un millième près, des résultats obtenus.

On doit se préoccuper de deux choses dans ce genre de recherches : faire choix d'une réaction bien nette, et se procurer à l'état de pureté parfaite la substance qui doit servir à l'expérience. C'est cette dernière condition qui est la plus difficile à réaliser, selon M. Dumas. Il cite à cet égard les difficultés qu'il a rencontrées dans la préparation du chlorure de magnésium pur. Une bonne méthode à suivre pour s'assurer de la pureté de la substance sur laquelle on opère consiste à employer celle-ci en doses progressives, c'est-à-dire à déterminer l'équivalent successivement avec 1, 2, 4, 8 grammes de matière, par exemple. Si la matière est pure, il arrive un moment où les rapports trouvés deviennent invariables, les causes d'erreur inhérentes à l'opération agissant toujours dans le même sens. Au contraire, si la matière est impure, des discordances se manifestent dès les premières opérations.

Passant ensuite à un autre ordre de considérations, M. Dumas appelle l'attention de la Société sur les équivalents représentés par un nombre entier suivi de la fraction 75 centièmes.

Ces équivalents sont les suivants :

Sélénium	39,75
Strontium	43,75
Aluminium	13,75
Zinc	32,75
Cuivre	31,75

Ce sont peut-être ceux dont la détermination présente la plus grande certitude.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 25 MARS 1859.

Présidence de M. Pasteur.

Sont nommés membres de la Société : MM. E. Kopp, E. Baudrimont, E. Rousseau, J. Lefort, Debray, Hautefeuille, Nassans, Salleron, Roger, Raux.

M. Muñoz de Luna est nommé membre correspondant.

M. Grandeau donne lecture de la note suivante de M. Woehler :

Sur l'azoture de sélénium, par M. WOHLER.

En faisant essayer par un de mes élèves, M. Espenschied, la production de l'azoture de sélénium jusqu'ici inconnu, nous avons parfaitement réussi à former ce composé. On prépare le chlorure blanc volatil de sélénium (qui probablement n'est pas SeCl_2 , mais SeCl_3), on le refroidit dans un tube à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin et l'on y fait arriver un grand excès de gaz ammoniac bien sec. On obtient ainsi une matière brune qui paraît être un mélange de chlorure d'ammonium et d'azoture de sélénium. A la température ordinaire, la réaction est si vive qu'on n'obtient que du sélénium exempt d'azote. En traitant la masse par l'eau, on obtient l'azoture que l'on dessèche à une température peu élevée.

L'azoture de sélénium constitue une poudre amorphe d'une assez belle leur rouge. C'est un corps dangereux; quand on le chauffe, qu'on le frotte ou qu'on le frappe avec un marteau, il fait explosion avec une grande violence, et en répandant dans l'air une fumée rouge de sélénium. M. Espenschied s'occupe en ce moment d'analyser ce corps, en même temps qu'il essaye de produire, dans les mêmes conditions et d'une manière plus sûre, l'azoture de soufre.

M. Cloëz expose quelques faits concernant un composé formé par l'action du brome sur l'esprit de bois. Ce composé, isomérique avec le bromal, renferme $\text{C}^2\text{HBr}^2\text{O}^2$. M. Cloëz le nomme *parabromalide*. L'action du chlore sur l'esprit de bois donne lieu à la formation d'un corps

oléagineux bouillant à 182°, et donnant à l'analyse des nombres qui correspondent à la formule $C^4HCl^3O^2$.

M. Friedel fait la communication suivante :

Sur plusieurs nouveaux dérivés de l'acétone.

Dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone, il se produit deux chlorures : l'un, le *méthylchloracétol* (bouillant à 70°), a pour formule $C^6H^8Cl^2$; l'autre (bouillant vers 30°) est représenté par C^6H^5Cl .

Pour étudier ces corps et les relations qu'ils peuvent présenter avec leurs isomères, le chlorure de propylène et le propylène chloré, j'avais commencé par faire agir le méthylchloracétol sur un sel d'argent, sur l'ammoniaque et sur l'alcool sodé. Aucune de ces expériences n'a donné naissance à un composé nouveau; le méthylchloracétol s'est simplement dédoublé en chlorure C^6H^5Cl et acide chlorhydrique. Le même dédoublement a lieu avec plus de facilité par l'action de la potasse alcoolique.

J'ai dû recourir alors au composé C^6H^5Cl , et j'en ai fait passer les vapeurs dans du brome. Le brome s'est décoloré, et, après lavage à la potasse et distillation fractionnée, j'ai obtenu un liquide limpide très-dense, bouillant vers 170° et d'une saveur sucrée. Sa composition répond à la formule $C^6H^5ClBr^2$.

	Expérience.		Calcul.
C	— 15.06	—	15.22
H	— 2.17	—	2.41
Cl	— 15.95.	15.70	15.01
Br	— 68.13.	67.19	67.65

La densité de vapeur a été trouvée de 8,22; la théorie donne 8,07. La densité du liquide à 0° est de 2,064.

Ce chlorobromure, traité par la potasse alcoolique, fournit un autre chlorobromure bouillant vers 105°, qui a donné à l'analyse :

	Expérience.		Calcul pour
			C^6H^4ClBr
C	— 23.47	=	22.82
H	— 2.85	—	2.58

N'ayant obtenu qu'une très-petite quantité de ce composé, je n'ai pas pu l'étudier d'une manière complète. Le même corps prend naissance lorsqu'on traite le chlorobromure $C^6H^5ClBr^2$ par un sel d'argent.

Pour comparer cette série de corps avec les dérivés correspondants du propylène, j'ai préparé une certaine quantité de chlorure de propylène.

Le point d'ébullition indiqué pour ce corps (105°) est un peu trop élevé. J'ai obtenu le chlorure à peu près pur, bouillant entre 93° et 98°. Il a donné à l'analyse :

	Expérience.		Théorie.
C	31.20		31.85
H	5.23		5.30

Ce point d'ébullition s'accorde avec celui que M. Wurtz a trouvé pour le chlorure de propylène obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol.

L'action de la potasse alcoolique sur le chlorure de propylène a donné naissance au *propylène chloré*, liquide bouillant vers 30° et présentant la composition suivante :

	Expérience.		Calcul pour C ⁶ H ⁵ Cl.
C	46.72	—	47.05
H	6.74	—	6.53

Ce liquide a fourni avec le brome un chlorobromure bouillant vers 170°, comme celui dérivé de l'acétone : ce dernier produit a été analysé. Les résultats de l'analyse, quoiqu'es'éloignant sensiblement des chiffres théoriques (probablement à cause d'un mélange de chlorure de propylène bromé), prouvent que ce corps n'est autre chose que le bromure de propylène chloré, C⁶H⁵ClBr².

	Expérience.			Théorie.
C	43.92	43.91	43.90	45.22
H	1.99	1.99	1.99	2.11
Cl	17.01	—	—	15.01
Br	66.76	—	—	67.65

Les faits qui viennent d'être exposés prouvent que les deux chlorures isomères, le chlorure de propylène et le méthylchloracétol, donnent naissance, par l'action de la potasse alcoolique, à un même corps, le propylène chloré, et par suite, que l'acétone se rattache à la série du propylène.

Ce fait a déjà son analogue dans la série de l'éthylène ; car MM. Wurtz et Frapolti ont fait voir que le chlorure C²H³Cl, dérivé du chloracétol ou chlorure d'éthylidène, est identique avec l'éthylène chloré produit par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylène.

SÉANCE DU 15 AVRIL.

Présidence de M. Paul Thénard.

M. Roussin fait la communication suivante :

Sur l'assimilation des substances isomorphes.

La coquille des œufs de poule renferme du carbonate calcaire et quelques traces de phosphate de chaux agglutinés au moyen d'une matière gélatineuse. Le carbonate calcaire y figure dans la proportion de 90 0/0. Les poules en puisent les éléments dans leur nourriture journalière, le sol, les murs des habitations, etc.

Il était intéressant de rechercher si d'autres carbonates voisins et quelques oxydes métalliques ne pourraient pas être substitués au carbonate calcaire dans l'alimentation des poules et passer comme lui dans l'économie. C'est dans ce but que les expériences suivantes ont été instituées.

Les poules destinées aux expériences étaient prises quelques jours avant la ponte, isolées dans des cages de bois distantes elles-mêmes du sol et des murs voisins. Leur nourriture consistait en un mélange de pommes de terre cuites et d'avoine. On introduisait dans ce magma les diverses substances mises en expérience. Les œufs étaient recueillis au fur et à mesure de leur apparition, et dans leur coquille, on recherchait immédiatement l'oxyde assimilé.

Nous donnons ici un court résumé de nos recherches jusqu'à ce jour.

1° La baryte passe dans la coquille en quantité très-appreciable. Une seule coquille d'œuf a pu nous fournir 0,32 de sulfate barytique sec. Inutile d'ajouter qu'il faut procéder avec ménagement à ces sortes d'expériences : plusieurs poules ont succombé. Le carbonate de baryte naturel réussit très-bien, pourvu qu'il soit très-finement pulvérisé.

2° La strontiane est assimilée un peu plus facilement, et se retrouve en plus grande proportion dans la coquille.

3° La magnésie est de tous les oxydes, celui qui s'assimile en plus grande proportion. Plusieurs coquilles d'œufs contenaient un tiers de leur poids de carbonate de magnésie. Les poules rendaient de la sorte une véritable dolomie naturelle.

4° L'alumine ne passe pas dans la coquille. Nous avons répété cette expérience plusieurs fois, et jamais nous n'avons pu constater la moindre trace de cette substance.

5° Le carbonate de manganèse est assimilé. Lorsque la poule soumise à ce traitement parvient à pondre sept ou huit œufs, il est possible de constater la présence du manganèse dans le dernier œuf, même en n'opérant que sur un dixième de la coquille.

6° Le sesquioxyde de manganèse n'est pas assimilé.

7° Le carbonate de protoxyde de fer s'assimile facilement, car on retrouve dans la coquille des quantités considérables de fer.

8° Lorsqu'on substitue le sesquioxyde de fer gélatineux au protosel, toute trace de fer disparaît dans l'enveloppe calcaire.

9° L'oxyde de plomb passe dans la coquille, en petite quantité d'abord, puis augmente considérablement par suite de la tolérance. Il est possible de retirer d'une seule coquille une quantité de plomb métallique visible à l'œil.

10° Le cuivre passe également, mais en quantité extrêmement faible.

11° L'antimoine ne passe jamais dans la coquille des œufs de poule.

De l'ensemble de ces expériences il semble déjà ressortir une loi physiologique que nous essayerons plus tard de mettre dans tout son jour. Cette loi pourrait être formulée ainsi :

« Les substances isomorphes, au point de vue de leur groupement moléculaire, sont isomorphes également au point de vue physiologique. »

Dans l'albumine et le jaune de l'œuf il existe, ainsi qu'on le sait, d'assez notables proportions de chlorure. Les bromures et les iodures sont isomorphes avec ces derniers sels. D'après nos prévisions, nous devons retrouver l'iode et le brome dans la partie liquide de l'œuf après l'administration des iodures ou bromures alcalins. L'expérience a justifié notre manière de voir. Non-seulement l'iode et le brome se retrouvent dans la partie liquide de l'œuf, mais la quantité en est tellement considérable qu'il est permis de supposer que la majeure partie s'élimine par cette voie, lorsque les poules commencent à pondre. L'iode et le brome semblent se répartir également dans le jaune et le blanc, et l'œuf lui-

même n'acquiert, par l'introduction de ces substances, aucun goût étranger. Il serait possible, sans doute, d'utiliser cette observation et d'en faire l'application à la thérapeutique.

Nous devons signaler un fait singulier qui accompagne l'administration des iodures et bromures alcalins. A mesure que l'iode et le brome augmentent dans la partie liquide de l'œuf, l'enveloppe calcaire diminue et finit par disparaître. Les œufs alors ne sont plus protégés que par une pellicule membraneuse. Les poules soumises au régime des iodures et bromures vivaient en liberté. Il semble donc que l'ingestion de l'iodure ou du bromure de potassium empêche l'assimilation du carbonate calcaire.

La coquille d'œuf renferme environ 5 0/0 de phosphate de chaux. Il devrait être possible, si l'on parvenait à éviter l'empoisonnement, de faire passer dans la coquille un sel qui lui est isomorphe, l'arséniate calcaire. Plusieurs poules ont succombé ; mais nous avons obtenu des coquilles arsenicales.

Nous continuons ces recherches.

M. Roussin fait connaître un nouveau procédé de *purification du nitrate d'urée*.

« Tous les chimistes savent combien est difficile la décoloration du nitrate d'urée obtenu avec l'urine. Le charbon animal ne produit presque aucun effet. Le procédé suivant réussit très-bien. Le nitrate d'urée brut et exprimé est mis à bouillir avec une 1/2 partie d'eau et un dixième d'acide nitrique ordinaire. Dans la liqueur bouillante on projette par petites portions du chlorate de potasse pulvérisé jusqu'à décoloration. A cette température le premier effet du composé chloré se porte sur la matière colorante. Par le refroidissement le nitrate d'urée cristallise avec une faible teinte jaunâtre qu'il perd complètement par l'expression.

M. Riche fait la communication suivante :

Action du chlore sur l'acétone et l'esprit de bois,

par M. Alfred RICHE, professeur agrégé à l'École de Pharmacie de Paris

I. *Action du chlore sur l'acétone.* — L'électrolyse d'une solution convenablement étendue d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique, donne naissance à de notables proportions des acides oxygénés du chlore, du brome et de l'iode (1).

L'action du courant électrique sur un mélange d'alcool étendu et d'acide chlorhydrique produit de l'acide acétique, puis de l'acide monochloracétique (2).

Par conséquent, les corps halogènes naissants fournis par l'électrolyse possèdent des affinités plus puissantes que ces mêmes corps préparés directement : le chlore insolé lui-même est moins actif que le chlore produit par ce moyen ; car on sait que de l'eau de chlore et de l'acide chlorhydrique dissous ne donnent que des traces d'acide chlorique quand on les soumet à une radiation solaire énergique, et M. F. Le-

(1) *Comptes rendus de l'Académie*, t. XLVI. 15 février 1858.

(2) Thèse présentée et soutenue à l'École de Pharmacie le 22 mai 1858.

blanc nous a appris que, pour préparer l'acide monochloracétique, il faut faire intervenir, indépendamment de l'action prolongée du soleil, une température de 120°.

L'énergie des réactions obtenues par ce moyen pouvait, d'ailleurs, être prévue, puisqu'on a dans la même liqueur du chlore et de l'oxygène naissants.

Le nouveau procédé que j'indique pourra être de quelque utilité aux chimistes, notamment quand ils n'auront pas le soleil à leur disposition, ou encore quand la substance à chlorurer sera rebelle à l'action du chlore.

I. L'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique dissous est une preuve de ce que j'avance : car il se produit ainsi avec une grande facilité de fortes proportions d'acétone monochlorée, substance qu'on n'avait pu obtenir jusqu'à ce jour par les moyens ordinaires.

Si l'on fait passer dans le liquide formé avec volumes égaux d'acétone et d'acide chlorhydrique du commerce, le courant produit par trois éléments Bunsen, le liquide s'échauffe fortement et tout le chlore est absorbé. Au bout de deux heures environ, une huile se précipite au fond du vase; sa production augmente pendant 18 ou 24 heures, et on en obtient un volume presque égal à celui de l'acétone employée.

Cette huile est alors séparée et lavée plusieurs fois à l'eau; si on la soumet à la distillation, elle commence à bouillir vers 90°; mais on remarque vers 116°-120° un point d'arrêt dans la colonne thermométrique, et la moitié du liquide passe à cette température.

Si l'on met à part ce produit, il reste dans la cornue un liquide dont le point d'ébullition s'élève jusqu'à 200° et qui, conservé, noircit de lui-même à la température ordinaire.

Le liquide principal, redistillé sur du massicot desséché, bout à 118°; soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr},842 de matière d'une première préparation ont donné 0^{gr},420 d'eau et 1^{gr},204 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},618 de matière d'une deuxième préparation ont donné 0^{gr},304 d'eau et 0^{gr},853 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},435 de matière d'une troisième préparation ont donné 0^{gr},206 d'eau et 0^{gr},611 d'acide carbonique.

IV. 0^{gr},536 de matière ont fourni 0^{gr},835 de chlorure d'argent ou 0^{gr},207 de chlore.

Ces analyses donnent en centièmes :

	I	II	III	IV
Carbone	38.98	37.65	38.30	»
Hydrogène	5.54	5.46	5.26	»
Chlore	»	»	»	38.61

Or, la formule de l'acétone monochlorée donne les nombres :

C ³	—	38.22
H ³	—	5.40
Cl	—	38.92
O ²	—	17.46
		100.00

La densité de vapeur expérimentale confirme, comme on le verra plus bas, la formule C²H³ClO² = 4^{re}.

L'acétone monochlorée constitue un liquide incolore, très-limpide; son odeur est extrêmement forte et pique les narines d'une façon insupportable; ses vapeurs irritent les yeux au point de provoquer instantanément le larmolement. Il est plus pesant que l'eau, sa densité est de 1,14 à la température de 14°.

Sa densité de vapeur déterminée à la température de 191° est de 3,48.

La théorie indique 3,21. Le nombre obtenu diffère de celui auquel conduit la théorie; mais cela tient à ce que ce produit s'altère déjà à cette température, car le fond du ballon noircit légèrement pendant l'opération.

Ce corps se conserve sans s'altérer et distille sans se décomposer; il n'agit pas sur la teinture de tournesol; cependant si l'on en imbibe un papier de tournesol bleu qu'on abandonne à l'air, il reste après l'évaporation une faible trace rougeâtre.

Lorsqu'on le verse dans l'eau, il tombe au fond et y reste sans altération; avec le temps et par une vive agitation il semble s'en dissoudre une petite quantité; car la liqueur obtenue ne précipite pas par le nitrate d'argent.

L'acétone monochlorée est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Quand on y fait tomber une solution aqueuse ou alcoolique de potasse, elle noircit aussitôt; la réaction est très-vive et s'accompagne d'un développement de chaleur considérable.

Avec l'ammoniaque gazeuse il y a élévation de température et production de cristaux bruns; si l'on emploie la solution alcoolique d'ammoniaque, le liquide brunit peu à peu, et dépose une abondante cristallisation de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'acide sulfurique ne paraît pas altérer l'acétone monochlorée à la température ordinaire et la dissout seulement, car de l'eau en reprécipite l'huile; à chaud le liquide est fortement bruni.

L'acide nitrique ordinaire ne lui cède pas d'oxygène, même si l'on chauffe le mélange, car on ne voit pas de vapeurs rutilantes se produire; si l'on étend d'eau, l'huile qui s'est dissoute dans l'acide ne se précipite plus. Au contact d'une allumette enflammée l'acétone monochlorée prend feu et brûle avec une flamme très-fulgineuse et en produisant un dépôt considérable de noir de fumée.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique attaquent l'acétone comme l'acide chlorhydrique et fournissent des produits correspondants dont l'étude m'occupe en ce moment.

II. Action du chlore sur l'esprit de bois. — L'action du chlore sur l'esprit de bois étudiée par plusieurs chimistes a donné des résultats divers et très-complicés; les expériences de M. Bouis ont seules éclairé la question, en montrant que les dérivés obtenus se rattachaient à la série de l'acétone.

Si l'on mêle l'esprit de bois avec son volume d'acide chlorhydrique du commerce, une réaction s'établit aussitôt, car il se produit une vapeur qui pique fortement les yeux; l'action est lente cependant, car du chlore non absorbé se dégage, et il ne se dépose une huile au fond du vase qu'après six ou huit heures de contact; la quantité d'huile obtenue n'est jamais bien considérable.

Si on la lave et si on la soumet à la distillation, la colonne thermométrique monte de 80° à 200°, mais il paraît y avoir un temps d'arrêt vers 118°; quoique ce temps d'arrêt soit beaucoup moins marqué que pour l'acétone. Persuadé que j'avais entre les mains le même produit, j'ai soumis à l'analyse le liquide qui avait passé vers 118°:

il m'a fourni les résultats suivants, qui s'accordent exactement avec ceux que donnerait l'aldéhyde monochlorée et nullement avec ceux que fournit l'acétone chlorée.

I. 0^r,332 de matière ont donné 0,129 d'eau et 0,370 d'acide carbonique.

II. 0^r,391 de matière ont donné 0,149 d'eau et 0,438 d'acide carbonique.

III. 0^r,267 de matière ont donné 0,490 de chlorure d'argent ou 0,421 de chlore.

Ces analyses donnent en centièmes :

	I	II	III
C	30.36	30.54	"
H	4.28	4.23	"
Cl	"	"	45.34

Or on a pour la composition en centièmes de l'aldéhyde monochlorée:

C ⁴	—	30.57
H ³	—	3.83
Cl	—	45.22
O ²	—	20.38
		100.00

Ce corps serait donc un isomère de chlorure d'acétyle; mais la densité de sa vapeur ne vient nullement à l'appui de cette manière d'envisager sa constitution; car les trois expériences que j'ai faites me donnent pour cette densité de vapeur :

à 202°	—	4.29
à 190°	—	4.37
à 189°	—	4.39

Or la formule C⁴H³ClO²=4^{vol.} indique le nombre 2.70, et si l'on admet que C⁴H³ClO²=2^{vol.} on est conduit au nombre 5.4, qui ne coïncide pas davantage avec le résultat de mes expériences.

On ne peut donc rien conclure sur la composition de ce produit qui n'est peut-être qu'un mélange; je n'aurais même pas publié ces résultats, si récemment M. Cloëz, en attaquant l'esprit de bois sec par le chlore sec, n'était pas arrivé à des résultats analogues. Ce chimiste obtient le corps C⁴HCl³O² qui est isomérique et non identique avec le chloral; mais la densité de vapeur de cette substance est représentée par un nombre qui est sensiblement une moyenne arithmétique entre ceux que donne la formule précédente considérée comme représentant 4 volumes d'abord, et comme 2 volumes de vapeur ensuite.

Le liquide que j'ai obtenu pique fortement les yeux; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à l'état liquide est de 1,23; il est sans action sur les réactifs colorés et distille sans altération.

Je poursuis en ce moment l'étude de l'action du chlore, du brome et de l'iode naissants sur d'autres corps, et notamment sur les acides organiques des diverses séries.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 13 MAI 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. V. de Luynes est nommé membre résident.

M. Girtler est nommé membre correspondant.

M. Wurtz fait la communication suivante :

Recherches sur la constitution de l'acide lactique, par M. Ad. WURTZ.

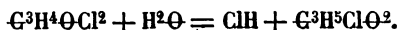
« On sait que les belles expériences de M. Strecker sur la transformation de l'alanine en acide lactique pouvaient faire soupçonner que ce dernier acide ne renferme que 3 atomes de carbone ($C=12$). Vou-
lant donner de nouvelles preuves expérimentales à l'appui de ce point
de théorie, j'ai entrepris l'année passée quelques recherches sur l'acide
lactique. En traitant le lactate de chaux par le perchlorure de phos-
phore, j'ai obtenu un chlorure organique $C^3H^4O^2Cl^2$ que j'ai nommé
chlorure de lactyle. Ce chlorure se forme, selon moi, en vertu d'une
réaction analogue à celle qui donne naissance au chlorure d'acétyle.
Il peut d'ailleurs régénérer l'acide lactique (1). J'ai donc pensé que

(1) Voici dans quelles circonstances j'ai régénéré l'acide lactique avec le chlo-
rure de lactyle. Le produit brut renfermant du chloroxyde de phosphore a été dé-
composé par l'eau, et le liquide a été traité à chaud par l'oxyde d'argent. On a
obtenu ainsi un sel d'argent qui a été converti en sel de chaux. Celui-ci a été
dissous dans l'alcool et la solution a été précipitée par l'éther. Le sel de chaux
sec renfermait 13,4 p. 100 de calcium. La formule du lactate de chaux exige 18,3
p. 100. L'intervention de l'oxyde d'argent, que j'ai employé dans le but de séparer
les acides chlorhydrique et phosphorique, et qui décompose l'acide chloropropio-
nique lorsqu'on opère à chaud, explique pourquoi je n'ai pas observé la formation
de ce dernier acide.

ce corps chloré était à l'acide lactique ce que le chlorure d'acétyle est à l'acide acétique. En réagissant sur l'alcool il donne un produit éthéré doué d'une odeur agréable et renfermant du chlore au nombre de ses éléments. Ce produit renferme $\left. \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}\Theta^2 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \Theta$. Je l'ai nommé

éther chlorolactique. Le chlore y est substitué au groupe $\text{H}\Theta$ de l'acide lactique $\left. \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^4\Theta \\ \text{H.H}\Theta \end{array} \right\} \Theta$. Ayant pris la densité de vapeur de ce composé, j'ai reconnu que la formule précédente exprime son véritable équivalent et que, par conséquent, le chlorure dont il dérive et l'acide lactique lui-même ne renferment comme lui que 3 atomes de carbone.

« Les recherches précédentes ont été complétées récemment en Allemagne. M. Ulrich a démontré l'identité du chlorure de lactyle et du chlorure de propionyle chloré, et celle du composé que j'ai appelé éther chlorolactique et de l'éther chloropropionique (chloropropionate éthylique) $\left. \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}\Theta \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \Theta$. Le même chimiste a fait voir que, sous l'influence de l'eau seule, le chlorure de lactyle se dédouble en acide chlorhydrique et en acide chloropropionique, selon l'équation



Ces nouveaux résultats, qui viennent d'être ajoutés à ceux que j'ai fait connaître moi-même, n'infirmen en aucune façon, selon moi, les conclusions que j'ai cru pouvoir tirer de mes expériences, en ce qui concerne la constitution de l'acide lactique.

« Cet acide ne renferme dans sa molécule que 3 atomes de carbone; voilà un premier point sur lequel tout le monde est d'accord.

« L'acide lactique doit être envisagé comme bibasique. Je vais prouver qu'il en est ainsi.

« Les acides glycolique et lactique se rattachent aux glycols, dont ils dérivent par oxydation, comme l'acide acétique dérive de l'alcool. Je maintiens cette proposition malgré la contradiction de M. Kolbe (1).

1. L'acide lactique doit être envisagé comme bibasique.

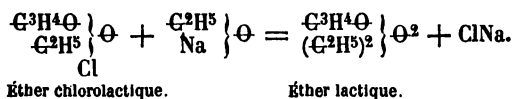
« On qualifie généralement de bibasique un acide qui renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par 2 atomes de

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 343.

métal. L'acide lactique est dans ce cas : il existe des lactates offrant la composition $\text{C}^3\text{H}^4\text{M}^2\text{O}^3$. On sait que M. Brüning a analysé un lactate stanneux renfermant $\text{C}^3\text{H}^4\text{Sn}^2\text{O}^3$ et que les recherches de MM. Engelhardt et Maddrell ont rendu probable l'existence d'un lactate cuivrique renfermant $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cu}^2\text{O}^3$ (1).

« Mais voici une preuve nouvelle et concluante de la nature bibasique de l'acide lactique. Le vrai éther lactique, que je vais décrire, renferme 2 équivalents d'éthyle substitués à 2 atomes d'hydrogène de l'acide lui-même.

« *Ether lactique*. On obtient ce composé par la réaction de l'éther chlorolactique (éther chloropropionique) sur l'éthylate de soude.



« On dissout dans l'alcool absolu une quantité de sodium correspondant au chlore de l'éther chloropropionique que l'on veut décomposer, et on ajoute l'éther chloré, par petites portions, à cette solution d'éthylate de soude. Il se produit immédiatement une réaction qui donne naissance à un précipité de chlorure de sodium. Pour compléter cette réaction, on chauffe pendant quelques heures au bain-marie le liquide enfermé dans un matras scellé à la lampe. Après le refroidissement on soumet le tout à la distillation. Il passe d'abord de l'alcool; mais le thermomètre s'élève bientôt au-dessus de 150°. A ce moment on change de récipient pour recueillir l'éther lactique qui passe. On peut en extraire une certaine quantité du liquide qui a passé entre 90 et 150°, soit en soumettant ce liquide à une nouvelle distillation fractionnée, soit en le mélangeant avec une solution de chlorure de calcium. — On purifie le produit obtenu par une nouvelle distillation.

« A l'état de pureté l'éther lactique est un liquide transparent et mobile doué d'une odeur éthérée agréable.

« Il bout à 156°,5 sous la pression de 0^m,757.

« Sa densité à 0° est de 0,9203. Sa densité de vapeur a été trouvée = 5,052. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.....	0 ^{gr} ,524
Température du bain.....	246°

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 192.

Température de la balance.....	17°,5
Baromètre.....	0 ^m ,761
Capacité du ballon.....	240 ^{cc} ,5
Air restant.....	2 ^{cc} ,5

« La densité de vapeur calculée serait de 5,055 pour une condensation en deux volumes (1).

« La composition de l'éther lactique se déduit des analyses suivantes :

« I. 0^{gr},3195 de matière ont donné 0,2785 d'eau et 0,678 d'acide carbonique ;

« II. 0^{gr},290 de matière ont donné 0,251 d'eau et 0,608 d'acide carbonique ;

« III. 0^{gr},320 de matière ont donné 0,284 d'eau et 0,671 d'acide carbonique.

« En centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone....	57,86	57,17	57,17	C ⁷	57,53
Hydrogène..	9,67	9,60	9,85	H ¹⁴	9,99
Oxygène....	» »	» »	» »	O ³	32,88
					<hr/> 100,00

« Ces analyses conduisent à la formule $C^7H^{14}O^3 = \frac{C^3H^4O}{(C^2H^5)^2} \cdot O^2$ confirmée d'ailleurs par la densité de vapeur du produit. L'éther lactique est insoluble dans l'eau, à la surface de laquelle il forme une couche oléagineuse. Il se dissout dans l'alcool. Lorsqu'on sature d'ammoniaque une solution alcoolique d'éther lactique et qu'on chauffe la liqueur pendant plusieurs jours au bain-marie, l'ammoniaque réagit sur les éléments de l'éther lactique et il se forme une amide. Le produit de la réaction étant évaporé à une douce chaleur, il reste un résidu qui se prend en belles lames cristallines et brillantes, fusibles, solubles dans l'eau et dans l'alcool. D'après une analyse que j'en ai faite, ces cristaux constituent la lactaméthane ou l'éther lactamique $C^3H^{11}AzO^3 = \frac{(C^3H^4O) \cdot H^2Az}{(C^2H^5)}$ (2), qui est à l'acide lactique

(1) H²O = 18 = 2 volumes.

(2) Cette formule est dérivée du type hydrate d'oxyde d'ammonium $\left. \begin{matrix} H^2Az \\ H \end{matrix} \right\} O$ (Gerhardt).

La lactamide actuellement connue $C^3H^7AzO^3$ peut être rapportée au même type

bibasique $\left. \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^4\text{O} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$ ce que l'oxaméthane ou l'éther oxamique (Balard)
 $\left(\begin{matrix} \text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix} \right)^n \text{H}^2\text{Az} \left. \right\} \text{O}$ est à l'acide oxalique $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$.

« Voici une analyse de cette amide, sur laquelle je reviendrai d'ailleurs dans une autre communication.

« 0^{gr},231 de matière ont donné 25^{cc},5 d'azote humide à la température de 18° et sous la pression de 0^m,7546.

« La matière renferme, par conséquent, 12,5 % d'azote. La formule $\left. \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^4\text{O} \\ \text{H}^4 \end{matrix} \right\} \text{Az}^2$ (diamide lactique) exigerait 31,8 % d'azote.

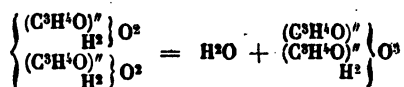
« Il me semble que l'existence d'un éther lactique à 2 équivalents d'éthyle et celle d'une amide comparable à l'oxaméthane ne laissent aucun doute sur la nature bibasique de l'acide lactique. Il est vrai que cet acide, en formant des sels, n'échange ordinairement qu'un seul atome d'hydrogène contre un seul atome de métal. Mais nous avons déjà fait remarquer plus haut qu'il existe des lactates à 2 équivalents de métal.

« Tous ces faits démontrent que cet acide est bibasique.

« Je dois ajouter à cet égard que la nature polybasique (basicité) d'un acide peut être reconnue et démontrée, non point seulement par

et représentée par la formule $\left(\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^4\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \right)^n \text{H}^2\text{Az} \left. \right\} \text{O}$, dans laquelle l'hydrogène typique ne peut pas s'échanger contre un métal électropositif (Brüning). On pourrait peut-être le remplacer par un métal électro-négatif ou par un radical d'acide. Au reste les rapports de la combinaison azotée ci-dessus décrite avec la lactamide et avec l'alanine de M. Strecker ont besoin d'être établis expérimentalement.

L'acide lactique anhydre de M. Pelouze est $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^8$, et se forme en vertu de la réaction suivante :



Dans la notation que j'ai adoptée avec d'autres chimistes, je barre les équivalents du carbone, de l'oxygène, etc. (C, O),

1) pour marquer leur nature polyatomique,

2) pour faciliter le passage de cette notation à la notation ancienne.

Il suffit de multiplier par 2 les coefficients des lettres barrées pour effectuer ce passage.

Le second motif m'engage à ne point barrer les symboles de l'azote Az, du phosphore P, etc.

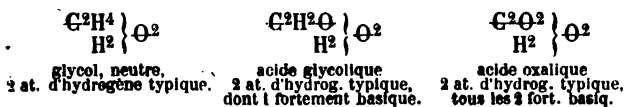
Si dans cette note les lettres dont il s'agit ne sont point barrées, cela tient à une circonstance typographique. Au reste, ce détail est peu important. Ce qu'il s'agit surtout d'exprimer dans la nouvelle notation, qui est en définitive celle de Gerhardt, c'est que le carbone ne figure dans aucune combinaison avec un équivalent moindre que 12, et l'oxygène avec un équivalent moindre que 16.

sa capacité de saturation dans le sens restreint du mot, mais par un ensemble de caractères tels que l'existence de sels acides, mixtes et à plusieurs atomes de métal, l'existence d'éthers multiples (acides, mixtes, et à plusieurs équivalents d'un radical d'alcool), d'amides multiples, d'amides à 2 ou 3 atomes d'azote (diamides, triamides), de chlorures à 2 ou 3 atomes de chlore, d'anhydrides formées par simple deshydratation, etc. A défaut de l'un de ces caractères les autres feront loi. Je suppose que l'existence de lactates à 2 atomes de métal et celle de l'éther lactique à 2 équivalents d'éthyle nous soient inconnues : il serait néanmoins permis d'envisager l'acide lactique, sinon comme bibasique dans le sens restreint du mot, du moins comme diatomique. Car cet acide forme une anhydride par simple deshydratation (lactide) et donne un chlorure diatomique qui peut le régénérer, etc. Il y a d'autres acides qui sont dans ce cas. J'ai publié autrefois des recherches étendues sur l'acide phosphoreux et sur ses sels, et j'ai envisagé cet acide comme bibasique. On ne connaît en effet aucun phosphite renfermant 3 atomes de métal substitués aux 3 atomes d'hydrogène de l'acide. Tous dégagent de l'hydrogène ou de l'hydrogène phosphoré lorsqu'on les chauffe. Aujourd'hui je considère l'acide phosphoreux comme triatomique : il dérive d'un chlorure triatomique PCl_3 ; il donne un éther à 3 équivalents d'éthyle (Williamson); il appartient au type trois fois condensé, triatomique $\left. \begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$.

M. Woehler, après une étude attentive des cyanurates, avait cru pouvoir considérer l'acide cyanurique $\left. \begin{matrix} \text{Cy}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$ comme bibasique. J'ai fait voir que les 3 atomes d'hydrogène qu'il renferme peuvent être remplacés par 3 equiv. d'éthyle : il en résulte que cet acide doit être envisagé comme triatomique; il dérive d'ailleurs du chlorure triatomique Cy^3Cl_3 et appartient, comme l'acide phosphoreux, au type trois fois condensé triatomique $\left. \begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$.

De même l'acide glycérique de M. Debus $\left(\left. \begin{matrix} \text{G}^3\text{H}^3\text{O} \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \right)^m \Theta^3$ est triatomique parce qu'il dérive d'une combinaison triatomique et qu'il appartient au type trois fois condensé $\left. \begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3$; et pourtant il ne peut échanger qu'un seul atome d'hydrogène contre 1 atome de métal; il n'est à proprement parler que monobasique, quoique triatomique. C'est que la capacité de saturation d'un acide vis-à-vis des oxydes basiques dépend non-seulement du nombre d'équivalents d'hydrogène typique

qu'il renferme, mais aussi de la nature électronégative du radical oxygéné. A mesure que l'oxygène augmente dans ce radical, l'hydrogène typique devient de plus en plus hydrogène basique. L'exemple suivant va montrer qu'il en est ainsi :



L'acide salicylique $\left(\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^4\Theta \\ \text{H}^2 \end{array} \right) \Theta^2$, bibasique selon M. Piria, est exactement comparable, sous ce rapport, à l'acide lactique : le second atome d'hydrogène typique ne peut être échangé que difficilement contre un atome de métal. En ce qui concerne l'acide lactique, j'ai pensé que ce second atome d'hydrogène pourrait être échangé facilement contre un radical d'acide. L'expérience est venue confirmer cette prévision.

« 20 grammes d'éther chlorolactique (chloropropionique) ont été chauffés pendant plusieurs jours au bain-marie, et en vase clos, avec 20 gr. de butyrate de potasse sec, dissous dans l'alcool absolu. Il s'est formé du chlorure de potassium qui a été séparé par le filtre. A la liqueur filtrée on a ajouté une solution de chlorure de calcium qui a déterminé la séparation d'une couche oléagineuse abondante. Celle-ci a été décantée et distillée. Il a passé d'abord de l'alcool, puis le thermomètre s'est élevé rapidement au-dessus à 200°, et on a recueilli 9 gr. d'un liquide passant de 200° — 210°.

« On a fait l'analyse de ce produit :

« 0^{gr},2265 d'un produit bouillant vers 210° ont donné 0,174 d'eau et 0,4725 d'acide carbonique.

« 0^{gr},269 d'un produit provenant d'une autre opération, et bouillant à la même température, ont donné 0,204 d'eau et 0,5715 d'acide carbonique.

« 0^{gr},319 d'un produit bouillant à 208° ont donné 0,252 d'eau et 0,667 d'acide carbonique.

« Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.			Théorie.	
	I.	II.	III.		
Carbone....	56,89	57,93	57,01	C ⁹ —	57,44
Hydrogène..	8,52	8,41	8,76	H ¹⁶ —	8,51
Oxygène....	" "	" "	" "	Θ ⁴ —	34,05
					100,00

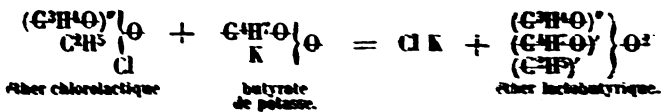
et conduisent à la formule $C^3H^{16}O^4 = \left(\begin{matrix} (C^3H^4O)^* \\ (C^4H^7O)' \\ (C^2H^5)' \end{matrix} \right) \Theta^2$.

« Cette formule est confirmée par la densité de vapeur du produit. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.....	0,692
Température du bain.....	277°
— de la balance.....	18°
Baromètre.....	0,7573
Capacité.....	221 ^{cc}
Air restant.....	0 ^{cc} ,5

« On tire de là, pour la densité de vapeur cherchée, le nombre 6,731. La densité de vapeur théorique serait de 6,509 pour une condensation en 2 volumes.

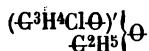
« La formule $\left(\begin{matrix} (C^3H^4O)^* \\ (C^4H^7O)' \\ (C^2H^5)' \end{matrix} \right) \Theta^2$ représente de l'acide lactique dans lequel un atome d'hydrogène typique a été remplacé par de l'éthyle, et l'autre par le butyryle, radical de l'acide butyrique. La combinaison analysée constitue l'éther de l'acide lactobutyrique $\left(\begin{matrix} (C^3H^4O)^* \\ (C^2H^7O)' \\ H \end{matrix} \right) \Theta^2$, et se forme en vertu de la réaction suivante :



« On le voit, au chlore de l'éther chlorolactique se substitue dans l'éther lactobutyrique le groupe $(C^4H^7O)\Theta$ équivalent à $H\Theta$, de même que le groupe $(C^2H^5)\Theta$ équivalent $H\Theta$ tient dans l'éther lactique la place de ce même chlore.

« Le nom d'éther chlorolactique, que j'ai choisi, et la formule $\left(\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ Cl \end{matrix} \right) \Theta$ expriment précisément ce mode de substitution. Mais à ce

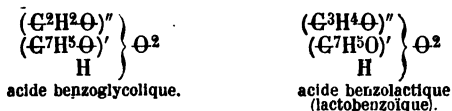
chlore on peut aussi, comme l'ont prouvé les expériences récentes de M. Ulrich, substituer de l'hydrogène et rentrer ainsi dans la série propionique. Le nom d'éther chloropropionique, proposé par M. Kolbe pour la combinaison dont il s'agit, convient pour exprimer ce dernier mode de substitution, représenté d'ailleurs par la formule rationnelle



« Ainsi on peut attribuer au produit de l'action de l'alcool sur le chlorure de lactyle deux formules rationnelles, et on peut lui donner deux noms (éther chlorolactique et éther chloropropionique), suivant les réactions que l'on veut exprimer.

Quoi qu'il en soit, l'éther lactobutyrique constitue un liquide oléagineux insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, doué d'une odeur rappelant celle de l'acide butyrique, d'une densité de 1,024 à 0°.

« Chauffé dans un tube scellé avec de la potasse caustique, il se dissout peu à peu en formant de l'alcool. L'acide lactobutyrique paraît se dédoubler dans cette circonstance. Je suis occupé actuellement de l'étude des réactions de ce produit, qui offre de l'intérêt parce qu'il renferme deux radicaux d'acides. On connaît d'ailleurs des acides analogues. Les acides benzoglycolique et benzolactique de MM. Strecker et Socoloff possèdent, selon toute apparence, une constitution semblable à celle de l'acide lactobutyrique. Cette constitution peut être exprimée par les formules suivantes :



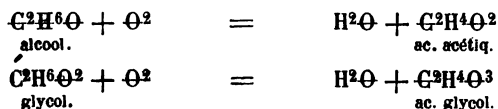
II. *Les acides glycolique et lactique se rattachent aux glycols, dont ils dérivent par oxydation, comme l'acide acétique dérive de l'alcool.*

« Rappelons d'abord les faits sur lesquels se fonde cette proposition.

« On prend de l'alcool, on le met en contact avec du noir de platine dans des conditions convenables : il se forme de l'acide acétique.

« On prend du glycol, on le met en contact avec du noir de platine, en prenant des précautions convenables pour que l'oxydation ne soit pas trop vive : il se forme de l'acide glycolique.

« Les deux réactions sont exprimées par les équations suivantes :



« Évidemment les deux réactions sont analogues, tant par les conditions qui les déterminent que par la nature des produits qui se forment; et l'on peut se demander s'il existe dans la science des analogies mieux établies que celle-ci.

« Nous comparons le glycol à l'alcool. La comparaison est légitime, en présence de la réaction dont il s'agit et de tant d'autres que j'ai signalées. Ne voyons-nous pas le glycol, combinaison neutre, former des éthers simples (oxyde d'éthylène, chlorure d'éthylène, etc.) et des éthers composés, dégager de l'hydrogène sous l'influence de la potasse, s'acidifier sous l'influence du noir de platine? Je sais bien qu'il existe une différence fondamentale entre le glycol et l'alcool, différence qui se traduit par une capacité de saturation double pour le glycol de ce qu'elle est pour l'alcool ordinaire. Le glycol constitue une combinaison diatomique. C'est pour marquer une telle différence que j'ai nommé la combinaison dont il s'agit *glycol* et non pas alcool éthylénique, ou hydrate d'oxyde d'éthylène. Ce sont plutôt ces derniers noms qui pourraient faire naître dans l'esprit une confusion que ne comporte point la nomenclature que j'ai adoptée, et qui, entre autres avantages, possède celui de la concision. M. Kolbe nomme le glycol hydrate d'oxyde d'éthylène. Soit; mais ce mot se rapproche singulièrement du mot hydrate d'oxyde d'éthyle, qui signifie alcool. On le voit, l'analogie entre le glycol et l'alcool se révèle jusque dans les noms choisis par M. Kolbe. Ce chimiste la conteste néanmoins, et exprime la crainte que nous ne perdions la notion « d'alcool » en l'étendant à des combinaisons autres que les alcools monoatomiques. Qu'il se rassure sur ce point. La découverte des acides polybasiques ne nous a pas fait perdre la notion « d'acides, » et on peut dire qu'il existe entre le glycol et l'alcool exactement la même relation qu'entre un acide bibasique et un acide monobasique. Nous ne sommes donc pas plus exposés à confondre un alcool diatomique avec un alcool monoatomique que nous ne courons risque de prendre un acide bibasique pour un acide monobasique, et, dans tous les cas, en nommant les alcools diatomiques « glycols, » nous éviterons jusqu'à l'apparence d'une confusion.

« Quant à cet argument de M. Kolbe, que les glycols ne sont pas des alcools, parce qu'on ne connaît pas leurs aldéhydes, je ne puis le regarder comme décisif. Refusera-t-on à l'esprit de bois la qualification d'alcool parce qu'on ne connaît pas l'aldéhyde méthylique? D'ailleurs je regarde comme probable qu'on découvrira les aldéhydes des glycols, et je crois même que d'ores et déjà les premiers pas sont faits dans cette voie. Contrairement à l'opinion de M. Kolbe, je pense que le glyoxal de M. Debus peut être envisagé comme une aldéhyde du glycol. Ce dernier chimiste vient d'entrevoir la formation du glyoxal par suite de l'oxydation du glycol (1), et moi-même j'ai signalé l'existence d'un

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. ix, p. 711.

corps neutre, et qui m'a semblé s'acidifier à l'air, parmi les produits d'oxydation du propylglycol. Mais je n'ai point poursuivi l'étude de ces réactions jusque dans leurs détails. Occupé jusqu'ici à tracer à grands traits l'histoire des glycols, j'ai dû réserver beaucoup de points pour une étude ultérieure, qui sera faite par moi ou par d'autres chimistes. Quoi qu'il en soit, avec M. Debus je regarde le glyoxal comme l'aldéhyde de l'acide oxalique, que je considère lui-même comme un dérivé du glycol. Et ce n'est point une simple comparaison de formules qui me suggère cette opinion : ce sont des expériences, ce sont des faits. Lorsqu'on chauffe le glycol avec de l'hydrate de potasse, il se dégage des torrents de gaz hydrogène pur et il se forme de l'acide oxalique, en vertu d'une réaction plus facile et plus nette que celle qui donne naissance aux acides acétique ou valérique par l'oxydation de l'alcool ou de l'alcool amylique dans les mêmes circonstances.

« Que dire maintenant de cette supposition, énoncée par M. Kolbe, que les acides glycolique et lactique se rattachent à des alcools monoatomiques offrant la composition $C^4H^5O^3,HO$ (1) et $C^6H^7O^3,HO$? Cette idée repose sur l'opinion que ces deux acides sont monobasiques, ou plutôt monoatomiques. Je crois avoir démontré qu'il n'en est point ainsi. L'idée tombe par conséquent avec sa base. Toutefois, tel est mon respect devant les faits, que si M. Kolbe pouvait nous montrer en réalité les alcools monoatomiques dont il suppose l'existence, s'il parvenait à établir, en second lieu, que ces alcools se transforment plus facilement en acides de la série lactique que ne font les glycols, je m'inclinerais volontiers devant un tel argument. Jusque-là je m'en tiendrai aux faits constatés et je continuerai à envisager les glycols comme les alcools des acides de la série lactique qui en dérivent directement par oxydation. »

M. Bekétoff fait la communication suivante :

Remarques sur la formation de l'acide manganique,
par M. N. BEKÉTOFF.

« On sait que par l'action de la potasse caustique sur le peroxyde de manganèse à une certaine température, il se produit du manganate, soit par la décomposition du peroxyde en acide et sesquioxyde, comme l'a prouvé M. Mitscherlich, soit par l'absorption de l'oxygène, comme l'ont trouvé MM. Chevillot et Edwards; ces derniers auteurs pensaient même que la formation de l'acide est impossible sans le contact de l'air. Il restait à savoir si les deux réactions se passent en même temps ou s'ils avaient, au contraire, une limite marquée par les conditions de l'opération; en d'autres termes, si l'oxygène de l'air étant en présence

(1) C = 6, H = 1, O = 8.

il est toujours absorbé par le mélange de peroxyde et de potasse à toutes les températures, et quel que soit le degré d'oxydation du manganèse, comme on peut le penser en consultant les auteurs cités. C'est ce point que je me suis proposé de résoudre par les expériences suivantes :

« J'ai introduit dans un tube de verre fermé à un bout un mélange de potasse caustique et de peroxyde de manganèse; je l'ai rempli d'oxygène; puis je l'ai fermé à la lampe et je l'ai chauffé dans un bain d'huile. Entre 125 et 130° le manganate commence déjà à se former; j'ai continué à chauffer jusqu'à 180°, en inclinant le tube pour augmenter le contact avec l'oxygène; puis après une heure, pendant laquelle la température a été maintenue entre 80 et 120°, j'ai laissé refroidir le tube et je l'ai ouvert sous l'eau, qui s'est élevée à peine d'un centimètre, remplaçant l'oxygène qui s'était échappé pendant la fermeture du tube à la lampe. Le gaz qui sortait du tube quand on y versait l'eau rallumait une allumette, présentant un point en ignition. Dans une seconde expérience j'ai remplacé le tube par une cornue hermétiquement fermée. Au col de cette cornue était adapté un long tube manométrique recourbé en U et portant deux longues branches. Ce tube contenait du mercure au même niveau; pendant l'opération ce mercure s'est élevé dans la branche ouverte jusqu'à une pression d'une atmosphère et demie environ. Puis, l'appareil refroidi, le mercure a repris sa position primitive et l'oxygène avait conservé toutes ses propriétés.

« Pour constater par l'expérience l'équation $3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_3$ qui doit expliquer la réaction précédente, j'ai chauffé pendant une heure 1 gramme de peroxyde finement pulvérisé avec un excès de potasse, à une température qui n'a pas dépassé 160°; mais je n'ai obtenu que 0,29 d'oxyde magnétique provenant de la décomposition de l'acide manganique, au lieu de 0,55 qu'indique la théorie. La difficulté de filtrer rapidement le manganate et cette circonstance qu'une certaine quantité de peroxyde de manganèse échappe à la décomposition pourraient peut-être expliquer cette perte. Le sesquioxyde et l'oxyde magnétique chauffés avec de la potasse jusqu'à une température supérieure à 200°, ne forment pas d'acide manganique même au contact de l'air; ce n'est qu'à la chaleur du rouge naissant que la production a lieu, probablement avec absorption d'oxygène.

« Je crois pouvoir conclure de mes expériences :

« 1° Que les deux réactions en vertu desquelles a lieu la formation de l'acide manganique, dédoublement et absorption d'oxygène, ne se passent jamais en même temps, et que chacune d'elles s'accomplit dans des conditions spéciales;

« 2° Que le peroxyde de manganèse chauffé avec de la potasse ne donne pas lieu à une absorption d'oxygène. Dans cette réaction il n'y a, selon moi, que dédoublement, et ce n'est qu'à une plus haute température, quand le peroxyde est détruit, qu'il se forme du manganate par des oxydes inférieurs du manganèse et l'oxygène de l'air, absorbé soit par la potasse, soit par les oxydes eux-mêmes;

« 3° Que la formation de l'acide manganique par la potasse et le peroxyde a lieu déjà à une température de 130°, tandis qu'avec les oxydes inférieurs chauffés au contact de l'air cette formation ne s'accomplit pas avant le rouge naissant. Dans le cas du sesquioxyde on pourrait supposer qu'il y a encore un dédoublement en acide et oxyde magnétique, qui absorberait l'oxygène. »

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

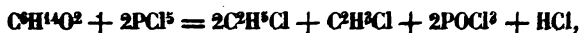
SÉANCE DU 27 MAI 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Beilstein fait la communication suivante :

Sur l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétal,
par **M. F. BEILSTEIN.**

Dans la note insérée au *Bulletin*, page 17, j'avais démontré que l'acétal se dédouble dans plusieurs réactions en aldéhyde et en éther. Ainsi l'acide acétique, comme l'anhydride de l'acide acétique, agissent en produisant de l'éther acétique et de l'aldéhyde. J'avais espéré obtenir par la réaction du perchlorure de phosphore, indépendamment du chlorure d'éthyle, du chlorure d'éthylidène selon l'équation :



mais le résultat n'a pas répondu à mon attente. Il m'a été facile de constater la présence du chlorure d'éthyle déjà indiquée par M. Wurtz, ainsi que celle de l'oxychlorure de phosphore. Pour m'assurer de la présence du chlorure d'aldéhyde, je fis arriver le gaz dans du brome, mais sans pouvoir remarquer la formation d'un chlorobromure $\text{C}^2\text{H}^3\text{ClBr}^2$; je fis passer alors le gaz par du perchlorure d'antimoine, qui absorbe si vivement le chlorure d'aldéhyde : aucune trace du chlorure $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ ne se forma.

N'ayant pas pu constater la présence du chlorure d'éthylidène, je mélangeai le résidu de la réaction avec de l'eau. Après la décomposition de l'oxychlorure de phosphore je vis une couche se séparer de la li-

queur et tomber au fond du flacon. Cette substance lavée à l'eau, desséchée et rectifiée n'a pas pu être distillée sans décomposition au-dessus de 150°. La liqueur, parfaitement neutre d'abord, dégagait des vapeurs d'acide chlorhydrique et le produit distillé était acide. Pour l'obtenir dans un état plus propre à l'analyse, je l'ai lavé avec une solution diluée de potasse, puis à l'eau, et je l'ai desséché.

Cette liqueur préparée plusieurs fois a donné à l'analyse :

C —	25,34	25,71	25,84
H —	3,12	3,39	3,78
Cl —	—	—	65,03

De ces nombres on ne peut déduire aucune formule probable. Si l'on voulait attribuer la perte des analyses (5,91 %) à l'oxygène, on obtiendrait une formule contenant plus de 6 atomes de carbone sur 1 atome d'oxygène. D'après ce qui suit, il me semble probable que la composition de la liqueur est représentée par la formule $C^4H^9Cl^3$, qui exige :

C —	29,36
H —	5,50
Cl —	65,14

La perte peut s'expliquer par la facilité avec laquelle cette combinaison se décompose. Aussi n'ai-je obtenu qu'une petite quantité de produit, et beaucoup moins que la théorie n'exige ; on aurait en effet :



Il est probable que par la violence de la réaction, ainsi que par la chaleur résultant de la décomposition de l'oxychlorure de phosphore par l'eau, la plus grande partie de la combinaison est détruite.

Si l'on ne prend qu'un atome de perchlorure de phosphore sur un atome d'acétal, la réaction s'accomplit avec la même violence, il se dégage beaucoup de chlorure d'éthyle ; mais le résidu décomposé par l'eau ne donne pas cette liqueur insoluble et plus dense que la solution acide. Il est nécessaire de bien refroidir le flacon et de décomposer le produit avec de petits morceaux de glace. Ce n'est qu'en prenant cette précaution qu'on parvient à isoler une couche surnageant la liqueur acide. La quantité n'en est que fort petite. Cette couche, lavée et desséchée, a distillé au-dessous de 100° en se décomposant. Comme je n'ai eu que fort peu de cette liqueur et dans un état impropre à l'analyse, je ne l'ai pas analysée. Cependant il me semble probable que cette substance n'est autre chose que le chlorure intermédiaire de MM. Wurtz et Frapolli (C^4H^9ClO) obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur

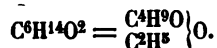
un mélange d'aldéhyde et d'alcool absolu. S'il en est ainsi, la réaction s'accomplirait de la manière suivante :



Ce qui me porte à croire que les réactions se passent de la manière que j'ai indiquée, c'est qu'elles s'accordent avec les expériences synthétiques de MM. Wurtz et Frapolli. En effet, je n'ai pas obtenu du chlorure d'éthylidène dans les réactions du perchlorure de phosphore sur l'acétal, comme MM. Wurtz et Frapolli n'ont pas réussi à préparer l'acétal par l'action du chlorure d'éthylidène sur l'alcoolate de soude. En revanche cette synthèse leur a réussi à l'aide du chlorure C^4H^9ClO , ce qui s'accorderait parfaitement avec l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétal.

Le chlorure $C^4H^9Cl^3$ se formerait alors par la réaction du second atome de perchlorure de phosphore sur le chlorure C^4H^9ClO . On aurait en effet $C^4H^9ClO + PCI^5 = C^4H^9Cl^3 + POCl^3$.

En admettant ces réactions, on pourrait attribuer à l'acétal la constitution suivante :



Ce serait un alcool dans lequel l'hydrogène est remplacé par le radical C^4H^9O . Ce radical formerait le chlorure C^4H^9OCl et le perchlorure $C^4H^9Cl^3$; mais sa stabilité n'étant pas très-grande, il se dédoublerait facilement en aldéhyde et en éthyle $C^4H^9O = C^2H^4O + C^2H^5$.

Je ne soutiens pas rigoureusement les idées énoncées; d'autres expériences plus exactes doivent les confirmer. Ce que j'ai établi incontestablement, c'est que les réactions se passent d'une manière différente si l'on prend un ou deux atomes de perchlorure de phosphore sur un atome d'acétal; il se forme deux chlorures différents.

SÉANCE DU 24 JUIN 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Wurtz fait connaître, au nom des auteurs, les principaux résultats exposés dans les mémoires suivants :

Mémoire sur quelques dérivés du méthylène, par M. A. BOUTLEROW.

J'ai démontré dans un travail précédent, que dans la réaction de l'éthylate de soude sur l'iodoforme, il se produit de l'iodure de méthylène $C^2H^2I^2$. Les proportions les plus convenables pour préparer ce composé sont 9 équivalents d'éthylate et 4 équivalents d'iodoforme. La solution de l'éthylate doit avoir une concentration telle qu'on remarque à peine quelques traces de cristallisation à la température ordinaire, et ne doit pas être brunie par le contact de l'air.

J'ai établi en outre qu'en faisant réagir l'iodure de méthylène sur de l'acétate d'argent, d'après la méthode de M. Wurtz, on obtient le méthylglycol diacétique $\left. \begin{matrix} C^2H^2 \\ 2(C^4H^3O^2) \end{matrix} \right\} O^4$. Après avoir chauffé à 100° pendant quelques heures le mélange intime de quantités équivalentes d'iodure de méthylène, de sel argentique et d'un peu d'acide acétique cristallisable, on sépare facilement le produit formé en soumettant la masse à la distillation dans un bain d'huile, distillation qu'on continue aussi longtemps qu'il passe encore un liquide. On rectifie le produit obtenu, on recueille séparément la portion qui passe au-dessus de 150° , et on la traite par de la chaux vive en poudre jusqu'à saturation complète de l'acide libre. Le liquide se prend en une masse gélatineuse; quand au bout de quelques heures tout l'acide est combiné, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que l'acétate de chaux formé soit tout à fait dissous. Le méthylglycol diacétique se réunit alors au fond du liquide sous forme d'une huile. Après l'avoir desséché avec le chlorure de calcium fondu, on le rectifie sur de l'acétate d'argent sec et ensuite sur une petite quantité de chaux vive en poudre, pour enlever les traces d'iodure et d'acide acétique qui peuvent s'y trouver. Ce traitement n'altère pas le méthylglycol diacétique. L'analyse de ce corps, que j'ai donnée dans mon travail précédent, quoique ne laissant aucun doute

sur sa constitution, ne s'accordait pas rigoureusement avec la théorie; j'ai donc soumis ce composé à de nouvelles analyses, dont voici les résultats :

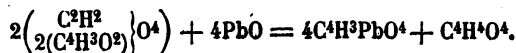
1° 0,2200 de substance ont donné 0,3635 d'acide carb. et 0,1220 d'eau
 2° 0,2393 — — 0,3935 — — 0,1330 —

Ce qui donne en centièmes :

		Expériences.		Théorie.
		I.	II.	
C ¹⁰	—	45,04	44,83	45,45
H ⁸	—	6,13	6,14	6,06
O ⁸	—	48,83	49,03	48,48
		<hr/>	<hr/>	
		100,00	100,00	

On sait qu'en traitant le méthylglycol diacétique par la potasse caustique, d'après la méthode générale de préparation des glycols, on n'obtient point de méthylglycol. J'ai pensé que l'action d'autres alcalis moins énergiques serait plus propre à fournir ce composé; mais en faisant réagir sur le méthylglycol diacétique des quantités équivalentes de chaux hydratée ou de litharge et d'eau, je n'ai pas pu obtenir le méthylglycol, tandis qu'il se forme de l'acétate en abondance. La décomposition s'effectue aisément et sans dégagement de gaz quand on chauffe le mélange à 100° dans des tubes scellés. Aucune trace de formiate n'a été trouvée après ces réactions; mais il est probable que dans la décomposition du méthylglycol diacétique par des alcalis en général, le groupe méthylénique du composé se transforme en un acide. Au moins, en dosant la quantité de baryte contenue dans les sels solubles formés pendant la décomposition de l'acétate par la baryte caustique, j'ai obtenu des nombres plus élevés que ceux qui correspondraient à la formation de l'acétate de baryte seul. D'autre part, la destruction du groupe méthylénique dans la décomposition du méthylglycol diacétique par la litharge, est mise hors de doute par l'expérience suivante : Si l'on chauffe le composé avec de l'eau, en ajoutant peu à peu de la litharge, cette dernière se dissout; mais il se dépose en même temps du carbonate de plomb pur. La formation du carbonate de plomb a lieu également quand la décomposition s'accomplit dans des tubes scellés et ne contenant pas d'air. Sauf le carbonate, il ne se forme aucun autre sel plombique insoluble. Les solutions obtenues dans ces expériences possèdent l'odeur du dioxymé-

thylène $C^4H^4O^4$ décrit plus bas, et, en effet, ce corps pourrait se former ici en vertu de la réaction suivante :



Le gaz ammoniac sec décompose facilement le méthylglycol diacétique ; mais le méthylglycol ne se forme pas non plus dans cette réaction. Enfin non-seulement les alcalis, mais aussi l'eau seule, peut servir à la décomposition du méthylglycol diacétique : on sait que ce composé se dissout dans une certaine quantité d'eau ; mais si on le chauffe à 100° pendant environ 20 heures dans un tube fermé, avec de l'eau, l'huile se dissout et se décompose, quand même la quantité d'eau serait insuffisante pour sa dissolution à froid. L'acide acétique est régénéré, et il se forme non du méthylglycol, mais un corps solide que je n'ai pas encore étudié, et qui paraît posséder des propriétés acides. En évaporant à siccité dans le vide la solution aqueuse, on obtient ce composé sous la forme d'un résidu blanc très-soluble dans l'eau, se volatilissant en partie et donnant un sublimé cristallin quand on le chauffe dans un tube.

Tous ces faits tendent à rendre douteuse l'existence d'un glycol renfermant le radical C^2H^2 de l'iodure.

Dioxyéthylène. — Un mélange intime d'un équivalent d'oxalate d'argent et d'un équivalent d'iodure de méthylène, chauffé avec précaution, réagit énergiquement et presque avec explosion, en dégageant des vapeurs brunes et une odeur pénétrante. Dans ces conditions la réaction n'est pas nette, et il est impossible d'obtenir un produit quelconque à l'état de pureté. En ajoutant au mélange deux parties de verre pilé, ou mieux encore en le mettant sous une couche de naphte rectifié il se manifeste, à l'aide d'une douce chaleur, une décomposition lente et régulière. Il se dégage du gaz en abondance et il se produit un composé nouveau solide et volatil. Ce composé se sublime, ou, entraîné par les vapeurs de naphte, se condense dans le récipient refroidi sous la forme d'une couche mince, blanche, qui adhère fortement aux parois du verre. Vers la fin de l'opération il se sublime de l'acide oxalique. Le gaz recueilli sur le mercure et traité par la lessive caustique est absorbé plus qu'à moitié ; le reste, si on l'allume, brûle avec une flamme bleue caractéristique, et fournit, après la combustion avec de l'oxygène dans un eudiomètre, une quantité d'acide carbonique exactement deux fois plus grande que la diminution de volume produite par l'explosion. Le gaz est donc un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Après avoir détaché de la surface du verre le produit nouveau, je l'ai exprimé

entre des feuilles de papier joseph, je l'ai lavé successivement avec de l'éther ordinaire, de l'alcool et de l'eau pour éloigner le naphte et l'acide oxalique, enfin j'ai enlevé l'eau en lavant de nouveau avec de l'alcool et de l'éther anhydre. La substance, desséchée sur l'acide sulfurique, a été sublimée lentement dans un tube bouché. Je l'ai obtenue ainsi sous la forme de croûtes blanches, translucides, dures, friables et montrant une texture cristalline peu distincte.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

1° 0,1948 de substance ont fourni 0,2793 d'acide carb. et 0,1133 d'eau
 2° 0,2250 — — — 0,3228 — — — 0,1390 — — —

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
C —	39,06	39,11	40,00
H —	6,72	6,84	6,66
O —	54,22	54,05	53,33

N'ayant que peu de substance à ma disposition, je n'ai pas pu me mettre à la recherche des procédés propres à l'obtenir dans un état plus pur. D'ailleurs la détermination de la densité de sa vapeur ne laisse aucun doute sur sa constitution et conduit à la formule $C^4H^4O^4$.

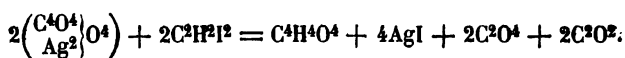
La densité de vapeur a été prise d'après la méthode de Gay-Lussac, en introduisant dans le calcul la pression de la vapeur mercurielle. Voici les données de l'expérience :

Quantité de substance 0,0527; volume de la vapeur $36^{cc},5$; baromètre $0^m,764$ à 19° ; température 157° ; hauteur de la colonne de mercure $0^m,113$; pression de la vapeur mercurielle $0^m,0026$. La densité calculée d'après ces données est 2,07, tandis que la densité théorique pour la formule $C^4H^4O^4 = 4$ vol. est 2,0.

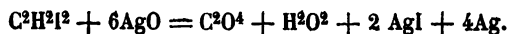
J'ai donné le nom de *dioxyéthylène* à ce nouveau composé isomérique avec l'acide acétique et renfermant deux fois les éléments de l'oxyde de méthylène (1). Le dioxyéthylène ne possède qu'une faible odeur à la température ordinaire; mais quand on le chauffe, il développe une odeur très-forte, irritante, caractéristique, et qui montre une certaine

(1) En étudiant il y a quelque temps l'action de l'iode de phosphore sur la mannite, et en faisant réagir sur l'oxalate d'argent le mélange des produits iodés obtenus, j'ai remarqué la formation d'un composé que je reconnais à présent être le dioxyéthylène. Il se trouve donc de l'iode de méthylène parmi les produits de l'action de l'iode de phosphore sur la mannite.

analogie avec celle du méthylglycol diacétique. Il est neutre au papier et sans saveur. Le dioxyméthylène peut être sublimé sans fondre; il se volatilise déjà au-dessous de 100°, et à quelques degrés au-dessus de cette température l'évaporation devient assez active, mais elle marche lentement, et pour faire passer la substance entièrement à l'état de gaz, il faut chauffer jusqu'à une température supérieure à 150°. La portion du corps qui n'est pas encore volatilisée fond vers 152° et commence à bouillir en même temps. Quand on chauffe brusquement une petite quantité de dioxyméthylène, il fond et bout presque en même temps. Le dioxyméthylène ne se dissout promptement ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther, pas même à la température de l'ébullition; mais si on le chauffe à 100° avec de l'eau pendant plusieurs heures, il se dissout entièrement. En évaporant dans le vide la solution formée, on obtient un résidu blanc, solide, qui paraît constituer en grande partie la substance non modifiée. On voit que le groupe organique renfermé dans l'oxalate d'argent ne prend aucune part dans la formation du dioxyméthylène, si ce n'est qu'il diminue l'énergie de la réaction en se décomposant en produits gazeux. La formation du dioxyméthylène peut être exprimée ainsi :



L'oxydation partielle du dioxyméthylène par l'oxygène de l'air ou la présence d'un peu d'humidité et d'iode libre, qui se trouvent presque toujours dans l'iodure de méthylène, expliquent la production de l'acide oxalique et de l'acide carbonique en quantité plus grande que la moitié du gaz développé pendant la réaction. L'oxalate se comporte donc ici comme devrait le faire l'oxyde d'argent; et en effet ce dernier, en agissant sur l'iodure de méthylène dans les conditions où la réaction ne peut pas devenir trop violente, par exemple en présence du naphte, transforme une partie de l'iodure en dioxyméthylène, tandis que l'autre se décompose entièrement en dégageant de l'eau et de l'acide carbonique, et en laissant comme résidu de l'iodure d'argent et de l'argent métallique :



Si l'on chauffe simplement un mélange d'iodure de méthylène et d'oxyde d'argent, la réaction s'accomplit avec une sorte d'explosion, avec apparition de lumière, et l'on obtient ces derniers produits sans qu'il se forme du dioxyméthylène.

Le dioxyméthylène pourrait être envisagé comme le véritable éther du méthylglycol si les nouvelles recherches de M. Wurtz n'avaient pas démontré que les éthers des alcools bibasiques renferment la même quantité d'équivalents de carbone que les alcools bibasiques eux-mêmes. D'un autre côté, on rencontre peut-être une exception lorsqu'il s'agit du terme le plus simple de la série. Parmi les métamorphoses que le dioxyméthylène subit sous l'influence des réactifs, il y en a quelques-unes qui semblent devoir appartenir à l'éther du méthylglycol et à l'aldéhyde formique, dont le dioxyméthylène est le polymère.

Quand on traite le dioxyméthylène par l'iodure rouge de phosphore, on observe une réaction énergique; la masse se charbonne en partie, et si l'on distille avec de l'eau, on obtient de l'iodure de méthylène, fournissant, lorsqu'on le fait agir sur l'oxalate ou l'acétate d'argent, du dioxyméthylène et du méthylglycol diacétique. On reconnaît facilement ces derniers à leurs propriétés caractéristiques. Le dioxyméthylène s'oxyde facilement; il réduit les oxydes d'argent et de mercure si on le chauffe avec eux. L'acide nitrique et le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique le transforment en acide carbonique et en eau. Enfermé avec de l'éponge de platine dans un tube scellé rempli d'oxygène, le dioxyméthylène s'oxyde lentement à la température ordinaire, et plus vite à une température élevée, en fournissant de l'eau et de l'acide carbonique. En chauffant à 100° dans des tubes fermés, pendant environ 10 heures, le dioxyméthylène avec de l'eau et de l'oxyde de plomb, on obtient du formiate et du carbonate de plomb.

La lessive caustique de potasse dissout facilement le dioxyméthylène et paraît le transformer en un acide non volatil.

Mais la réaction la plus remarquable, et que je me propose surtout d'étudier, est celle que l'ammoniaque exerce sur le dioxyméthylène. Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sec sur le dioxyméthylène en poudre, la température s'élève, il se dégage un liquide aqueux, et il se forme un nouveau produit solide, cristallisable. Ce dernier constitue une substance volatile, se sublimant en cristaux sans fondre et ne possédant pas l'odeur du dioxyméthylène. Cette substance est douée, selon toute apparence, de propriétés alcalines.

Tous les essais faits dans le but d'obtenir du gaz méthylène C^2H^2 en décomposant l'iodure par des métaux alcalins, ne m'ont pas donné de résultat satisfaisant; peut-être d'autres moyens seront-ils plus propres à déplacer ce radical. Le potassium n'agit pas sur l'iodure de méthylène à la température ordinaire; si l'on chauffe, un gaz commence à se dégager; le dégagement va en augmentant et finit bientôt par une

explosion extrêmement violente. Le sodium agit de même, seulement l'explosion est moins forte. L'amalgame contenant $\frac{1}{8}$ de sodium, réduit en poudre et chauffé avec de l'iodure de méthylène, donne lieu à un dégagement de gaz inflammable, mais la décomposition n'est pas nette: il se forme de l'iodure de sodium et une substance pulvérulente, noirâtre, riche en carbone et brûlant, si on l'allume, à la manière de l'amadou. Le gaz consiste en majeure partie en hydrogène libre et ne renferme que peu de carbone.

L'expérience suivante rend cependant très-probable la présence dans ce gaz du méthylène libre: on fait passer le gaz à travers trois tubes recourbés en U et munis d'une boule un peu au-dessus de la courbure. Les boules des deux premiers tubes contiennent de l'alcool, et les branches sont remplies de coton humecté du même liquide. Le troisième et dernier tube contient de l'eau et du coton humecté d'eau. Le gaz ainsi privé de vapeur d'iodure et de vapeur d'alcool arrive dans une éprouvette contenant un peu de brome. On ne remarque aucun dégagement d'iode dans cette éprouvette, la plus grande partie du gaz n'est pas absorbée; mais en traitant après l'expérience le brome par de la potasse, on obtient une goutte d'huile possédant une odeur analogue à celle de la liqueur des Hollandais.

Pour préparer le chlorure et le bromure de méthylène, j'ai traité l'iodure par le chlore et le brome. En faisant arriver du chlore sur l'iodure de méthylène placé dans une cornue sous l'eau et en chauffant légèrement, on voit passer dans le récipient un liquide très-volatile, tandis que l'iode devenu libre se dépose dans la cornue sous forme de cristaux. Le liquide, traité par l'eau de chlore et par un peu de potasse, lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium, passe à la distillation entre 40 et 41° . Il est incolore, plus dense que l'eau, mais moins dense que l'iodure de méthylène, car le chlorure de calcium fondu y tombe au fond; il possède une odeur pénétrante analogue à celle du chloroforme, et reste liquide dans un mélange de neige et de sel ordinaire: c'est le chlorure $C^2H^2Cl^2$.

A l'analyse, $0,82542$ de substance ont donné $0,8450$ de chlorure d'argent, ce qui donne en centièmes:

Expérience.
82,21

Théorie.
83,52

Le brome, en déplaçant l'iode de l'iodure de méthylène, fournit un liquide semblable, qui est sans doute le bromure correspondant $C^2H^2Br^2$.

En ce qui concerne le point d'ébullition du chlorure, il faut remarquer que d'après la différence qui existe entre les points d'ébullition des chlorures d'éthylène, de propylène et de butylène, le chlorure de méthylène devrait bouillir environ à 65°. La différence entre les points d'ébullition du chlorure d'éthylène et du chlorure d'éthylidène est d'environ 25°. En admettant 65° pour le chlorure de méthylène, on aurait donc 40° pour le chlorure de méthylidène. Il n'est pas impossible, d'après cela, que les composés qui font l'objet de mes études soient non les dérivés de méthylène, mais ceux du méthylidène.

En conservant toutefois le nom de méthylène jusqu'à ce que de nouvelles analogies viennent décider cette question, je trouve nécessaire de faire mes réserves à cet égard.

Action de quelques combinaisons halogènes bibasiques sur l'oxalate d'argent, par M. N. GOŁOWKINSKY.

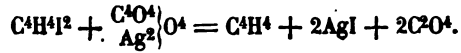
Les recherches qui précèdent ont établi la formation d'un composé nouveau, le dioxyméthylène, formé par l'action de l'iode de méthylène sur l'acétate d'argent. J'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'étudier la manière dont se comportent avec l'oxalate d'argent quelques corps analogues à cet iode.

D'après les recherches de M. Wicke, l'action du chlorobenzol sur l'oxalate d'argent est très-forte et va jusqu'à la destruction des substances organiques; il ne lui a pas été possible d'obtenir, dans cette réaction, un produit déterminé. Cependant si l'on traite l'oxalate d'argent par le chlorobenzol sous le naphte, d'après la méthode de préparation du dioxyméthylène, on obtient, en chauffant doucement, une réaction très-nette, accompagnée d'un dégagement de gaz. Ce gaz est un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone en volumes égaux. En distillant avec un thermomètre, on obtient de l'huile d'amandes amères. La réaction est par conséquent analogue à celle qui fournit le dioxyméthylène; seulement la molécule, dans laquelle le chlore est remplacé par de l'oxygène, ne se double point. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :



L'iode d'éthylène, chauffé avec de l'oxalate d'argent sous le naphte, se décompose facilement. La réaction est moins nette que la précédente, il y a dégagement de gaz, et on n'obtient que l'iode

d'argent, sans qu'il se forme du glycol oxalique. Le gaz est un mélange d'éthylène et d'acide carbonique. On a en effet:



Le bromure d'amylène se comporte avec l'oxalate d'argent de la même manière.

Ces expériences ont été exécutées au laboratoire de chimie de l'université impériale de Kasan.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 24 JUIN 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Friedel fait la communication suivante :

Sur l'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau, par M. C. FRIEDEL.

Lorsqu'on soumet à l'action du courant produit par deux ou trois éléments de Bunsen un mélange d'acétone et d'eau aiguisée d'acide sulfurique, on remarque, après quelque temps, que l'odeur de l'acétone a disparu et qu'elle est remplacée par celle de l'acide acétique.

La liqueur, saturée par la baryte et filtrée, donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc partiellement réductible à chaud. En séparant la partie non réduite par filtration et en la faisant cristalliser, on obtient un sel en aiguilles qui n'est autre chose que de l'acétate d'argent.

Dans deux expériences, on y a trouvé 64,49 et 64,21 % d'argent. L'acétate en renferme 64,66.

Dans une autre opération on a traité la liqueur acide à chaud par de la litharge, on a filtré et fait cristalliser. On a séparé les premiers cristaux déposés; ces cristaux sont prismatiques, durs, et ont toute l'apparence du formiate de plomb. Ils réduisent l'azotate d'argent et donnent, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique, un gaz qui brûle avec une flamme bleue.

L'analyse de ces cristaux a donné :

Sel analysé.	Formiate.	Acétate.
C — 9,31	8,08	14,77
H — 0,67	0,67	1,64

C'était donc du formiate mélangé d'un peu d'acétate, que la petite quantité de matière n'a pas permis d'en séparer.

On a recueilli ensemble le gaz se dégageant dans le liquide aux deux pôles de la pile. Le gaz s'est trouvé composé d'un mélange tonnant, d'hydrogène en excès et d'acide carbonique.

Ainsi, dans une expérience, 12^{cc},1 de gaz renfermaient 0^{cc},2 d'acide carbonique et 3^{cc},0 d'hydrogène; dans une autre, 13^{cc},80 de gaz renfermaient 0^{cc},72 d'acide carbonique et 12^{cc},01 d'hydrogène; dans une troisième, 6^{cc},70 de gaz renfermaient 0^{cc},40 d'acide carbonique et 3^{cc},62 d'hydrogène.

Ces faits démontrent que l'oxygène naissant de la pile brûle l'acétone avec production d'acide acétique, d'acide formique, d'acide carbonique et d'eau.

L'interprétation la plus naturelle de ces résultats, en partant de la théorie qui admet dans l'acétone l'existence des deux radicaux acétyle et méthyle, consiste à regarder l'oxydation de l'oxygène électrolytique comme produisant la séparation des deux radicaux et leur oxydation distincte (1). L'acide carbonique résulterait de la combustion plus complète d'une petite portion de l'acétone.

Cependant M. F. Leblanc (2) ayant montré que l'acétate de potasse en dissolution donne par l'électrolyse, à une basse température, du formiate de potasse, on pourrait être porté à admettre que l'acide formique, dans l'oxydation électrolytique de l'acétone, proviendrait d'une action secondaire sur l'acide acétique formé d'abord.

Cela m'a conduit à vérifier si, dans les circonstances où j'avais opéré; l'oxygène électrolytique transforme l'acide acétique en acide formique. Les résultats auxquels je suis parvenu sont négatifs.

Un mélange d'eau, d'acide acétique et d'acide sulfurique, soumis pendant plusieurs jours à l'action du courant électrique, et traité ensuite par la baryte, a donné un sel renfermant 53,54 de barium; l'acétate en renferme 53,72. La liqueur ne réduisait pas les sels d'argent.

Dans une autre expérience, qui a marché pendant huit jours, on a

(1) J'avais annoncé il y a quelque temps que l'acétone pouvait se transformer, par oxydation directe, en acétate de méthyle. Ce résultat tenait à ce que l'acétone employée était mélangée d'une certaine quantité de ce dernier corps. Il m'a été impossible de reproduire cette transformation avec de l'acétone pure. Les agents oxydants paraissent au contraire produire plutôt le dédoublement des acétones; car en traitant la butyronne par le permanganate de potasse, j'ai constaté la formation d'une petite quantité d'acide butyrique.

(2) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 444.

à brûler l'excès d'hydrogène. C'est donc $0^{\text{cc}},94$ d'oxygène consommés pour $0^{\text{cc}},45$ d'acide carbonique produit, c'est-à-dire plus du double.

Dans une autre expérience, on n'a pas fait bouillir le liquide après avoir arrêté l'électrolyse.

$15^{\text{cc}},10$ de gaz se sont réduits à $14^{\text{cc}},70$ après traitement par la potasse. On y a ajouté $5^{\text{cc}},80$ d'oxygène. Après détonation il est resté $7^{\text{cc}},1$, qui ont cédé à la potasse $0^{\text{cc}},30$. On a ajouté $15^{\text{cc}},8$ d'hydrogène, et après détonation il est resté $7^{\text{cc}},6$.

En raisonnant comme plus haut, on voit que $0^{\text{cc}},85$ d'oxygène consommé ont donné $0^{\text{cc}},40$ d'acide carbonique, c'est-à-dire moins de la moitié.

Ces résultats ne sont pas assez saillants peut-être pour ne laisser aucun doute; cependant ils nous portent à considérer l'acide formique produit comme résultant de l'oxydation du groupe méthyle de l'acétone.

SÉANCE DU 22 JUILLET 1859.

Présidence de M. Dumas.

M. Beilstein fait la communication suivante :

Sur l'isomérisie des combinaisons organiques, par M. F. BEILSTEIN.

L'étude des corps isomères a toujours été un des principaux buts de la chimie. Toutes les expériences que nous faisons dans le but de découvrir la formule rationnelle d'un corps ne tendent qu'à expliquer la différence qui existe entre les corps doués de la même composition, mais de propriétés différentes: L'importance de ce sujet m'a porté à faire les expériences suivantes :

Par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde, M. Wurtz a obtenu un corps qu'il a nommé provisoirement chlorure d'éthylidène. Ce corps est isomérique avec la liqueur des Hollandais, mais en diffère tout à fait par ses propriétés. On sait qu'il existe une troisième combinaison isomérique avec les deux précédentes: le chlorure d'éthyle monochloré de M. Regnault. Ce corps possède des propriétés différentes de celles de la liqueur des Hollandais. Mais en comparant les propriétés du chlorure d'éthylidène avec celles du chlorure d'éthyle chloré, j'ai été surpris de la concordance qui existe entre elles, et j'ai pensé que ces deux corps pouvaient être identiques. Toutes les expériences que j'ai faites dans ce sens ont confirmé cette idée; de sorte qu'il est fort probable que le chlorure d'éthylidène n'est autre chose que le chlorure d'éthyle chloré. Voici les faits sur lesquels j'appuie mon opinion :

Points d'ébullition. — La liqueur des Hollandais bout à $82^{\circ},5$; le

point d'ébullition du chlorure d'éthylidène a été trouvé de 58° à 59°, tandis que celui du chlorure d'éthyle chloré est situé à 64°. La différence est facile à expliquer. Le chlorure d'éthylidène, d'après son mode de formation, est obtenu à l'état d'une parfaite pureté : il présente conséquemment un point d'ébullition fixe. Le chlorure d'éthyle chloré, au contraire, est toujours mélangé de produits plus chlorés, moins volatils. M. Regnault, qui opérait sur une très-grande échelle, lui assigne pour point d'ébullition 64°. Dans mes expériences je n'ai pu remarquer un point d'ébullition fixe, quoique j'aie eu d'assez grandes quantités de matière à ma disposition. Quand on soumet le produit chloré brut à la distillation, on le voit distiller déjà au-dessous de 50°. A partir de ce point le thermomètre monte lentement, sans s'arrêter à une température quelconque. Ce phénomène s'observe toujours quand on a des mélanges de chlorures ou de bromures à fractionner. Pour m'assurer que le chlorure d'éthyle chloré distille déjà au-dessous de 60°, j'ai recueilli les parties distillant entre 50 et 60°, en rejetant les premières parties, qui pouvaient contenir du chlorure d'éthyle. Voici l'analyse de ces parties, qui m'ont servi à mes expériences :

0,359 ont donné 0,3145 CO² et 0,141 HO; en centièmes :

		Expérience.	Théorie.
C	—	23,89	24,24
H	—	4,36	4,04
—	—	—	—

Densité. — La densité du chlorure d'éthylidène a été trouvée = 1,189 à 4,3° (Geuther); celle du chlorure d'éthyle chloré = 1,174 à 14° (Regnault). La densité du chlorure d'éthylène est de 1,256 à 12° (Regnault).

Action de l'éthylate de soude. — MM. Wurtz et Frapolli, dans l'espoir d'obtenir de l'acétal, avaient fait agir le chlorure d'éthylidène sur l'éthylate de soude. Mais ils n'obtinrent que du chlorure d'aldéhyde C²H³Cl, identique avec celui qui provient de la liqueur des Hollandais. J'ai répété cette expérience avec le chlorure d'éthyle chloré, et j'ai obtenu exactement le même chlorure d'aldéhyde. On chauffe le chlorure d'éthyle chloré avec l'éthylate de soude, récemment préparé, dans un tube scellé, pendant quelques heures, au bain-marie; bientôt on voit se déposer du chlorure de sodium, et, après avoir ouvert le tube, on n'a qu'à le chauffer légèrement pour chasser le chlorure d'aldéhyde dissous par l'alcool employé en excès. Le gaz, recueilli sur du mercure, a été analysé : il a fourni 2 volumes d'acide carbonique sur 1 volume de gaz employé. Pour constater sa nature par d'autres expériences, je l'ai fait absorber par l'eau et l'alcool absolu.

Dans un tube gradué on a recueilli 7^{cc},71 à la température de 23°, et sous la pression de 0^m,762. On y a introduit, à l'aide d'une pipette, une certaine quantité d'eau bouillie, et après avoir agité le gaz on a fait la lecture. Il restait 4^{cc},05 de gaz, le volume d'eau étant égal à 3^{cc},15. Donc 1 vol. d'eau absorbe à 25°, et à 0^m,762, 1,16 vol. du gaz. MM. Wurtz et Frapolli avaient trouvé pour le chlorure d'aldéhyde 0,81 vol.

A 16^{cc},6 à 24°,5, et sous une pression de 0^m,759, on a ajouté 0^{gr},1462 d'alcool absolu. Après l'absorption il est resté 6^{cc},12. Si l'on prend 0,7909 pour la densité de l'alcool absolu à la température de 24°,5, les 0^{gr},1462 auraient un volume de 0^{cc},1849, et 1 volume d'alcool absolu absorberait par conséquent, à 24°,5 et à 0^m,759 de pression, 56,7 vol.

de gaz. MM. Wurtz et Frapolli avaient trouvé l'absorption du chlorure d'aldéhyde par l'alcool = à 55,1 vol. à 22°,5.

Formation d'acétal. — Dans la réaction du chlorure d'éthylidène sur l'éthylate de soude, MM. Wurtz et Frapolli (1) avaient remarqué la présence d'une très-petite quantité d'acétal. En répétant cette expérience avec des quantités considérables de chlorure d'éthyle chloré, j'ai pu en effet obtenir de l'acétal avec toutes ses propriétés caractéristiques. Quand on soumet le résidu de la réaction à la distillation et qu'on ajoute une grande quantité d'une solution aqueuse de chlorure de calcium, on voit la liqueur se troubler et une couche légère se séparer. Cette liqueur est de l'acétal; seulement ce corps n'est pas parfaitement pur, il contient toujours du chlore, dont on ne peut le débarrasser, même en employant un grand excès d'éthylate de soude. La quantité obtenue étant fort petite, je n'ai pu rectifier la liqueur séparée par distillation et j'ai dû l'analyser telle qu'elle était, après l'avoir lavée à l'eau et desséchée sur du chlorure de calcium.

0,1665 ont donné 0,3455 CO² et 0,161 HO; en centièmes :

C	—	56,5
H	—	10,7

tandis que la théorie exige 61,02 C et 11,86 H.

L'acétate d'argent est sans action sur le chlorure d'éthylidène comme sur le chlorure d'éthyle chloré.

L'ammoniaque alcoolique chauffée avec le chlorure d'éthyle chloré, dans un tube scellé, pendant quelques heures au bain d'huile, le décompose en chlorure d'aldéhyde et en acide chlorhydrique, qui forme avec l'ammoniaque des cristaux de sel ammoniac. Le chlorure d'éthylidène se comporte exactement de la même manière.

L'acétate de potasse en solution alcoolique, chauffé avec le chlorure d'éthylidène pendant quelques heures au bain d'huile, décompose ce dernier en acide chlorhydrique et en chlorure d'aldéhyde. Le chlorure d'éthyle chloré se comporte de la même manière. Dans une expérience où ce dernier avait été chauffé à une très-haute température, le contenu du tube s'était divisé en deux couches, et en distillant la couche supérieure il m'a été facile de constater la présence de l'éther ordinaire.

Chlore. — Les expériences de M. Regnault ont montré que le chlore agit sur le chlorure d'éthyle chloré en produisant des combinaisons de plus en plus chlorées, et finalement du sesquichlorure de carbone. La formation des chlorures intermédiaires étant assez difficile, et exigeant surtout de grandes quantités de matière, je me suis contenté de transformer le chlorure d'éthylidène en ce produit final, c'est-à-dire en sesquichlorure de carbone.

Le chlorure d'éthylidène a été introduit dans un grand flacon rempli de chlore, et puis exposé au soleil. Le chlore a très-vite disparu, des vapeurs d'acide chlorhydrique se sont dégagées, et après avoir répété cette expérience deux ou trois fois, on a vu des cristaux de sesquichlorure se déposer sur les parois du flacon. Ces cristaux ont été recueillis, lavés, desséchés sur de l'acide sulfurique et analysés.

(1) Communication particulière.

0^{gr}.517 ont donné 0,1940 CO² et 0,009 HO, ce qui correspond à 0,19 % d'hydrogène. En centièmes :

C	—	Expérience.	Théorie.
		10,26	10,13

J'ai cherché à remplacer le chlore par l'hydrogène dans le chlorure d'éthyle chloré, sans pouvoir arriver à un résultat certain.

Le chlorure d'éthyle chloré a été dissous dans de l'alcool étendu d'un peu d'eau et chauffé avec l'amalgame de sodium. Un vif dégagement de gaz s'est produit, probablement par la dissolution de l'amalgame dans l'alcool, mais je n'ai pu recueillir du chlorure d'éthyle.

J'ai versé sur de l'amalgame de zinc du chlorure d'éthyle chloré dissous dans de l'alcool faible, et j'y ai fait passer le courant produit par 4 éléments de Bunsen. Je n'ai pu remarquer la formation du chlorure d'éthyle.

Les essais tentés pour remplacer le chlore par l'oxygène dans le chlorure d'éthyle chloré ont également échoué. La baryte anhydre ainsi que la potasse caustique sont sans action sur ce dernier. Je l'ai chauffé avec une solution aqueuse de baryte, mais les tubes ont-chaque fois fait explosion.

L'oxyde d'argent semble agir sur le chlorure d'éthyle chloré. La réaction n'a pas encore été suffisamment étudiée.

Comme une autre preuve de l'identité des deux corps dont il s'agit, je puis ajouter l'odeur, qui est la même pour tous les deux.

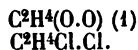
Si cette coïncidence de propriétés a généralement lieu, ce que d'autres expériences doivent confirmer et ce que je me propose d'étudier pour d'autres séries, nous pourrions supprimer plusieurs séries de corps isomériques. Ainsi le chlorobenzol p. e., provenant de l'action du perchlorure de phosphore sur l'essence d'amandes amères, devrait être identique avec le chlorure de toluyle chloré ou toluène bichloré.

Si l'on parvenait à transformer le chlorure d'éthyle chloré en chlorure d'éthyle, on aurait trouvé un nouveau moyen pour passer d'un acide à l'alcool correspondant.

Dans les termes supérieurs de la série de ces chlorures, le nombre des corps isomériques devient encore plus considérable; car ici, comme l'ont montré les expériences de M. Friedel, on rencontre encore les chlorures provenant de l'action du perchlorure de phosphore sur les acétones, et il est même possible que parmi les acétones elles-mêmes il y ait encore des isomères. Il sera donc fort intéressant de s'assurer dans quelles limites l'identité peut remplacer l'isométrie.

Nous trouverons peut-être là un moyen de passer d'un acide à des alcools supérieurs.

Si l'on admet les considérations théoriques développées par M. Wurtz (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LVI, p. 346 et suiv.), on peut très-facilement se rendre compte du mode de dérivation du chlorure d'éthylidène, et de son identité avec le chlorure d'éthyle chloré. Car on a



Ces expériences nous invitent à nous occuper avec plus de suite des

(1) (O.O) = \ominus = 16.

combinaisons isomériques. Il existe en chimie bon nombre de ces combinaisons, et nous en obtenons tous les jours de nouvelles : quelquefois nous trouvons la clef de ces isoméries dans des différences de constitution ou de dérivation ; mais souvent cette explication nous échappe, et nous constatons une différence de propriétés dans des corps doués de la même composition, sans pouvoir expliquer ces faits. Mais nous ne devons pas nous arrêter là, ni nous contenter d'avoir donné un nom à ces corps : le but de la science est de faire disparaître ces cas d'isométrie, ou de les ramener à des notions claires et précises concernant la constitution et le mode de dérivation des corps dits isomériques.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Wurtz. Je saisis cette occasion pour le remercier de ses précieux conseils, qui ne m'ont jamais manqué.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Dans la séance du 24 juin et dans les suivantes, la Société a adopté les statuts et le règlement administratif ci-après :

STATUTS

ARTICLE 1^{er}. — La Société prend le titre de *Société chimique de Paris*.

ART. 2. Son objet est de concourir à l'avancement et à la propagation des études de chimie générale et appliquée, par ses travaux, par la publication des mémoires de ses membres, par des prix et des encouragements.

ART. 3. Aucune communication ou discussion ne peut avoir lieu sur des objets étrangers à la chimie ou aux sciences qui s'y rattachent, la physique expérimentale notamment.

ART. 4. Le nombre des membres de la Société est fixé à 500 (1). Toutefois, si les intérêts de la Société l'exigeaient, ce nombre pourra être dépassé, sauf l'approbation de l'autorité supérieure. Les Français et les étrangers peuvent également faire partie de la Société. Il n'existe aucune distinction entre les membres.

ART. 5. L'administration de la Société est confiée à un conseil composé :

1° Des membres du bureau ;

2° De 12 autres membres de la Société désignés par l'élection.

ART. 6. Pourront être élus en outre quatre membres du conseil résidant en province, lesquels auront voix délibérative dans le conseil lors de leur présence à Paris.

Le conseil est présidé par le Président de la Société.

(1) Le nombre limité des membres a été imposé par l'autorité.

ART. 7. Le bureau est composé de :

- 1 Président ;
- 4 Vice-Présidents ;
- 2 Secrétaires ;
- 2 Vice-Secrétaires ;
- 1 Trésorier ;
- 1 Archiviste.

ART. 8. Le Président est élu pour un an.

Les Vice-Présidents sont nommés pour deux ans, et renouvelés par moitié chaque année.

Les Secrétaires et les Vice-Secrétaires sont élus pour deux ans.

Le Trésorier et l'Archiviste pour trois ans.

ART. 9. A l'exception du Trésorier et de l'Archiviste, aucun autre membre du bureau n'est immédiatement rééligible dans les mêmes fonctions.

ART. 10. Des douze membres résidant à Paris, appartenant au conseil et en dehors du bureau, quatre sont remplacés chaque année.

ART. 11. La Société pourra nommer vingt membres honoraires au plus, nationaux ou étrangers.

ART. 12. Les membres du conseil, lequel comprend le bureau, ainsi que les membres honoraires sont élus à la majorité absolue des suffrages ; leurs fonctions sont gratuites.

ART. 13. Le Président est choisi à la majorité relative parmi les quatre Vice-Présidents de l'année précédente. Tous les membres de la Société sont appelés à participer à son élection, soit directement, soit par correspondance.

ART. 14. La Société tient ses séances à Paris tous les quinze jours ; elle aura des vacances du mois d'août au mois d'octobre.

ART. 15. Les publications émanant de la Société sont délivrées gratuitement à tous les membres de la Société résidents ou non-résidents, ainsi qu'aux membres honoraires.

ART. 16. La Société forme une bibliothèque et échange ses publications contre les journaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger.

ART. 17. Les dons faits à la Société sont inscrits au Bulletin des séances avec le nom des donateurs.

ART. 18. Chaque membre paye 1° un droit d'entrée en recevant son diplôme ; 2° une cotisation annuelle.

Le droit d'entrée est fixé à 40 fr.

Il ne sera pas exigible des membres déjà élus avant l'adoption des présents statuts.

La cotisation annuelle est fixée à 36 fr. pour les membres résidant à Paris; ceux-ci auront droit à chaque séance à un jeton de présence de la valeur de 1 fr. Les jetons seront reçus en complément du paiement de la souscription annuelle.

Les membres non résidant à Paris payeront une cotisation annuelle de 20 fr. et n'auront pas droit aux jetons de présence; ils recevront comme les autres membres les publications périodiques de la Société.

La cotisation annuelle peut, au choix de chaque membre, être remplacée par une somme de 300 fr. une fois payée.

ART. 19. La Société règle annuellement le budget de ses dépenses.

Dans la première séance de chaque année, le compte détaillé des recettes et dépenses de l'année révolue sera soumis à l'approbation de la Société; ce compte rendu sera publié dans le Bulletin.

ART. 20. En cas de dissolution de la Société, tous ses membres sont appelés à décider sur la destination à donner à ses propriétés.

RÈGLEMENT ADMINISTRATIF

CHAPITRE PREMIER

CONDITIONS D'ADMISSION.

Pour faire partie de la Société, il faut être présenté dans une séance, par deux membres qui auront signé la présentation, et avoir été proclamé dans la séance suivante par le Président, s'il n'y a pas eu d'opposition.

Le diplôme délivré est signé par le Président, l'un des Secrétaires et le Trésorier, et porte le sceau de la Société.

Le Trésorier ne remet le diplôme qu'après l'acquittement des droits d'entrée.

Les membres résidant en province ou à l'étranger ne reçoivent les publications de la Société qu'après l'acquittement des 20 fr. montant de la souscription annuelle.

Les membres correspondants déjà nommés deviennent membres titulaires en vertu des nouveaux statuts; ils seront invités à payer la cotisation annuelle.

CHAPITRE II

TRAVAUX ET PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ.

1. — La Société, voulant concourir aux progrès de la chimie par tous les moyens compatibles avec son mode d'organisation, prend l'engagement de publier successivement, et d'une manière aussi complète qu'il sera possible ou utile de le faire, les œuvres des anciens chimistes français ou étrangers.

Le but que la Société se propose est de faciliter aux jeunes chimistes la connaissance détaillée des travaux originaux qui sont la base de la science actuelle, et de répandre, en les puisant aux meilleures sources, les méthodes des inventeurs.

Il sera publié chaque année un ou plusieurs volumes, qui seront envoyés gratuitement à tous les membres résidents et non-résidents, ainsi qu'aux membres honoraires.

2. — La Société a résolu en outre de tenir chaque année un certain nombre de séances, pouvant être publiques, dans lesquelles les auteurs de découvertes importantes seront appelés, sur l'invitation de la Société, à exposer avec détails leurs travaux, accompagnés des expériences que réclame un enseignement public.

Ces leçons pourront également comprendre l'exposé fait par des membres de la Société, résidents ou non-résidents, de découvertes récentes se rattachant aux sciences chimiques et physiques, lors même que ces découvertes ne seraient pas l'œuvre personnelle des membres désignés pour ces communications.

La Société avisera aux moyens de faire profiter les membres non-résidents des avantages de cet enseignement.

3. — Enfin la Société, préoccupée des avantages qu'elle pourrait offrir à tous ses membres, dès son origine, décide que le Recueil intitulé *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, qui jusqu'à ce jour a inséré mensuellement à ses frais le Bulletin périodique des travaux de la Société, sera distribué gratuitement à tous les membres résidents ou non-résidents, ainsi qu'aux membres honoraires.

Le bulletin des séances de la Société sera, comme par le passé, annexé au *Répertoire*.

La Société et les rédacteurs du *Répertoire* se réservent la faculté de proposer, s'il y a lieu, des modifications aux dispositions du présent article en ce qui concerne ce recueil.

Les conventions stipulées entre le conseil de la Société et les libraires chargés de la publication du *Répertoire* et du Bulletin devront être soumises à l'approbation de la Société.

CHAPITRE III

ADMINISTRATION DE LA SOCIÉTÉ.

Le Président sortant ne peut être immédiatement élu Vice-Président.

L'élection de chaque ordre de fonctionnaires a lieu au scrutin secret, sur un seul bulletin, et, s'il est nécessaire, au moyen de trois tours, dont le troisième est de ballottage. Dans le cas d'égalité de voix, le plus âgé l'emporte.

Aucune décision administrative ne peut être prise par la Société lorsque le nombre des membres présents est inférieur au quart de celui des membres résidents.

Bureau. — L'élection du Président seule donne lieu au vote de tous les membres résidents ou non-résidents. Tout membre qui ne peut assister à la réunion électorale est invité à envoyer au Secrétaire, avant la première séance de janvier, son suffrage individuel dans un bulletin cacheté et enfermé dans une lettre signée de lui.

Ce bulletin ne peut être ouvert qu'au moment du dépouillement du scrutin.

L'un des Secrétaires est particulièrement élu pour correspondre avec l'étranger.

Les Secrétaires, ou à leur défaut les Vice-Secrétaires, rédigent les procès-verbaux des séances de la Société et des séances du conseil. Les Secrétaires dirigent la publication du Bulletin et l'impression des mémoires et communications, sous la surveillance d'une commission d'impression composée de quatre membres, dont ils font nécessairement partie.

Sous la direction du Président, les Secrétaires sont chargés de la correspondance pour ce qui concerne les travaux et les affaires de la Société autres que les affaires de finances; ils convoquent la Société, le conseil et les commissions quand il y a lieu, et préparent les ordres du jour.

L'Archiviste est chargé de la garde des propriétés de la Société; il en dresse un inventaire.

Il a sous sa direction la bibliothèque; il en forme des catalogues, et tient un registre des manuscrits envoyés.

Enfin il a sous sa garde tous les documents et titres appartenant à la Société.

Les Secrétaires ont seuls le droit d'emporter des livres de la bibliothèque hors du local de la Société; ils laissent dans ce cas un reçu sur le registre de l'Archiviste, et doivent les rapporter dans la quinzaine.

Le Trésorier est chargé du recouvrement des sommes dues à la Société et des sommes provenant de legs et donations.

Il tient un registre des recettes et dépenses, que tous les membres ont le droit de consulter.

Le Trésorier ne peut faire aucun emploi extraordinaire des fonds de la Société sans une délibération spéciale du conseil.

Tous les trois mois le Trésorier présente au conseil l'état des recettes et dépenses.

Conseil et commissions. — Le Président convoque le conseil toutes les fois que les affaires de la Société le réclament.

Il suffit de la demande motivée signée par trois membres du conseil et adressée au Président, pour qu'une convocation du conseil soit obligatoire.

A chaque séance du conseil les membres signent un registre de présence préparé à cet effet: tout membre du conseil qui n'y assiste pas pendant trois séances consécutives est censé démissionnaire.

Après avoir été averti, il est remplacé, s'il ne présente pas des excuses valables.

Il faut au moins sept membres présents pour prendre des décisions en conseil.

Sur la proposition de trois membres, le vote peut avoir lieu au scrutin secret.

Sur la demande de trois membres du conseil, il peut être fait appel la Société des décisions qui n'auraient pas été prises aux deux tiers des voix au sein du conseil.

Les procès-verbaux des séances du conseil doivent être transcrits sur un registre coté et parafé par le Secrétaire; ils doivent être signés par le Président et le Secrétaire qui a tenu la plume; les renvois doivent être parafés, et les mots rayés approuvés.

Le conseil se réunit dans la dernière quinzaine de décembre pour

examiner l'état des affaires de la Société, nommer la commission de comptabilité chargée de vérifier la gestion du Trésorier, et la commission des archives chargée de vérifier celle de l'Archiviste.

Ces deux commissions ne peuvent être composées de moins de trois membres; elles font leur rapport dans la dernière séance de janvier.

Le conseil désigne annuellement, à la même époque, deux membres qui, adjoints aux deux Secrétaires, complètent la commission permanente d'impression, pour la publication du Bulletin et l'insertion des notes et mémoires des membres de la Société.

Cette commission veille à ce qu'il ne s'introduise dans les publications rien d'étranger à l'intérêt de la science.

Les membres élus de la commission d'impression sont nommés pour trois ans.

Les membres de la commission d'impression peuvent être pris indistinctement dans la Société ou dans le conseil.

Tout membre d'une commission qui n'a pas assisté pendant trois séances consécutives à ses réunions est censé démissionnaire. Après avoir été averti, il est remplacé, s'il ne présente des excuses valables.

CHAPITRE IV

DE LA TENUE DES SÉANCES.

La Société se réunit deux fois par mois.

La première séance de janvier est consacrée spécialement aux élections pour le remplacement des membres sortant du bureau et du conseil.

Le tableau des jours de réunion est imprimé sur une carte adressée aux membres résidant à Paris.

Les membres sont convoqués à domicile pour les séances d'élection et les séances extraordinaires.

Pour assister aux séances, les personnes étrangères à la Société doivent être présentées chaque fois par un de ses membres.

La présence du Président ou d'un Vice-Président, assisté d'un des Secrétaires ou Vice-Secrétaires, suffit pour constituer le bureau à chaque séance.

En cas d'absence du Président ou des Vice-Présidents, le Trésorier, ou à son défaut l'Archiviste, occupe le fauteuil. En cas d'absence des Secrétaires et Vice-Secrétaires, le Président du jour désigne un des membres du conseil pour en remplir les fonctions.

En cas d'absence de tous les membres du bureau, les fonctions de Président sont remplies par le plus âgé des membres du conseil présents à la séance, et celle de Secrétaire par le plus jeune.

Les procès-verbaux des séances sont rédigés dans l'intervalle d'une séance à l'autre.

Chaque séance commence par la lecture du procès-verbal de la séance précédente et de l'ordre du jour.

Le procès-verbal de la séance qui précède les vacances est soumis seulement à l'approbation du conseil.

Les lectures faites par les membres de la Société ont lieu dans l'ordre de leur inscription; les communications des personnes étrangères à la

Société ont lieu après celles des membres, sauf les cas d'urgence, qui seront appréciés par le bureau.

Les membres qui ont fait des communications verbales ou pris part aux discussions devront remettre des notes au Secrétaire pour la rédaction du procès-verbal.

Dans les séances ordinaires, il n'est question d'aucun objet relatif à l'administration qu'à la demande du conseil.

Toutes les observations relatives à l'administration sont adressées par écrit au Président, qui en réfère au conseil à sa plus prochaine réunion.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS, REVENUS ET DÉPENSES DE LA SOCIÉTÉ.

Les versements des membres se composent :

1° Du droit de diplôme, montant à 10 fr. ;

2° De la cotisation annuelle ; celle-ci se compose elle-même de deux parties : l'une fixe, payable d'avance, s'élevant à 16 fr. ; l'autre, de 20 fr., payable par trimestre, et pouvant être acquittée en totalité ou en partie par les jetons de présence. Cette disposition est applicable aux membres résidents seulement.

Les nouveaux membres doivent payer la totalité de la cotisation fixe, quelle que soit l'époque de leur admission, et le trimestre courant de la cotisation éventuelle.

La cotisation des membres non-résidents est de 20 fr., payés d'avance. Les publications ne seront adressées qu'après le versement opéré de la cotisation annuelle. Tout membre qui n'aura pas acquitté les cotisations d'une année, après avertissement préalable du Trésorier, sera considéré comme démissionnaire et rayé de la liste des membres.

Les dépenses sont divisées en ordinaires et extraordinaires.

Les dépenses ordinaires se composent de frais de bureau et d'imprimés, ports de lettres, frais d'entretien.

Les dépenses extraordinaires sont votées par la Société, sur la proposition du conseil.

La Société se charge de l'envoi gratuit des publications, de l'affranchissement des lettres ou avis imprimés.

La Société ne s'engage jamais dans aucune dépense excédant son avoir.

CHAPITRE VI

RÉVISION DES STATUTS CONSTITUTIFS OU DU RÈGLEMENT ADMINISTRATIF.

La demande de révision des statuts constitutifs ou du règlement administratif ne pourra être prise en considération que si elle est faite collectivement par vingt membres.

Le Président fera dans ce cas procéder à un scrutin pour la nomination d'une commission de révision, qui sera composée de quatre membres du conseil et de trois membres pris en dehors.

La discussion du projet exigera la présence de la moitié plus un des membres résidents à Paris. Tous les membres sont convoqués par lettres spéciales. Si le nombre ci-dessus n'est pas atteint, la discussion aura lieu dans la séance suivante, quel que soit le nombre des membres présents.

Immédiatement après l'adoption du nouveau règlement constitutif et du règlement administratif, la Société procédera aux élections, aux termes de ce nouveau règlement. La durée des fonctions des membres élus datera du 1^{er} janvier 1860.

Par la suite, les élections auront lieu à l'époque assignée par le nouveau règlement.

Toute disposition des anciens règlements contraire aux présents statuts et règlements est abrogée.

SÉANCE DU 19 AOUT 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Carlet fait la communication suivante :

Note sur les amides résultant de l'action de l'ammoniaque sur les matières grasses, par M. H. CARLET.

M. Boullay a démontré, il y a quelques années (1), qu'en faisant réagir l'ammoniaque sur les huiles grasses, on obtient dans beaucoup de cas des matières solides qui sont les amides des acides gras contenus dans les huiles. Tous les chimistes connaissent les difficultés que présente la purification des matières grasses; j'espérais que l'étude des amides pourrait m'amener à trouver quelque procédé plus simple; jusqu'à présent cet espoir ne s'est point réalisé, la purification des amides étant en général plus difficile et moins sûre que celle des acides gras. Mais si je n'ai pas atteint le but que je me proposais d'abord, j'ai pu observer un certain nombre de faits qui me semblent dignes de quelque intérêt.

Préparation et purification des matières. — On enferme dans un flacon bien bouché l'huile avec une ou deux fois son volume d'alcool saturé de gaz ammoniac, et on l'abandonne pendant trois ou quatre mois, jusqu'à ce que la matière solide qui se forme dans presque tous les cas n'augmente plus de volume et qu'elle soit soluble en toute proportion dans l'alcool chaud. Si l'on opère sur une matière grasse solide, le beurre par exemple, l'action n'a pas lieu à la température ordinaire. On place alors les matières dans un vase fermé hermétiquement et on chauffe au bain d'eau salée; l'action n'est terminée dans ces conditions qu'au bout de 15 ou 20 jours. On purifie les produits solides en les faisant dissoudre dans l'alcool chaud, de manière à obtenir par le refroidissement une masse qu'on exprime entre des papiers, sous une forte presse; on recommence ainsi un grand nombre de fois jusqu'à ce que de nouvelles opérations n'élèvent plus le point de fusion de la matière. Ce procédé long et pénible est le seul qui m'ait permis de préparer des produits présentant quelque apparence de pureté, et encore ne m'en est-il resté que des quantités très-minimes eu égard aux quantités de matière employées.

(1) *Journal de Pharmacie*, t. v, p. 329.

Propriétés. — Les amides ainsi obtenues présentent l'aspect et les propriétés physiques des matières grasses; toutes sont plus légères que l'eau, complètement insolubles dans ce liquide, solubles en toute proportion dans l'alcool bouillant, beaucoup moins solubles à froid, peu solubles en général dans l'éther; leurs dissolutions sont parfaitement neutres. Elles brûlent à la manière des corps gras, avec une flamme un peu fuligineuse et sans laisser aucun résidu de charbon. Elles fondent, et la température à laquelle elles se solidifient est généralement très-élevée, comme le montre le tableau suivant, dans lequel j'indique en même temps les quantités de matières solides qui se produisent avec quelques huiles.

Matières grasses employées.	Température de solidification de l'amide purifiée.	Indication approximative de la quantité de matière solide obtenue d'abord avant la purification.
Beurre	93°,5	Très-abondante prise en masse.
Huile d'olive	97	Idem.
— de noisette	75	Idem.
— de colza	82	Très-peu.
— d'amande	92	Moyennement.
— de noix	68	Presque rien.
— de faine	70	Très-peu.
— de pied de bœuf	85	Abondante.
— de baleine	85	Idem.
— de foie de morue	80	Idem.
— d'œillette.	72	Peu
— de médicinier	96°,5	Abondante.
— de ricin } (1)	66	Moyennement.
Ether palmitique	101°,5	»
Ether stéarique.	107°,5	»

En traitant les amides par la potasse on obtient un dégagement d'ammoniaque et un sel de potasse de l'acide correspondant à l'amide. Je dois faire remarquer cependant qu'avec les amides des acides gras la décomposition se fait très-difficilement; elle est presque impossible en vase ouvert, car la potasse en dissolution soit dans l'eau, soit dans l'alcool, se concentre rapidement, et la température s'élève assez pour altérer l'acide lui-même, ou bien l'action est presque nulle (2). On

(1) Ces deux corps ont été obtenus par M. Bouis (Thèse de doctorat, *Comptes rendus*, t. xxxix, p. 923). La température indiquée pour l'isocétamide dans les *Comptes rendus* est 67°. M. Bouis a bien voulu me communiquer le chiffre 96°,5, pris sur une matière tout à fait pure.

(2) Comme exemple remarquable de cette décomposition, je citerai l'action de la potasse sur la ricinolamide. C'est en cherchant à retirer de cette matière l'acide ricinoléique que M. Bouis a été amené à la découverte de l'alcool caprylique.

réussit au contraire très-facilement en opérant en vase clos; on introduit la matière avec un excès de potasse en dissolution dans l'alcool, dans un tube qu'on ferme à la lampe, et on le chauffe au bain d'eau salée pendant 3 heures environ. En ouvrant le tube refroidi on constate un abondant dégagement d'ammoniaque, et on trouve un savon de potasse parfaitement soluble dans l'eau; il est facile d'en retirer l'acide gras. On n'a dans ce cas aucune décomposition à craindre.

En comparant la température de solidification d'une amide et celle de l'acide qu'on en a retiré par ce procédé, on constate, lorsque ce dernier est un acide solide appartenant à la série des acides gras $C^mH^{m-1}O_2$, que la différence est presque constante et comprise entre 40 et 43°.

Amides obtenus avec :	Température de solidification de l'amide.	Température de solidification de l'acide.	Différence.
Le beurre	93,5	52	41,5
L'huile d'olive	97	54	43
— de pied de bœuf	85	43	42
— de médicinier	96,5	53,5	43
L'éther palmitique	101,5	59,5	42
— stéarique	107,5	69,5	38

Pour les amides dont l'acide est liquide, la différence est plus grande, sans que jusqu'à présent j'aie pu remarquer rien de fixe.

Je dirai maintenant quelques mots des amides dont j'ai pu déterminer la composition avec certitude.

Comme il est très-difficile de fixer l'équivalent des amides et même des acides gras qu'on en retire, vu la faible différence de composition d'un acide avec son voisin dans la série, j'ai eu l'idée de former des amides en partant des acides gras purs, et de comparer ces corps à ceux que je retire des huiles. Jusqu'à présent je n'ai obtenu que la palmifamide et la stéaramide. On prépare ces corps en faisant réagir l'alcool ammoniacal sur l'éther stéarique ou palmitique, à chaud, dans des tubes scellés à la lampe; il faut chauffer au bain d'eau salée pendant 20 à 25 jours pour que la réaction s'accomplisse. Néanmoins il reste toujours un peu d'éther accompagné d'autres produits dont la nature m'est inconnue. On purifie les matières par quelques cristallisations dans l'alcool, puis on lave à l'éther froid à plusieurs reprises, enfin on enlève l'éther et l'alcool dans le vide.

J'ai ainsi obtenu la palmitamide, fondant à 101°,5 et qui a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé d'après la formule $C^{32}H^{53}AzO_2$
C	— 75,26	75,29
H	— 13,52	12,90
Az	— 5,17	5,49

J'ai aussi préparé la stéaramide, se solidifiant à 107°,5. Cette matière est encore un peu impure; il est probable que son point de fusion s'élèverait par quelques purifications de plus. Elle a donné à l'analyse :

	Trouvé.		$C^{36}H^{57}AzO_2$	
C	— 74,92	75,74	»	— 76,07
H	— 11,87	13,90	»	— 13,07
Az	— »	»	5,00	— 4,91

Le beurre donne avec l'ammoniaque une masse solide qui fond à une température assez basse, entre 30 et 40°; par un grand nombre de purifications on parvient à élever le point de fusion de la substance jusqu'à 93°,5, mais ce n'est qu'en sacrifiant beaucoup de matière qu'on parvient à ce résultat. Ainsi de 350 grammes environ mis en expérience, il m'est resté à peine 15 à 20 grammes de matière fusible à 93°,5. Cette substance est de la palmitamide-mélangée encore d'un peu de matières étrangères qui abaissent son point de fusion ainsi que celui de l'acide qu'on en retire. L'amide a donné à l'analyse :

	Palmitamide $C^{32}H^{53}AzO_2$						
C	— 74,64	74,67	75,08	75,67	»	»	— 75,29
H	— 12,60	12,95	13,11	13,23	»	»	— 12,94
Az	— »	»	»	»	4,94	4,95	— 5,48

L'acide, sauf le point de fusion, qui est 52 au lieu de 60, possède les propriétés et la composition de l'acide palmitique; entre autres propriétés communes, il forme un sel ammoniacal insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose en petites paillettes nacrées. Cet acide a donné à l'analyse :

	Acide palmitique $C^{32}H^{52}O_4$			
C	— 74,70	74,48	74,91	— 75,00
H	— 12,79	12,94	12,63	— 12,50

La présence de la palmitamide ne doit pas étonner dans ce cas. On sait en effet que l'acide palmitique a été signalé depuis longtemps parmi les acides du beurre.

L'huile de noisette en contact avec l'alcool ammoniacal produit une assez grande quantité d'une matière blanche qui, après un grand nombre de cristallisations dans l'alcool et de pressions successives, se solidifie à 75°; de nouvelles purifications n'élèvent plus sensiblement le point de fusion. Cette matière fondue se prend en une masse très-cristalline, comparable par l'aspect aux acides gras, tels que l'acide stéarique et palmitique; à la longue elle s'altère à l'air, jaunit et prend une odeur analogue à celle des noisettes rances. On en retire un acide liquide à la température ordinaire; cet acide s'altère rapidement à l'air; il donne un sel de plomb soluble dans l'éther, et un sel de baryte soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en petits grains légèrement cristallisés. Traité par l'acide hypoazotique, cet acide se solidifie rapidement et donne un produit très-cristallin se solidifiant à 44°, et présentant tous les caractères de l'acide élaïdique. Toutes ces propriétés sont celles de l'acide oléique, et les analyses de l'amide et de l'acide s'accordent également à faire considérer cette matière comme l'oléamide. Voici en effet les résultats obtenus :

Amide.				Oléamide C ³⁶ H ⁵⁵ AzO ²			
C	— 76,44	76,60	76,26	»	»	»	— 76,86
H	— »	12,90	12,36	»	»	»	— 12,45
Az	— »	»	»	4,96	4,93	5,20	— 4,98
Acide.				Acide oléique ou élaïdique C ³⁶ H ⁵⁴ O ⁴			
C	— 76,01			—			76,59
H	— 12,36			—			12,05

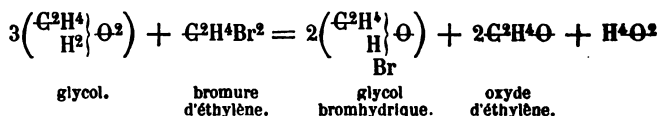
Ainsi l'amide qu'on retire de l'huile de noisette paraît être l'oléamide. Pour confirmer ce résultat, j'ai mis en train la préparation de l'amide oléique et de l'amide élaïdique; il sera intéressant de comparer les propriétés de ces deux corps isomériques. Je poursuis en outre des expériences qui me permettront de compléter ce travail. Dès qu'elles seront assez avancées, j'aurai l'honneur d'en entretenir la Société.

M. Lourenço fait la communication suivante :

Sur l'éther intermédiaire du glycol, par M. LOURENÇO.

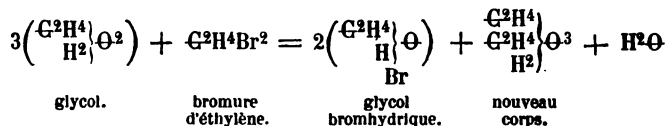
On sait, par les travaux de M. Wurtz sur les alcools diatomiques, que l'on obtient de l'oxyde d'éthylène C²H⁴O en traitant le glycol chlorhydrique par la dissolution aqueuse de potasse. Voulant préparer ce corps curieux directement avec du glycol, et chercher en même

temps une nouvelle méthode pour la préparation du glycol bromhydrique, j'ai chauffé pendant quatre jours à 120°, dans un tube scellé, des parties égales de glycol et de bromure d'éthylène (3 équivalents du premier et 1 équiv. du second). J'espérais qu'il se formerait dans cette expérience du glycol bromhydrique, de l'oxyde d'éthylène et de l'eau, en vertu de la réaction suivante :

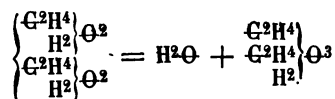


Mon attente s'est en partie réalisée : j'ai obtenu du glycol bromhydrique et de l'eau; mais à la place de l'oxyde d'éthylène il s'est formé un composé bouillant au-dessus de 230°, d'un goût sucré, de la consistance de la glycérine, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther en toute proportion.

Des analyses répétées sur des produits d'opérations différentes, et la densité expérimentale de vapeur donnent à ce corps la formule $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^3$ ou $\left(\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \end{array}\right)\text{O}^3$, et la réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :



C'est un composé intermédiaire entre le glycol et l'oxyde d'éthylène, sorte d'éther qui représente deux molécules de glycol soudées ensemble avec élimination d'un atome d'eau.

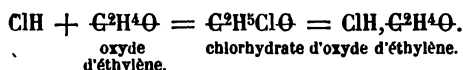


Tout me porte à croire que des composés intermédiaires analogues existent pour d'autres alcools et acides polyatomiques, et que l'on pourra les obtenir facilement. Je suis occupé de ces recherches au laboratoire de M. Wurtz, et j'espère pouvoir en présenter les résultats à la Société dans une des prochaines séances.

M. Wurtz fait la communication suivante :

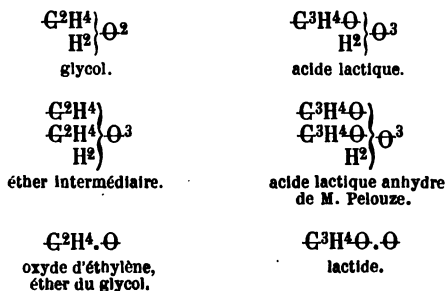
Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène, par M. Ad. WURTZ.

L'oxyde d'éthylène possède les propriétés d'une base : il se combine directement à l'acide chlorhydrique et le neutralise. Le produit formé est le chlorhydrate d'oxyde d'éthylène (glycol monochlorhydrique, chlorhydrine du glycol). Il prend naissance par une simple addition moléculaire :



L'oxyde d'éthylène se combine directement à l'acide acétique monohydraté ou anhydre. La combinaison s'opère lentement à la température ordinaire, rapidement si l'on chauffe. Les produits sont du glycol acétique, bouillant vers 185°, et une certaine quantité d'un liquide à point d'ébullition beaucoup plus élevé, et qu'on peut envisager comme un *acétate basique* d'oxyde d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène se combine directement à l'eau pour régénérer le glycol. On opère cette synthèse en chauffant pendant quelques jours de l'oxyde d'éthylène avec de l'eau dans un matras très-fort et scellé à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée. En le soumettant à la distillation on peut en retirer du glycol. Lorsque celui-ci a passé, le thermomètre s'élève jusque vers 260°. Ce qui distille en dernier lieu n'est autre chose que le composé intermédiaire entre le glycol et l'oxyde d'éthylène découvert par M. Lourenço, et qu'on peut envisager comme le second éther du glycol. Cet éther intermédiaire présente, vis-à-vis duglycol et de l'oxyde d'éthylène, les mêmes relations que présente l'acide lactique anhydre de M. Pelouze vis-à-vis de l'acide lactique ordinaire et de la lactide. Les formules suivantes font voir ces relations :



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 17 AOUT 1859.

Présidence de M. Pasteur.

Conformément aux nouveaux statuts, la Société procède à la nomination des membres du bureau et du conseil.

Sont nommés :

Membres du Bureau.

Président M. J. DUMAS.
Vice-Présidents . . . MM. PASTEUR, A. CAHOURS, PAUL THÉNARD, BERTHELOT.
Secrétaires Ad. WURTZ, Félix LE BLANC.
Vice-Secrétaires . . . Jules BOUIS, Ch. FRIEDEL,
Trésorier S. CLOEZ.
Archiviste Ad. PERROT.

Membres résidents du conseil.

MM. BARRAL.
BARRESWIL.
BOUDET (Félix).
CARON.
DEBRAY.
DEVILLE (H. Sainte-Claire).
GIRARD (Aimé).
REGNAULD (Jules).
RICHE (Alfred).
ROUSSIN.
SÉNARMONT (Hureau DE).
TROOST.

Membres non résidents du conseil.

MM. KUHLMANN, à Lille.

MALAGUTI, à Rennes.

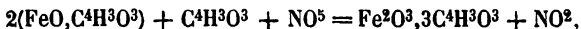
P. A. FAVRE, à Marseille.

DESSAIGNES, à Vendôme.

M. Wurtz communique le travail suivant, au nom de M. Scheurer-Kestner, membre de la Société :

Sur l'oxydation de quelques sels de protoxyde de fer et sur la production d'acétonitrates de fer, par M. SCHEURER-KESTNER.

On prépare souvent certains sels de peroxyde de fer en oxydant un mélange en proportions convenables de sel de protoxyde et d'acide. C'est ainsi qu'il est facile d'obtenir le sulfate ferrique et le perchlorure en oxydant par l'acide azotique les sels ferreux correspondants additionnés des quantités nécessaires d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'acétate ferreux additionné d'un excès d'acide acétique et porté à l'ébullition, l'oxydation se fait très-rapidement, et on obtient une dissolution limpide colorée en rouge foncé. Mais dans ce cas, la quantité d'acide azotique qu'il a fallu ajouter pour que la réaction soit complète, dépasse de beaucoup celle indiquée par l'équation :

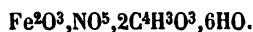


et on reconnaît que l'oxydation n'est achevée que lorsque le second équivalent d'acide azotique a été ajouté.

Quand on a employé des liqueurs suffisamment concentrées, le vase dans lequel on a opéré se tapisse, pendant le refroidissement, de belles aiguilles d'un rouge de sang; les cristaux séparés de l'eau mère sont lavés à l'éther et redissous à saturation dans de l'eau chauffée à 100°. Cette dissolution, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, fournit les mêmes aiguilles rouges, qui, lavées à l'éther et desséchées sous une cloche avec de l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	1,489	de matière	ont produit	0,413	d'oxyde de fer.
II.	1,475	—	—	0,405	—
III.	0,699	—	—	0,278	d'eau et 0,428 d'acide carbon.
IV.	0,574	—	—	0,232	d'eau et 0,350 d'acide carbon.
V.	1,148	—	—	46 ^c ,35	d'azote à 18° et 730,8 milli- mètres de mercure.

Ces nombres conduisent à la formule :



	I.	II.	Calcul.
Fe ² O ³	— 27,73	— 27,45	— 27,59
C ⁸	— 16,68	— 16,60	— 16,55
H ¹²	— 4,45	— 4,48	— 4,33
N	— 4,99	— „	— 4,95

Ce sel, en dissolution dans l'eau, se décompose à l'ébullition. Il se dégage un mélange d'acide azotique et d'acide acétique, et il se précipite de l'oxyde de fer pur. L'addition d'un excès d'acide acétique retarde cette décomposition, et on peut alors concentrer les liqueurs à une douce chaleur pour les faire cristalliser.

Le même sel peut aussi être obtenu par l'action directe de l'acide acétique sur l'azotate de fer basique soluble dans l'eau Fe²O³,NO⁵; il faut mélanger à cet effet le sel basique et l'acide acétique et laisser reposer le mélange pendant quelques jours à une chaleur tempérée; en ajoutant alors un excès d'acide acétique, on peut évaporer la liqueur pour obtenir les cristaux.

Si au contraire on chauffe immédiatement après l'addition de l'acide acétique, l'azotate basique se décompose; il semble, d'après cela, que la combinaison ne s'opère que peu à peu. En soumettant le mélange pendant quelque temps à la température de 100° dans un tube scellé, le sel se décompose à la manière des azotates de fer basiques, en produisant une dissolution limpide par transparence et trouble par réflexion.

Enfin, en ajoutant au sel précédent encore un équivalent d'acide azotique, il se forme une nouvelle cristallisation différente de la première, en ce que les cristaux sont grenus et beaucoup plus foncés. Ils ont donné à l'analyse les nombres suivants, qui ne permettent pas d'établir une formule rationnelle :

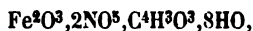
Fe ² O ³	— 32,47	— 32,51
C	— 29,23	— 20,31
H	— 4,26	— 4,30

En ajoutant un équivalent d'acide azotique au sel précédent, j'ai cherché à remplacer un équivalent d'acide acétique, afin d'obtenir le sel ayant pour composition :



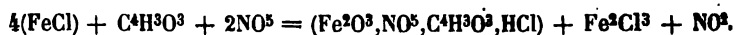
J'ai obtenu ce sel en faisant agir l'acide acétique sur l'azotate basique soluble Fe²O³,2NO⁵. La combinaison est bien plus prompte que pour l'azotate tribasique, et on obtient de petits prismes, dont un

grand nombre sont disposés en croix. Dans une première analyse, j'ai trouvé 25,30 d'oxyde de fer et 7,50 de carbone. Ces nombres conduisent à la composition suivante :



qui a besoin d'être établie par d'autres analyses.

Enfin le chlorure ferreux cristallisé, dissous dans l'acide acétique et oxydé par l'acide azotique, fournit des cristaux d'un rouge jaunâtre contenant 14,55 % de chlorure et 32,31 d'oxyde de fer. On voit par ces nombres qu'outre le sel composé il se forme du perchlorure de fer qui reste dans l'eau mère; car dans les cristaux obtenus il n'entre pour deux équivalents de fer qu'un équivalent de chlore. La réaction s'exprime par l'équation suivante :



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 25 NOVEMBRE 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Deherain fait la communication suivante :

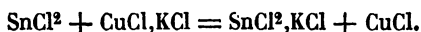
Les combinaisons formées par deux chlorures sont-elles des sels?
par **M. P. P. DEHERAIN.**

Bien qu'il existe de nombreuses analogies entre les oxysels et les combinaisons formées par deux chlorures, analogies qui résultent surtout de la composition, de la fixité plus grande des éléments binaires après leur union, de leur neutralisation même l'un par l'autre, les chimistes sont loin d'être d'accord sur la solution de cette question : les uns considèrent les combinaisons de deux chlorures comme des chlorures doubles, tandis que les autres les assimilent aux oxysels.

Il m'a semblé que le caractère le plus net d'un sel était la facilité qu'il a d'échanger un de ses éléments binaires pour un autre de même nature, dans certaines conditions déterminées par l'affinité et les propriétés physiques des corps réagissants; ce sont donc ces décompositions que je me suis efforcé d'obtenir.

Je citerai seulement ici celles qui sont les plus remarquables.

Le bichlorure d'étain décompose la combinaison de chlorure de cuivre et de potassium :



Cette décomposition est parfaitement nette, le composé de bichlorure d'étain et de potassium cristallise en octaèdres isolés, très-faciles à reconnaître.

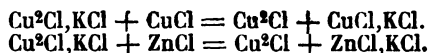
Le bichlorure de mercure déplace de sa combinaison le bichlorure d'étain. Si on ajoute un excès de bichlorure de mercure, on obtient un sel en longues aiguilles soudées, sel qui ressemble à de l'asbeste et que Bonsdorff, qui l'a découvert, désigne sous le nom de sel asbestiforme.



Ces décompositions sont dues à la plus grande énergie chimique des chlorures acides qui réagissent.

Comme exemples de décompositions dues aux propriétés physiques des corps réagissants, je citerai les faits suivants :

Le bichlorure de cuivre et le chlorure de zinc précipitent de sa combinaison avec le chlorure de potassium le protochlorure de cuivre :

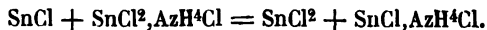


Comme on pourrait peut-être attribuer les précipitations précédentes à une modification survenue dans la solubilité du sel à décomposer, par suite de la présence d'un nouveau chlorure dans la dissolution, je rappellerai que les chlorures alcalins ne précipitent nullement le protochlorure de cuivre. Il y a plus, un excès de chlorure alcalin empêche une petite quantité de chlorure acide de déterminer cette précipitation, mais un excès de chlorure acide la produit. Il faut que le chlorure acide commence par saturer le chlorure alcalin avant d'attaquer le sel.

Les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium chassent le chlorure de plomb de sa combinaison avec le chlorure de mercure, et l'on obtient un précipité de chlorure de plomb parfaitement pur.

Je rappellerai seulement ici les précipitations, observées par tout le monde, du chlorure de platine mis en contact avec les chlorures renfermant du potassium et de l'ammonium.

La volatilité de certains chlorures détermine souvent leur déplacement par d'autres plus fixes.



Cette décomposition est très-facile à effectuer ; car $\text{SnCl}_2, \text{AzH}_4\text{Cl}$ est volatil. Si on le chauffe seul il se dépose sur les parois du tube en octaèdres, modifiés par les faces du cube ; le chauffe-t-on avec le protochlorure d'étain, il se dégage d'abondantes vapeurs, et le résidu fixe, repris par l'eau acidulée, laisse cristalliser la combinaison de protochlorure d'étain et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le bichlorure de mercure déplace dans le même sel le bichlorure d'étain; la réaction est très-facile à suivre, car la combinaison de chlorure de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque cristallise en longues aiguilles, tandis que celle de bichlorure d'étain et de chlorhydrate d'ammoniaque forme des octaèdres modifiés par les faces du cube, ainsi que nous l'avons dit.

Deux sels peuvent se décomposer quand l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un composé plus insoluble ou plus volatil que ceux qui ont été mélangés.

Outre les décompositions nombreuses que donne le bichlorure de platine uni au chlorure de sodium dans tous les sels renfermant du chlorure de potassium ou d'ammonium, on peut citer l'action de la combinaison de protochlorure d'antimoine et de chlorure de potassium sur le chlorure de mercure et de plomb. Les chlorures d'antimoine et de plomb se précipitent ensemble, et il ne reste plus de plomb dans la liqueur.

Si l'on chauffe un mélange de chlorures de mercure et de potassium avec le sel formé de chlorhydrate d'ammoniaque et de bichlorure de cuivre, on obtiendra dans la partie froide du tube des cristaux de chlorure de mercure et d'ammonium en longues aiguilles, et il restera dans le tube une masse rouge fondue qui, redissoute dans l'eau, reprendra la couleur verte et laissera déposer par la cristallisation CuCl , KCl .

On peut effectuer encore de nombreuses décompositions en mettant à profit la volatilité du sel SnCl^2 , AzH^4Cl ; mais les exemples précédents suffisent pour montrer que les combinaisons formées par deux chlorures, comme celles formées par deux oxydes, peuvent échanger un de leurs éléments binaires dans certaines circonstances déterminées.

Les objections que Berzelius avait faites à cette manière de voir reposent surtout sur l'impossibilité où l'on se trouve d'obtenir des combinaisons avec les chlorures métalloïdiques, et la possibilité au contraire de combiner le chlorure de magnésium avec les chlorures alcalins, bien que, suivant lui, il ne soit pas possible de considérer cette substance comme un chlorure acide. Le chlorure de magnésium se combine non-seulement avec les chlorures alcalins, mais aussi avec les chlorures acides, de telle sorte qu'il représente avec le chlorure de manganèse et plusieurs autres chlorures magnésiens la série des chlorures indifférents, comme parmi les oxydes, plusieurs de ceux que donnent les métaux magnésiens.

Quant aux chlorures métalloïdes, ils sont essentiellement des anhy-

drides et ne peuvent donner de sels, mais ils doivent donner des amides; or quand on fait agir du perchlorure de phosphore sur du chlorhydrate d'ammoniaque, il se dégage des quantités considérables d'acide chlorhydrique, et il reste dans le tube des produits chlorés, toujours mélangés malheureusement d'azoture de phosphore et que je n'ai pu, malgré mes efforts, obtenir à l'état de pureté, n'étant pas plus heureux dans cette recherche que Gerhardt, qui pensait toutefois qu'il se produisait dans cette réaction de la chlorophosphamide. Elle dériverait de ces deux chlorures par élimination d'acide chlorhydrique, comme les amides oxygénées des sels ammoniacaux prennent naissance par élimination d'eau.

Quoi qu'il en soit, l'existence très-probable de la chlorophosphamide et les réactions des chlorures acides ou alcalins sur les combinaisons de deux chlorures, ou l'action de ces combinaisons les unes sur les autres, me paraissent devoir faire ranger ces combinaisons parmi les sels et non parmi les sels doubles.

Si des recherches analogues sur les combinaisons de deux iodures, bromures, cyanures, fluorures établissent qu'ils sont également des sels, la classe de ces combinaisons sera débarrassée de tous les composés binaires. Elle se partagera en deux grands groupes, les sels proprement dits, renfermant les oxyels, sulfosels, chlorosels, etc., et le groupe des sels *hybrides* produits par l'action d'un chlorure acide sur une oxybase, d'un iodacide sur une fluobase, etc. C'est dans ce groupe que se rangeraient probablement les oxychlorures, dont la place n'est pas encore bien déterminée.

M. A. Riche fait la communication suivante :

Sur un hydrogène carboné, formé par la distillation de l'acide sébacique avec un excès de baryte, par M. ALF. RICHE.

Quand on chauffe l'acide sébacique avec un grand excès de baryte caustique, il se produit un liquide à peu près incolore; la réaction étant assez vive, on ajoute au mélange une petite quantité de sable desséché.

Si l'on redistille le produit obtenu, on reconnaît que la majeure partie du liquide bout de 125 à 130°, vers 127° environ.

Ce liquide est incolore; il possède une odeur un peu aromatique; il ne s'altère pas à la lumière; la chaleur le volatilise sans décomposition;

il brûle avec une flamme blanche bordée de bleu. Soumis à l'analyse, il a fourni les nombres suivants :

	1 ^{re} analyse.	2 ^e analyse.	3 ^e analyse.	Théorie avec C ¹⁶ H ¹⁸ .
Carbone	84,55	84,45	84,70	84,21
	<u>15,53</u>	<u>15,34</u>	<u>15,36</u>	15,79
	100,08	99,79	100,06	

La densité de vapeur trouvée a été de :

3,97	à	255°
3,96	à	251°
4,01	à	240°

La densité théorique du carbure C¹⁶H¹⁸ = 4 vol. est de 3,93.

Il est probable que ce carbure renferme de petites quantités du carbure C¹⁶H¹⁶; c'est ce qui abaisse la quantité d'hydrogène et accroit un peu la proportion de carbone.

On ne peut séparer à la distillation les petites quantités de ce carbure qui se trouvent dans le carbure C¹⁶H¹⁸, parce que leur point d'ébullition est sensiblement le même.

C ¹⁶ H ¹⁶	bout à	125°.
C ¹⁶ H ¹⁸	bout à	127°.

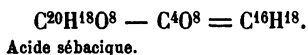
Ce fait s'explique au reste et doit même exister si l'on consulte les analogies :

En effet, l'amyle	bout à	33°,
L'hydrure	—	à 31°.

Le carbure C¹⁶H¹⁸ diffère du carbure C¹⁶H¹⁶ par toutes ses propriétés chimiques. En effet, le brome l'attaque difficilement et ne fournit pas le composé C¹⁶H¹⁶Br² donné par C¹⁶H¹⁶.

Le chlore l'épaissit considérablement; l'acide nitrique ne fournit pas de produits de substitution; si l'on fait bouillir longtemps le carbure C¹⁶H¹⁸ au contact de cet acide, il finit par se dissoudre, et la liqueur évaporée abandonne des cristaux d'acide oxalique.

La formation de ce composé s'explique très-aisément :



Cette réaction montre qu'on a eu raison de placer l'acide sébacique et l'acide subérique dans une même famille, comprenant en même temps que ceux-ci d'autres acides bibasiques que j'étudie en ce moment. En effet, l'acide subérique C¹⁶H¹⁴O⁸ m'a fourni le carbure C¹²H¹⁴, bouillant à 75°, et l'acide sébacique C²⁰H¹⁸O⁸ donne le carbure C¹⁶H¹⁸, bouillant à 127°.

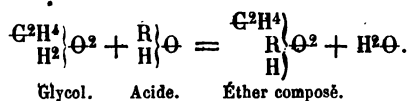
M. Lourenço fait la communication suivante :

Éthers composés du glycol, par M. LOURENÇO.

Les travaux de M. Wurtz sur les alcools diatomiques ont démontré à l'évidence que ces composés doivent être rapportés à deux molécules d'eau $\begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \text{O}^2$, dans lesquelles deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un hydrocarbure diatomique de la forme C^nH^{2n} , l'éthylène, le propylène, le butylène; tandis que l'un des deux autres atomes d'hydrogène ou tous les deux peuvent être remplacés par des radicaux d'alcools ou d'acides monoatomiques, ce qui donne naissance aux éthers composés du glycol.

Les méthodes par lesquelles on obtient ces combinaisons sont très-diverses et ne présentent pas les mêmes facilités; ainsi les éthers formés par les radicaux des alcools sont bien plus difficiles à préparer que les éthers à radicaux d'acides; en effet, les hydrocarbures C^nH^{2n} occupent dans la série électrochimique une place bien plus rapprochée du potassium que du sulfuryle, et leurs combinaisons, telles que le glycol, se comportent dans leurs fonctions chimiques plutôt comme des bases que comme des acides. Dès lors on comprend que leurs combinaisons avec des radicaux acides doivent être faciles, tandis que celles avec les radicaux alcooliques exigent souvent l'emploi de moyens détournés, à cause de la difficulté de leur formation. Les uns et les autres se font en général par double décomposition.

Éthers composés du glycol à un seul radical acide. — Ces combinaisons se forment avec facilité par l'action directe des acides sur le glycol. La réaction qui leur donne naissance peut être formulée ainsi, en représentant par R le radical acide.



Quelques éthers, dont je donne ici une courte description, ont été préparés par cette méthode, qui permet de les obtenir très-purs.

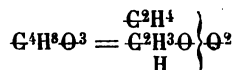
Glycol monoacétique. — On a chauffé pendant un jour vers 200° des quantités équivalentes de glycol et d'acide acétique pur dans un tube scellé à la lampe; au bout de ce temps on a ouvert le tube, et on a distillé le liquide en séparant les produits qui passent au-dessus de 180°. Presque tout le liquide a passé entre 180° et 184° et a donné à l'analyse les nombres suivants :

0^{gr},2208 de la substance ont donné 0,385 d'acide carbonique et 0,108 d'eau.

En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 45,97	C ⁴ — 46,15
H — 8,17	H ⁸ — 7,67
O — " "	O ³ — 46,16
	<hr/>
	99,98

Cette analyse conduit à la formule :



Des éthers du glycol connus jusqu'ici, le glycol monoacétique est le seul qui soit soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide, par suite d'une décomposition partielle; c'est la raison par laquelle, neutre au papier réactif sec, il donne une réaction acide lorsque ce papier est humide; son odeur rappelle celle de l'acide acétique, surtout à chaud. M. Atkinson l'a obtenu par un autre procédé. (Voir plus loin.)

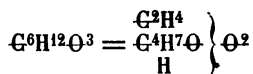
Glycol monobutyrique. — Préparé par la même méthode que le précédent, il bout vers 220°. Sa composition a été déterminée par l'analyse suivante, faite sur le liquide bouillant entre 215 et 225°.

0^{gr},262 de la substance ont donné 0,523 d'acide carbonique et 0^{gr},223 d'eau.

En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 54,44	C ⁶ — 54,54
H — 9,47	H ¹² — 9,09
O — " "	O ³ — 36,37
	<hr/>
	100,00

Cette analyse conduit à la formule :



Le glycol monobutyrique est un liquide incolore, huileux, laissant une tache assez persistante sur le papier, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle; il lui donne une réaction acide par suite d'une décomposition partielle. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther et exhale une odeur sensible d'acide butyrique.

Glycol monovalérique. — Obtenu de la même manière que le précé

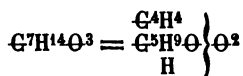
dent, il présente avec celui-ci une grande analogie de propriétés physiques, hormis l'odeur, qui rappelle celle de l'acide valérique d'une manière très-prononcée. Il est incolore, huileux, insoluble et plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions; il bout vers 240°. Sa composition a été déterminée par l'analyse suivante, faite avec le liquide bouillant entre 235 et 245°.

0^{gr},203 de la substance ont donné 0,427 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.

En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 57,37	C ⁷ — 57,53
H — 9,74	H ¹⁴ — 9,58
	O ³ — 32,89
	100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule :



L'acide benzoïque se comporte d'une manière différente avec le glycol, au moins dans les conditions dans lesquelles l'expérience a été faite. 8 grammes d'acide benzoïque fondu ont été introduits avec plus de deux fois le poids équivalent de glycol dans un tube scellé à lampe, et ce mélange a été chauffé pendant deux jours à plus de 200°, dans un bain d'huile. On a distillé le contenu pour séparer l'excès du glycol et on a dissous dans l'éther ordinaire le composé benzoïque, passant à la distillation au-dessus de 300°. L'évaporation spontanée de la dissolution étherée a donné les beaux cristaux prismatiques du glycol dibenzoïque déjà décrit par M. Wurtz.

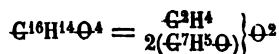
La composition de ces cristaux a été déterminée par l'analyse suivante

0^{gr},315 de la substance ont donné 0,819 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

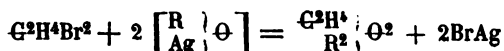
En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 70,94	C ¹⁶ — 71,11
H — 5,52	H ¹⁴ — 5,19
O — „	O ⁴ — 23,70
	100,00

Ce qui conduit à la formule :



Éthers à deux radicaux du même acide. — Les éthers de cette espèce ont été obtenus par M. Wurtz, par l'action du bromure d'éthylène sur les sels d'argent sec, en présence d'un excès de l'acide, réaction qui peut être formulée ainsi :



R représente le radical de l'acide.

La même réaction s'accomplit par l'action du bromure d'éthylène sur des sels de potasse dissous dans l'alcool étendu, mais, à la suite d'une saponification partielle, les produits formés se dédoublent. Dans le cas du glycol diacétique, par exemple, on obtient un mélange de ce corps avec le glycol monoacétique, ou de celui-ci avec le glycol, suivant la quantité d'eau contenue dans l'alcool et suivant la durée de l'opération.

Les éthers à deux radicaux acides peuvent être obtenus par l'action d'un grand excès d'acide sur le glycol ou sur l'éther à un seul radical du même acide. La réaction se fait plus difficilement : le glycol combiné avec un radical acide a beaucoup moins d'affinité pour le second.

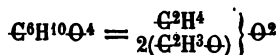
On a chauffé 20 grammes de glycol monoacétique avec plus de deux fois son poids équivalent d'acide acétique pur, pendant 24 heures, à 200°, dans un bain d'huile, dans un matras scellé à la lampe et le contenu distillé pour en séparer l'acide acétique libre. Le produit passant à 188° possède toutes les propriétés du glycol diacétique décrit par M. Wurtz. Il est peu soluble dans l'eau, tandis que le glycol monoacétique s'y dissout en toutes proportions. On a vérifié sa composition par l'analyse suivante :

0^g,323 de la substance ont donné 0,584 d'acide carbonique et 0,211 d'eau.

En centièmes :

Expériences.	Théorie.
C — 49,31	C ⁶ — 49,32
H — 7,26	H ¹⁰ — 6,85
	O ⁴ — 33,83

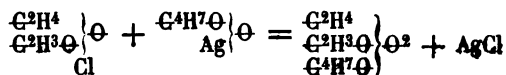
Ce résultat conduit à la formule :



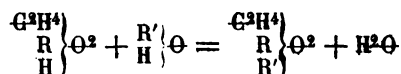
On conçoit, d'après ce qui précède, que l'on peut préparer les éthers du glycol à deux radicaux d'un seul et même acide en chauffant les produits de la réaction de M. Atkinson avec un excès de cet acide.

Éthers du glycol à deux radicaux acides différents, ou éthers mixtes. —

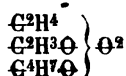
M. Simpson a obtenu le glycol acétobutyrique par la réaction du glycol acétochlorhydrique (chloracétine) sur le butyrate d'argent. Cette réaction peut être représentée ainsi :



La formation de ces composés mixtes se fait encore très-facilement par le procédé indiqué plus haut, c'est-à-dire en traitant par un acide un éther du glycol à un seul radical d'un autre acide; ainsi, si l'on représente par R et R' les radicaux d'acides, on a :



Glycol acétobutyrique. — Des quantités équivalentes du glycol monoacétique et d'acide butyrique ayant été chauffées pendant 24 heures dans les conditions des expériences précédentes, on a séparé par la rectification le produit passant entre 210 et 215°. L'analyse de ce liquide s'accorde avec la formule :



0^{gr},2485 de la substance ont donné 0,500 d'acide carbonique et 0,185 d'eau.

En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 54,76	C ⁸ — 55,15
H — 8,28	H ¹⁴ — 8,05
	O ⁴ — 36,80
	<hr style="width: 50px; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100,00

C'est l'éther décrit par M. Simpson.

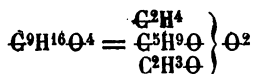
Glycol acétovalérique. — Dans des conditions analogues, le glycol monoacétique et l'acide valérique donnent un éther composé bouillant vers 230°, incolore, huileux et exhalant une odeur d'acide valérique. Ce composé est plus dense que l'eau. Il possède à peu près les propriétés extérieures des précédents. Sa composition a été déterminée par l'analyse suivante :

0^{gr},157 de la substance bouillant entre 126 et 135°, ont donné 0,329 d'acide carbonique 0,125 d'eau.

Centèmes :

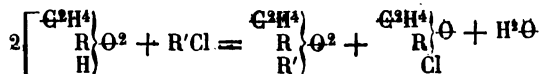
Expérience.	Théorie.
C — 57,15	C ⁹ — 57,44
H — 8,85	H ¹⁶ — 8,51
	O ⁴ — 34,05
	<hr/>
	100,00

Cette analyse conduit à la formule :



L'action directe des acides sur le glycol ou sur les éthers du glycol à un seul radical acide, est évidemment le procédé le plus facile pour la préparation de ces différentes espèces d'éthers composés. Je citerai cependant une nouvelle réaction dans laquelle ces éthers prennent naissance, quoiqu'elle ne puisse pas être préférée à la précédente comme moyen de préparation.

Les éthers à un seul radical acide, traités par un chlorure du même radical ou d'un radical différent, donnent naissance à un éther à deux radicaux et à une chlorhydrine. La réaction peut être exprimée de la manière suivante, en appelant R et R' les deux radicaux.



Je citerai comme exemples les deux expériences suivantes, faites, la première avec le glycol monoacétique et le chlorure d'acétyle, et la seconde avec le même éther du glycol et le chlorure de butyryle.

1^{re} expérience. 10 grammes de glycol monoacétique ont été mis en contact avec un poids équivalent de chlorure d'acétyle; le liquide s'est échauffé considérablement et la réaction a commencé à la température ordinaire. Le tube, refroidi et fermé à la lampe, a été chauffé pendant une journée au bain-marie. L'ouverture du tube n'a donné lieu à aucun dégagement de gaz, et le liquide distillé s'est séparé en deux couches. L'on a constaté que la supérieure était formée d'eau. L'inférieure, peu soluble dans l'eau, ayant été rapidement lavée avec ce liquide froid, pour en séparer le glycol monoacétique non attaqué, et desséchée sur du chlorure de calcium, a été soumise à une distillation fractionnée. Le liquide s'est séparé en deux portions principales, l'une bouillant entre 145 et 150°, et l'autre entre 180 et 188°.

La substance bouillant entre 145 et 150° est un chlorure limpide

plus lourd que l'eau et ayant les propriétés du glycol acéto-chlorhydrique $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix} \right\} \text{Cl}$ découvert par M. Simpson et dont la composition a

été déterminée par les analyses suivantes :

1° 0^{gr},224 de la substance ont donné 0,320 d'acide carbonique et 0,132 d'eau ;

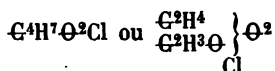
2° 0^{gr},234 ont donné 0,335 d'acide carbonique et 0,132 d'eau ;

3° 0^{gr},303 ont donné 0,3355 de chlorure d'argent.

En centièmes :

Expérience.			Théorie.
	I.	II.	III.
C —	38,96	39,04	»
H —	6,55	6,22	»
Cl —	»	»	27,39
O —	»	»	»
			C ⁴ — 39,15
			H ⁷ — 25,71
			Cl — 8,98
			O ² — 26,16
			100,00

Les analyses conduisent à la formule :



Ce composé est la chloracétine du glycol de M. Simpson.

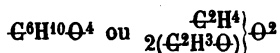
Le liquide bouillant entre 180 et 188° est le glycol diacétique de M. Wurtz. Sa composition a été démontrée par l'analyse suivante :

0^{gr},247 de la substance ont donné 0,449 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 49,58	C ⁶ — 49,32
H — 7,15	H ¹⁰ — 7,15
O — »	O ⁴ — 43,53
	100,00

Ces nombres conduisent à la formule :



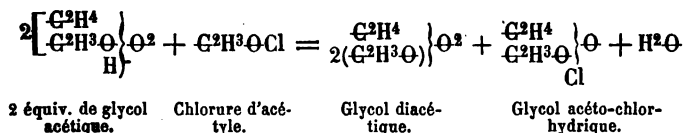
La détermination de l'acide acétique a confirmé le résultat de l'analyse précédente.

1^{gr},251 de la substance analysée ont été introduits dans un tube avec un excès d'hydrate de baryte ; le tube, fermé à la lampe, a été chauffé

dans un bain d'huile pendant deux jours; au bout de ce temps on a ouvert le tube et on a dirigé dans le liquide un courant d'acide carbonique; on l'a chauffé pour en chasser l'excès de cet acide, et on a précipité, par l'acide sulfurique étendu, le liquide filtré et réuni aux eaux de lavage. On a recueilli ainsi 2^{gr},101 de sulfate de baryte. Cette quantité correspond à 2,09, équivalent d'acide acétique, pour un équivalent de la substance analysée.

Ayant employé équivalents égaux de glycol monoacétique et de chlorure d'acétyle, il s'est formé, par la décomposition d'une partie de ce dernier par l'eau formée, une petite quantité d'acide libre, dont on a constaté la présence ainsi que celle d'un petit excès de chlorure d'acétyle.

Il résulte de cette recherche que la réaction du chlorure d'acétyle sur le glycol monoacétique doit être représentée par l'équation suivante :



2^o *expérience*. Une deuxième expérience entreprise dans la même direction a donné le résultat que l'on pouvait attendre d'après ce qui précède. Des quantités équivalentes de glycol monoacétique et de chlorure de butyryle ayant été mises en contact, une élévation immédiate de la température a annoncé la réaction. On a conduit l'opération exactement de la même manière que dans le cas précédent, et on a constaté la formation d'eau et de deux liquides, l'un bouillant vers 145° et l'autre vers 112°.

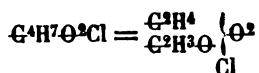
L'analyse du premier, qui est une substance chlorée, a donné les résultats suivants :

0^{gr},3415 de la matière ont donné 0,486 d'acide carbonique, et 0,197 d'eau.

En centièmes :

Expérience.	Théorie.
C — 38,81	C ⁴ — 39,18
H — 6,41	H ⁷ — 5,71
Cl — »	Cl — 28,98
O — »	O ² — 26,13
	100,00

Cette analyse conduit à la formule

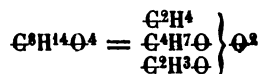


du glycol acétchlorhydrique ou chloracétine de M. Simpson.

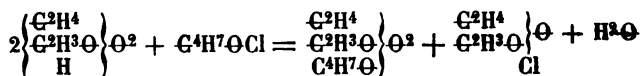
L'analyse du deuxième liquide neutre et peu soluble dans l'eau, et possédant toutes les propriétés du glycol acétobutyrique décrit plus haut, a donné les nombres suivants :

Expérience.	Théorie.
C — 55,49	C ² — 55,12
H — 8,52	H ¹⁴ — 8,05
O — „	O ⁴ — 36,83
	100,00

La formule qui se déduit de cette analyse est la suivante :



La réaction est représentée par l'équation :



Les différentes espèces d'éthers dont il a été question se comportent avec l'eau comme les éthers composés analogues de l'alcool éthylique et ceux de la glycérine. Ils se dédoublent en acides et en glycols ou en composés intermédiaires. Pendant que je m'occupais de ces expériences sur la saponification des éthers de glycol par l'eau, M. Debus a annoncé le même fait (1). Je peux donc, sans entrer dans les détails de mes recherches, me borner à indiquer les deux analyses suivantes faites avec des produits de la saponification du glycol diacétique pris dans deux phases différentes de l'opération et bouillant au-dessus de 180°.

1° 0^{gr},384 de la matière ont donné 0,655 d'acide carbonique et 0,2665 d'eau.

2° 0^{gr},293 de la matière ont donné 0,445 d'acide carbonique et 0,229 d'eau.

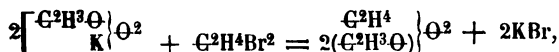
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* [Nouv. sér.], t. xxxiv, p. 318.

En centièmes :

Expériences.			Théorie.		
	I	II	Glycol.	Gl. monoacét.	Gl. diacét.
C	46,51	44,42	C ² 38,71	C ⁴ 46,15	C ⁶ 49,32
H	7,49	8,68	H ⁶ 9,68	H ⁸ 7,69	H ¹⁰ 7,15
O	»	»	O ² 51,61	O ⁴ 46,16	O ⁴ 43,53
			100,00	100,00	100,00

La décomposition partielle des éthers par l'eau se fait même à la température ordinaire; ces composés neutres donnent une réaction acide par l'addition d'eau, mais la saponification complète est difficile, et cette réaction ne peut pas être mise à profit pour la préparation du glycol. C'est pour cette raison que M. Wurtz saponifie les glycols acétiques par la baryte. (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LV, p. 408, avril 1859.)

Le fait que je viens de mentionner explique la formation du glycol monoacétique plus ou moins pur dans l'action du bromure d'éthylène sur l'acétate de potasse en dissolution dans l'alcool à 80° (méthode de M. Atkinson). Le diacétate, formé suivant l'équation



se décompose partiellement par l'action d'eau, et donne des produits d'une composition variable suivant la quantité d'eau et suivant la durée de l'opération. Les analyses suivantes, faites avec des produits de diverses opérations, viennent à l'appui de l'opinion que je viens d'énoncer:

1^o 0^{gr},318 de matière ont donné 0,545 d'acide carbonique et 0,214 d'eau.

2^o 0^{gr},2585 ont donné 0,447 d'acide carbonique et 0,163 d'eau.

3^o 0^{gr},220 d'un produit bouillant entre 186 et 192° ont donné 0,368 d'acide carbonique et 0,154 d'eau.

En centièmes :

Expérience.				Théorie.		
	I	II	III	Glycol.	Gl. monoacét.	Gl. diacét.
C	45,57	46,73	47,16	38,71	46,15	49,32
H	7,78	7,63	7,01	9,68	7,69	7,15
O	»	»	»	51,61	46,16	43,53
				100,00	100,00	100,00

Les sels que forment d'autres acides gras avec la potasse sont plus

difficilement décomposés par le bromure d'éthylène, à cause de leur peu de solubilité dans l'alcool étendu; le résultat final est du reste analogue au précédent. Je présenterai à l'appui de cette assertion quelques analyses faites avec le produit obtenu par l'action du bromure d'éthylène sur le butyrate de potasse dans les conditions de la méthode de M. Atkinson.

1° 0^{gr},293 d'un produit bouillant entre 195 et 110° ont donné 0,5375 d'acide carbonique et 0,237 d'eau.

2° 0^{gr},203 d'un produit bouillant entre 210 et 220° ont donné 0,401 d'acide carbonique et 0,172 d'eau.

3° 0^{gr},193 d'un liquide bouillant entre 225 et 240° ont donné 0,429 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

4° 0^{gr},258 d'un liquide bouillant entre les mêmes limites ont donné 0,5605 d'acide carbonique et 0,2215 d'eau.

En centièmes :

Expérience.				Théorie.		
	I	II	III	IV	Gl. monobut.	Gl. dibut.
C	— 50,02	53,87	58,79	59,15	— C ⁶ 54,54	59,41
H	— 8,99	9,41	9,64	9,53	H ¹² 9,09	8,91
O	— ”	”	”	”	O ³ 36,37	31,68
					100,00	100,00

Les recherches précédentes ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Cloéz fait la communication suivante :

Nouveaux composés benzoïques, par M. S. CLOEZ.

I. *Cyanphénine*. Ce produit isomère du benzonitrile ou cyanure de phényle s'obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur le cyanate de potasse parfaitement sec. On prend 20 grammes du sel alcalin préalablement fondu et réduit en poudre fine, on les place dans un matras d'essayeur à long col, et on verse par-dessus 30 grammes du liquide chloré. La réaction n'a pas lieu à froid; pour la produire et la compléter il est nécessaire de chauffer pendant un assez long temps à

une température voisine du point de fusion du cyanate. Il se forme du chlorure de potassium, qui reste mélangé à la cyaphénine; il se dégage de l'acide carbonique et il distille une petite quantité d'un liquide huileux, insoluble dans l'eau, bouillant vers 190°, ayant la composition du benzonitrile et présentant d'ailleurs tous les caractères de cette substance.

On peut séparer la cyaphénine du chlorure de potassium par l'action de la chaleur, la nouvelle matière étant volatile sans altération; on peut également enlever le sel alcalin par un traitement à l'eau bouillante, recueillir le résidu insoluble sur un filtre, le laver avec soin, le sécher et le purifier finalement par distillation dans une petite cornue non tubulée.

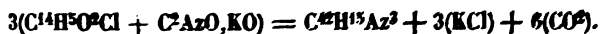
La cyaphénine a exactement la même composition centésimale que le benzonitrile. Les diverses analyses faites sur des produits obtenus dans des opérations différentes ont constamment fourni des résultats concordants.

Voici quelques-uns des nombres trouvés, en regard de ceux que donne le calcul pour la formule $C^{14}H^{15}Az$, ou l'un de ses multiples :

	Composition calculée.	Composition trouvée.		
		I.—II.	III.	IV.
Carbone	81,554	80,97	81,86	80,947
Hydrogène	4,854	5,31	5,01	4,999
Azote	13,592	13,04	"	"
	100,000	99,32		

La cyaphénine correspond par sa composition à la *cyanéthine* obtenue par MM. Frankland et Kolbe en traitant le cyanure d'éthyle par le potassium : de même que celle-ci est représentée par la formule $C^{14}H^{15}Az^3 = 3(C^6H^5Az)$, de même la cyaphénine doit avoir pour formule $C^{28}H^{15}Az^3 = 3(C^{14}H^5Az)$.

La production de la cyaphénine au moyen du cyanate de potasse et du chlorure de benzoyle est très-facile à comprendre; elle a lieu d'après l'équation suivante :



La cyaphénine est une substance neutre, solide, très-dure, à cassure cristalline; elle fond à 224° et distille sans altération à une température supérieure à 350°; elle est complètement soluble dans l'eau et fort peu soluble, même à chaud, dans l'alcool absolu et dans l'éther rectifié; la solution alcoolique, saturée à la température de l'ébulli-

tion, abandonne par le refroidissement quelques petites aiguilles courbes et comme ramifiées.

La potasse décompose à chaud la cyaphénine, en produisant un dégagement abondant d'ammoniaque; l'acide sulfurique la dissout même à froid, en donnant un acide copulé, qui forme un sel soluble avec la baryte; l'acide chlorhydrique concentré ne la dissout pas, même à l'ébullition; l'acide nitrique ordinaire n'exerce non plus aucune action.

L'acide nitrique fumant dissout la cyaphénine sans dégagement de vapeurs rutilantes; lorsque l'excès d'acide a été chassé par évaporation, la dissolution se prend en un magma formé d'aiguilles cristallines très-petites; l'addition de l'eau à la dissolution acide produit le même effet que l'évaporation; il se forme dans ces conditions un produit nitré et non pas du nitrate de cyaphénine. Voici les résultats de l'analyse de la matière bien lavée et séchée à 110° :

	$C^{42}H^{12}(AzO^4)^3 Az^3$.	Composition trouvée.
Carbone	56,756	56,13
Hydrogène	2,703	3,27
Azote	18,918	17,79
Oxygène	21,623	»
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,000	

L'action de l'acide azotique fumant est accompagnée d'une élévation notable de la température : en traitant 0^{gr},383 de la matière solide par 6 grammes d'acide monohydraté, on a constaté qu'un thermomètre placé dans le mélange montait de 15 à 36°; le poids de la matière précipitée par l'eau, lavée et séchée à 110°, a été trouvé égal à 0^{gr},517, c'est-à-dire un peu moindre que celui donné par la théorie.

La série des composés analogues à la cyanéthine et à la cyaphénine se complétera sans doute par la suite. J'ai pu constater déjà que le chlorure d'acétyle, en réagissant sur le cyanate de potasse, produit de l'acide carbonique, tout comme le chlorure de benzoyle; il se forme également une matière solide cristallisable, que je n'ai pas obtenue assez pure ni en assez grande quantité pour établir sa composition d'une manière certaine; je présume que c'est de la *cyanéthine*, mais je n'oserais l'affirmer.

Je pensais pouvoir rattacher à la même série la matière solide azotée résultant de la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique; je me suis assuré que la substance connue sous le nom d'acide azulmique n'est pas une espèce définie ayant toujours la même composition, mais j'ai essayé en vain jusqu'ici d'isoler la *cyanhydrine*

$C^6H^3Az^3 = 3(C^2HAz)$ que je suppose exister dans cette matière.

Au lieu d'employer les chlorures d'acides et le cyanate de potasse pour la production des nitriles et de leurs isomères, on conçoit qu'il y aurait possibilité d'arriver au même résultat par l'action du chlorure ou du bromure de cyanogène sur les formiate, acétate, benzoate alcalins : il se formerait encore un halosel, chlorure ou bromure alcalin, il se dégagerait de l'acide carbonique et l'on aurait le plus souvent le nitrile correspondant à l'acide du sel; c'est ainsi que le benzoate de potasse bien desséché, soumis à l'action d'un courant de chlorure de cyanogène gazeux, à une température de 160° , laisse dégager une grande quantité de benzonitrile, dont on constate facilement la nature par l'analyse, et surtout par quelques caractères spécifiques d'une constatation commode et qui ne laissent aucune espèce d'incertitude.

II. *Sulfhydrate de benzoyle*, ou *acide thiobenzoïque*. Ce composé correspond au sulfhydrate d'acétyle ou acide thiacétique obtenu dans ces derniers temps par M. Kekulé, par l'action du persulfure de phosphore sur l'acide acétique.

Le sulfhydrate de benzoyle est un corps solide cristallisable, que l'on obtient facilement en versant le chlorure de benzoyle dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium, jusqu'à ce que la liqueur ne colore plus le papier de plomb en noir; la réaction est très-vive; il se fait du chlorure de potassium peu soluble et il reste en dissolution une espèce de sulfosel, dans lequel le sulfure de benzoyle joue le rôle d'acide par rapport au sulfure de potassium, qui est la sulfobase.

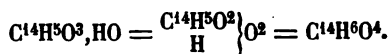
La réaction n'est cependant pas aussi simple que la théorie l'indique; il se forme en effet toujours de l'éther sulfhydrique, de l'éther benzoïque et d'autres matières dont la nature n'a pas encore été bien déterminée.

Pour isoler le sulfhydrate de benzoyle on chauffe le liquide dans une cornue au bain-marie, de manière à en extraire presque tout l'alcool; le résidu dissous dans l'eau doit être traité par l'acide chlorhydrique étendu : il se sépare alors un liquide oléagineux doué d'une odeur de mercaptan, et tenant en dissolution l'acide thiobenzoïque; par un repos dans un lieu frais, cet acide se dépose sous forme de cristaux volumineux, incolores, que l'on purifie par voie de dissolution dans le sulfure de carbone.

L'acide thiobenzoïque a pour formule :



Il correspond à l'acide benzoïque :



La composition des nouveaux corps a été établie d'après les données analytiques suivantes :

	Composition calculée.	Composition trouvée.	
Carbone	60,869	59,91	60,35
Hydrogène	4,347	4,20	4,06
Soufre	23,189	22,352	"
Oxygène	11,595	"	"
	100,000		

L'acide thiobenzoïque se sépare de sa dissolution dans le sulfure de carbone, sous la forme de tables rhomboïdales peu volumineuses; à l'état de pureté cet acide est inodore et insipide; il fond vers 120°; à une température plus élevée, entre 160 et 180°, il se colore en rose et subit un commencement de décomposition, en laissant dégager un peu d'acide sulfhydrique; à 300° l'altération est plus profonde, il se condense un liquide huileux, solidifiable, dans le col de la cornue, et il reste comme résidu une matière molle, transparente, à peine colorée.

L'acide thiobenzoïque est complètement insoluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool et l'éther; ses meilleurs dissolvants sont les liquides sulfurés, tels que le mercaptan, l'éther sulfhydrique et le sulfure de carbone.

Les dissolutions alcooliques de potasse, de soude, d'ammoniaque dissolvent cet acide sans l'altérer; il forme avec ces bases des combinaisons cristallisables parfaitement définies; en le séparant de nouveau de ces composés par l'acide chlorhydrique, on constate qu'il n'a subi aucune altération.

Les thiobenzoates alcalins à l'état de dissolution précipitent les sels de sesquioxyde de fer; comme les benzoates, ils donnent avec les sels de plomb un précipité blanc très-stable.

L'éther thiobenzoïque paraît exister dans le liquide huileux qui laisse déposer l'acide par le repos, après le traitement par l'acide chlorhydrique. Les essais tentés dans le but d'isoler cet éther des produits qui l'accompagnent ont donné jusqu'ici des résultats peu satisfaisants, dont on ne peut tirer avec certitude aucune conclusion positive.

M. Bouis fait la communication suivante :

Observations pratiques sur les dosages d'azote, par M. JULES BOUIS.

Tous les chimistes reconnaissent aujourd'hui les avantages du procédé de dosage de l'azote de MM. Will et Varrentrapp, perfectionné par M. Péligot. On sait que dans cette méthode on ajoute au fond du tube de l'acide oxalique qui, par sa décomposition à la fin de l'opération, donne de l'hydrogène, qui chasse les vapeurs ammoniacales restées dans le tube.

L'emploi de l'acide oxalique est excellent et a contribué en grande partie à faire adopter ce mode d'analyse; mais il peut présenter dans la pratique quelques inconvénients que je me suis attaché à faire disparaître. L'acide oxalique du commerce renferme toujours de l'ammoniaque provenant soit de l'air, soit de l'eau qui a servi à le purifier, et de là une cause d'erreur. Dans les laboratoires de recherches, il est vrai, on peut se procurer de l'acide pur, mais il est difficile de le conserver longtemps dans cet état. On peut aussi faire un essai à blanc de l'acide oxalique et en tenir compte dans les calculs. Outre l'inconvénient de peser chaque fois l'acide, il y a celui de voir changer la quantité d'ammoniaque, si le flacon est ouvert trop souvent dans le laboratoire.

D'un autre côté, l'acide oxalique cristallisé renferme 3 équivalents d'eau, c'est-à-dire de près 43 %, et lorsque l'on chauffe le mélange d'acide et de chaux sodée l'eau se dégage, et il arrive très-souvent aux personnes peu exercées de casser le tube et de perdre l'analyse.

Ces inconvénients sont facilement écartés en substituant à l'acide oxalique l'oxalate de chaux. Ce sel est obtenu par double décomposition ou par l'action de l'acide oxalique sur un lait de chaux; on fait bouillir l'oxalate avec un excès de chaux, on dessèche rapidement à 110°, et l'on obtient une matière alcaline propre à être introduite dans le tube sans la mélanger à la chaux sodée. Le dégagement de gaz est plus régulier.

Les proportions de chaux et de soude constituant la chaux sodée ne doivent pas être modifiées au gré de chaque opérateur, sans un sérieux examen. J'ai fait en effet des déterminations d'azote d'un grand nombre de substances différentes, telles que le sang, le gluten, etc., en employant la chaux sodée formée de 1 partie de soude et de 3 parties de chaux; les mêmes essais répétés avec des mélanges contenant

moins de soude ont fourni moins d'azote, et les erreurs ont été d'autant plus fortes que les matières azotées contenaient plus d'azote. Or la plupart d'entre elles donnant naissance à des cyanures, j'ai été conduit à faire l'examen de cette classe de corps, et je me suis assuré que les cyanures hydratés ou anhydres, convenablement broyés avec la chaux sodée ordinaire (1 soude et 3 chaux), donnent exactement tout leur azote. Si la proportion de soude diminue, le rendement en azote suit la même marche, à moins que le mélange de chaux sodée et de cyanure n'occupe une longue colonne.

Certains chimistes ayant supposé que dans le cas des cyanures anhydres principalement, on ne pouvait pas obtenir la totalité de l'azote sans faire arriver un courant de vapeur d'eau, j'ai constaté qu'il n'en était rien; car un mélange de prussiate de potasse rouge et d'une substance fournissant de l'eau, comme l'acide tartrique ou le sucre, ne fournit que le quart ou le cinquième de son azote avec de la chaux sodée avec excès de chaux, tandis que le même prussiate broyé simplement avec la chaux sodée ordinaire donne le nombre théorique. Il faut donc que l'eau de la soude intervienne dans la réaction pour former l'ammoniaque.

Une autre question m'a encore préoccupé.

Il s'agissait de savoir si l'ammoniaque formée en passant sur la chaux sodée fortement chauffée ne serait pas décomposée en partie. Les expériences de M. Bonet y Bonfill devaient me faire supposer qu'il en serait ainsi. Des dosages faits sur la même matière dans des tubes de longueur différente et remplis de chaux sodée, ou même de chaux m'ayant fourni identiquement les mêmes résultats, j'en ai conclu que la décomposition, si elle avait lieu, était insignifiante.

J'ai voulu aller plus loin et étudier l'action de la chaux sur l'ammoniaque à une température élevée. Des sels ammoniacaux placés au fond de longs tubes remplis de chaux vive portée au rouge, ont laissé dégager l'ammoniaque, qui a été recueillie dans de l'acide sulfurique titré, et l'on a obtenu les nombres théoriques.

On a ensuite fait passer un courant d'ammoniaque à travers un tube de 80 centimètres de longueur rempli de chaux et porté au rouge vif; l'ammoniaque est passée sans décomposition et a pu être recueillie à l'autre extrémité du tube, dans de l'acide titré. Il ne s'est produit que quelques bulles de gaz hydrogène et azote provenant certainement de la température élevée du tube.

En remplaçant la chaux par la pierre ponce ou la porcelaine, le gaz ammoniac est décomposé avec la plus grande facilité.

En présence de ces faits, j'ai supposé que la chaux ou des matières analogues pourraient favoriser la reconstitution de l'ammoniaque au moyen de ses éléments.

M. Blondeau met sous les yeux de la Société un échantillon de l'eau minérale iodée et de la roche de Saxon, et présente à ce sujet la note suivante, au nom de M. Ossian Henry père :

Note sur l'eau minérale et la roche iodobromées de Saxon, canton de Valais (Suisse), par M. OSSIAN HENRY père.

Il existe entre Sion et Martigny, dans le canton du Valais (Suisse), une source d'eau minérale aussi remarquable par sa composition chimique (iodo-bromurée calcaire et magnésienne) que par les vertus médicales non équivoques qu'elle possède.

L'eau de Saxon contient, outre les bromures et iodures de calcium et de magnésium, des bicarbonates terreux, quelques sulfates et un principe arsénical, qui concourent encore à certaines propriétés actives et salutaires dont elle est douée.

Cette eau a été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, parmi lesquels figure surtout l'auteur de cette note, qui a analysé l'eau de Saxon sur place. La présence de l'iode et du brome y a été démontrée dans des proportions élevées relativement à une eau minérale naturelle. Ainsi on a signalé 0^m,14, — 0,11 — 0,09 — 0,065 d'iode par litre d'eau, puis 0,04 de brome.

L'existence de l'iode à l'état d'iodure est rendue manifeste à l'aide des réactifs connus, eau d'amidon et eau chlorée, ajoutés avec précaution dans l'eau au sortir de la source.

Quelquefois cette réaction caractéristique ne se manifeste pas immédiatement s'il se trouve (comme on l'a remarqué) un peu de sulfure accidentel.

Lorsque cette eau renferme assez d'acide carbonique libre pour mettre en liberté une petite quantité de l'iode des iodures calcique et magnésique, elle prend une teinte légèrement jaunâtre, et la présence de cet iode s'y fait voir non-seulement lorsqu'on ajoute l'eau amylacée, mais aussi à l'odorat.

C'est là le cas de l'eau transportée en bouteilles.

La roche dolomitique iodo-bromurée existe dans l'établissement même, à peu de distance de la source. Cette roche, très-curieuse par

sa composition, renferme parmi ses corps constituants des iodures et bromures en proportion notable, et de même nature que ceux qui minéralisent l'eau de Saxon. Elle constitue un banc d'une étendue d'au moins 2 kilomètres (pour ce qu'on en connaît), et il est plus que probable que c'est par le lessivage naturel et souterrain de cette roche que se minéralise l'eau de Saxon.

Les échantillons de la roche récemment expédiés ont démontré, par le simple lavage à l'eau froide, la présence de l'iode libre, qui se dégage et se fait sentir à la température ordinaire.

Des échantillons conservés depuis deux ans dans le laboratoire de l'Académie de médecine offrent encore ce caractère de l'odeur d'iode.

Le liquide qui a lessivé la roche est bien chargé des iodures et bromures, mais il ne renferme ni les bicarbonates calcaire et magnésien ni les éléments qui se retrouvent dans l'eau minérale naturelle.

La roche iodo-bromée de Saxon est très-certainement un produit géologique des plus curieux et jusqu'à présent unique.

L'abondance des matières nous oblige de différer la publication des résultats communiqués par M. Ad. Wurtz au sujet des bases oxygénées dérivées de l'oxyde d'éthylène, ainsi qu'une note de M. Faget, sur le quinomètre de MM. Glénard et Guillermond.

BULLETIN
 DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1869.

Présidence de M. Pasteur.

M. Wurtz fait la communication suivante :

Recherches sur l'oxyde d'éthylène, par M. AD. WURTZ.

I. *Alcools polyéthyléniques.* — Ces recherches forment la suite de celles qui ont été communiquées à la Société dans sa séance du 19 août dernier (1). Après avoir indiqué les faits relatifs à la syathèse du glycol avec l'oxyde d'éthylène et l'eau, j'ai mentionné la formation du composé $C^4H^{10}O^3$, qui se forme en petite quantité dans la même réaction. Ce composé, nommé éther intermédiaire du glycol par M. Lourenço, qui l'a découvert, prend naissance, dans la circonstance qui nous occupe, par l'addition de 1 atome d'eau à 2 atomes d'oxyde d'éthylène.

Il se forme facilement, et l'on peut l'obtenir en abondance lorsque l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie un mélange d'oxyde d'éthylène et de glycol. En soumettant le produit à la distillation fractionnée, on en retire un liquide dense, visqueux, bouillant vers 250°. L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants :

0^{gr},251 de matière ont donné 0,213 d'eau et 0,415 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	— 45,0	C^4 — 45,2
Hydrogène	— 9,4	H^{10} — 9,4
Oxygène	— " "	O^3 — 45,4
		100,0

Ces nombres conduisent à la formule $C^4H^{10}O^3 = \left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^3$

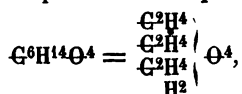
(1) Voir page 79 du *Bulletin*.

Je nomme cette substance *alcool diéthylénique*.

Lorsque ce liquide bouillant vers 250° a passé, le thermomètre s'élève jusqu'à 300° et au delà. Par des distillations bien conduites on peut séparer des produits qui passent entre 260° et 300° un liquide bouillant vers 290°, très-épais, parfaitement incolore, nullement sucré, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps, que je nomme *alcool triéthylénique*, résulte de la combinaison de 2 atomes d'oxyde d'éthylène avec 1 atome de glycol.



Sa composition s'exprime en effet par la formule



qui se déduit de l'analyse suivante :

0^{gr},382 de matière ont donné 0,320 d'eau et 0,675 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	— 48,2	C^6 — 48,0
Hydrogène	— 9,3	H^{14} — 9,3
Oxygène	— " "	O^4 — 42,7
		100,0

L'alcool triéthylénique se forme aussi par l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'alcool diéthylénique. On enferme les deux corps dans un matras de verre très-fort, et on les chauffe ensemble pendant 15 jours au bain-marie.

On distille ensuite le liquide et on recueille ce qui passe vers 290°.

0^{gr},427 de matière ont fourni 0,363 d'eau et 0,747 d'acide carbonique.

En centièmes :

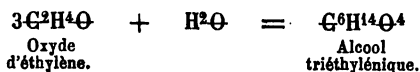
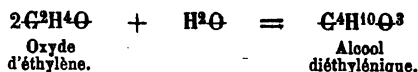
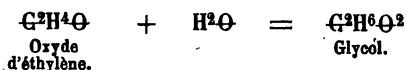
Carbone	— 47,7
Hydrogène	— 9,4

Ces nombres s'accordent avec la formule $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^4$.

Enfin le corps $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^4$ se forme en petite quantité dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau. Il renferme en effet les éléments de 3 atomes d'oxyde d'éthylène et de 1 atome d'eau.

On le voit, un, deux, trois atomes d'oxyde d'éthylène peuvent se combiner à un atome d'eau pour former des composés de plus en plus compliqués, mais pourtant très-simples dans leur mode de formation et dans leur constitution.

Leur mode de formation est exprimé par les équations suivantes :

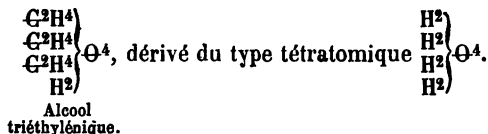
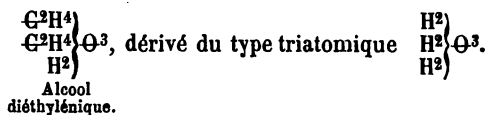


Leur constitution est celle d'alcools polyatomiques appartenant à des types de plus en plus compliqués, et cette complication résulte des *condensations successives* que subit la molécule d'oxyde d'éthylène au moment de sa combinaison avec l'eau.

L'alcool diéthylénique appartient au type triatomique $\begin{array}{c} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{array} \text{O}^3$.

L'alcool triéthylénique offre le premier exemple d'un corps organique bien défini, appartenant au type tétratomique $\begin{array}{c} \text{H}^4 \\ \text{H}^4 \end{array} \text{O}^4$.

Les formules suivantes expriment ces relations :



Je nomme ces corps alcool diéthylénique et alcool triéthylénique, par la raison qu'ils jouent le rôle d'alcools. J'ai déjà obtenu les éthers composés de ces alcools, et voici dans quelles circonstances. Lorsque l'oxyde d'éthylène est mis en contact avec l'acide acétique, il se forme, comme je l'ai indiqué, du glycol diacétique (1), et lorsqu'on opère sur des quantités un peu notables, des acétates diéthylénique et triéthylénique. Ces acétates possèdent un point d'ébullition extrêmement élevé, mais passent sans altération. Par la saponification ils donnent un acétate et des alcools diéthylénique et triéthylénique.

En exécutant sur une grande échelle les synthèses de ces acétates

(1) *Bulletin*, page 80.

polyéthyléniques, j'ai même obtenu une certaine quantité d'un liquide bouillant au-dessus de 300°, et que j'ai été obligé de distiller dans le vide. C'est l'acétate de l'alcool tétréthylénique. Je donnerai prochainement les analyses de tous ces produits, et je suis occupé dans ce moment de l'étude des produits d'oxydation de ces alcools, bien plus complexes dans leur constitution que la glycérine, et qui tous ont été obtenus en définitive avec du gaz oléfiant.

II. *Synthèses de bases oxygénées.* — De même qu'il s'unit directement à l'eau, l'oxyde d'éthylène se combine directement à l'ammoniaque. Dans cette réaction tous les éléments de l'ammoniaque s'unissent à tous les éléments de l'oxyde de l'éthylène, et il résulte de cette synthèse des bases oxygénées douées d'une grande énergie.

Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'éthylène à une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, les deux liquides se mélangent et ne semblent point réagir l'un sur l'autre dans les premiers moments. Mais au bout de 5 à 10 minutes le mélange commence à s'échauffer spontanément; une vive ébullition, provoquée par le dégagement de l'ammoniaque, entraînant de l'oxyde d'éthylène, se déclare. Pour ne pas perdre une certaine quantité de matière on fait passer ces produits volatils dans un serpentín fortement refroidi et disposé de telle manière que l'oxyde d'éthylène, qui s'y condense en présence de l'ammoniaque, puisse refluer dans le vase.

Ayant fait une première fois cette expérience avec 10 grammes d'oxyde d'éthylène et de l'ammoniaque très-concentrée, j'avais enfermé le mélange dans un matras de verre très-fort; au bout de 10 minutes celui-ci a éclaté avec une violente explosion. De là la nécessité d'opérer en vase ouvert, comme je viens de l'indiquer.

Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure la réaction est terminée. Le liquide ammoniacal est introduit dans une capsule de porcelaine et évaporé au bain-marie. L'excès d'ammoniaque se dissipe et il reste un liquide sirupeux, fortement alcalin, doué d'une odeur prononcée de marée.

Ce liquide sirupeux est étendu d'eau et neutralisé exactement par l'acide chlorhydrique. La solution, suffisamment concentrée et abandonnée à elle-même pendant 8 jours au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, se partage en deux parties : des cristaux abondants d'un chlorhydrate solide et une eau mère sirupeuse et renfermant un chlorhydrate incristallisable. On décante cette eau mère et on exprime fortement les cristaux entre des doubles de papier joseph. Pour les purifier on les dissout dans une petite quantité d'eau, et on

ajoute de l'alcool à la solution ; le chlorhydrate cristallise. On le dissout de nouveau dans l'eau et on abandonne cette solution à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi de magnifiques rhomboédres, remarquables par leur grosseur, leur pureté, leur éclat. Ces cristaux se dissolvent facilement et abondamment dans l'eau, et sont presque insolubles dans l'alcool absolu. Leur composition se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},420 de matière ont donné 0,330 d'eau et 0,598 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},310 de matière ont donné 0,244 d'eau et 0,4365 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},165 de matière ont donné 0,127 de chlorure d'argent.

IV. 0^{gr},392 de matière ont donné 0,3015 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.						Théorie.
	I.	II.	III.	IV.			
Carbone	38,7	38,4	•	•	C ⁶	—	38,8
Hydrogène	8,7	8,7	•	•	H ¹⁶	—	8,6
Chlore	•	•	19,0	19,0	Cl	—	19,1
Azote	•	•	•	•	Az	—	7,5
Oxygène	•	•	•	•	O ³	—	26,0
							100,0

Ces nombres conduisent à la formule C⁶H¹⁵AzO³,HCl (1).

La solution de ces cristaux, mélangée à du chlorure de platine, ne donne point de précipité, même quand les liqueurs sont très-concentrées. Soumise à l'évaporation, la liqueur se prend en une masse cristalline orangé foncé. Il est très-facile de préparer le sel double renfermant le chlorure de platine et le chlorhydrate dont il s'agit, en ajoutant à la solution aqueuse et concentrée une quantité notable d'alcool, puis avec précaution de l'éther jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler. Le sel double se sépare bientôt en paillettes d'un jaune orangé, et dont voici l'analyse :

I. 0^{gr},4215 de matière ont donné 0,177 d'eau et 0,314 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},2705 de matière ont donné 0,076 de platine.

III. 0^{gr},5275 de matière ont donné 0,1465 de platine.

IV. 0^{gr},683 de matière ont donné 23^{cc},25 d'azote humide à 13° et à 0^{gr},768.

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

V. 0^{gr},584 de matière ont donné 20 cent étres cubes d'azote humide à 12° et à 0^m,764.

En centièmes :

	Expériences.					Théorie.	
	I.	II.	III.	IV.	V.		
Carbone	20,3	»	»	»	»	C ⁶ —	20,2
Hydrogène	4,6	»	»	»	»	H ¹⁶ —	4,5
Azote	»	»	»	4,4	4,0	Az —	3,9
Oxygène	»	»	»	»	»	O ³ —	13,8
Chlore	»	»	»	»	»	Cl ³ —	29,9
Platine	»	28,09	2,7	»	»	Pt —	27,7
							<hr/> 100,0

Ces nombres conduisent à la formule C⁶H¹⁵AzO³HCl,PtCl².

L'eau mère, séparée du chlorhydrate rhomboédrique, renferme un chlorhydrate incristallisable. Lorsqu'on y ajoute du chlorure de platine et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, il s'y forme de magnifiques prismes rhomboïdaux d'un rouge orangé et offrant quelque ressemblance avec le bichromate de potasse. Soumis à l'analyse, ces cristaux ont donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},4455 de matière ont donné 0,156 d'eau et 0,253 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},6085 de matière ont donné 0,221 d'eau et 0,3475 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},369 de matière ont donné 0,1145 de platine.

IV. 0^{gr},388 de matière ont donné 0,122 de platine.

V. 0^{gr},925 de matière ont donné 36 centimètres cubes d'azote humide à 8° et 0^m,760.

VI. 1^{gr},286 de matière ont donné 52 centimètres cubes d'azote humide à 7° et 0^m,764.

En centièmes :

	Expériences.						Théorie.	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		
Carbone	15,4	15,5	»	»	»	»	C ³ —	15,4
Hydrogène	3,9	4,0	»	»	»	»	H ¹² —	3,8
Azote	»	»	»	»	4,6	4,9	Az —	4,5
Oxygène	»	»	»	»	»	»	O ³ —	10,8
Chlore	»	»	»	»	»	»	Cl ³ —	33,9
Platine	»	»	31,0	31,4	»	»	Pt —	31,6
								<hr/> 100,0

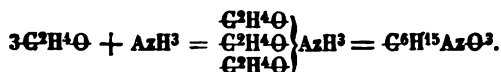
Ces nombres conduisent à la formule C⁴H¹¹AzO²,HCl,PtCl².

Les analyses que je viens de rapporter suffisent pour établir la composition et le mode de formation des bases oxygénées dérivées de l'oxyde

d'éthylène. La base contenue dans le dernier sel de platine renferme tous les éléments de 1 atome d'ammoniaque et de 2 atomes d'oxyde d'éthylène. Elle se forme en vertu de la réaction suivante :



La base contenue dans le chlorhydrate rhomboédrique et dans le sel de platine correspondant renferme les éléments de 1 atome d'ammoniaque et de 3 atomes d'oxyde d'éthylène. Comme la précédente, elle se forme par synthèse.



On voit que, bien que compliquées par le nombre des éléments qu'elles renferment, les bases oxygénées dérivées de l'oxyde d'éthylène sont néanmoins très-simples dans leur constitution moléculaire et dans leur mode de formation. Elles prennent naissance en vertu de cette double tendance que possède l'oxyde d'éthylène de former des combinaisons directes et de condenser, de multiplier en quelque sorte sa propre molécule. Et ici je ne puis m'empêcher de faire remarquer que l'aldéhyde, si semblable à beaucoup d'égards à son isomère l'oxyde d'éthylène, possède jusqu'à un certain point les mêmes tendances. Ne s'unit-elle pas directement à l'ammoniaque sans qu'il y ait formation et élimination d'eau, et ne possède-t-elle pas à un haut degré cette faculté de condenser sa propre molécule? Lorsqu'il est isolé, l'oxyde d'éthylène semble être dépourvu de cette faculté de condensation qui ne se manifeste qu'au contact d'un autre corps. J'ai chauffé pendant 15 jours de l'oxyde d'éthylène pur au bain-marie, dans un fort matras de verre; au bout de ce temps la substance n'avait pas subi la moindre altération : tout a passé à la distillation de + 13 à + 15°.

En ce qui concerne la constitution des nouvelles bases, je me bornerai à une seule remarque : ces bases ne sont point formées par substitution, et les réactions qui leur donnent naissance ne sont point comparables à celles qui engendrent les ammoniaques composées; les nouveaux alcaloïdes réalisent plutôt des ammoniaques conjuguées, et semblent au premier abord offrir un point d'appui expérimental à l'ancienne idée de Berzelius, qui admettait que les alcaloïdes renferment de l'ammoniaque toute formée. Les alcaloïdes artificiels aujourd'hui connus ne sont point dans ce cas, nous le savons. Il en est autrement de ceux que je viens de faire connaître. Étant formés non point par substitution, mais par synthèse directe, ils peuvent renfermer, ou

le conçoit, le groupe ammoniacal intact. C'est là le point théorique le plus important qui semble découler de ces recherches. Je n'y insisterai pas aujourd'hui; je me contenterai de faire remarquer que la manière la plus naturelle de rattacher les nouvelles bases à l'ammoniaque consiste peut-être à les faire dériver de *types mixtes* formés par la condensation des éléments de l'eau et de l'ammoniaque.

M. Faget fait la communication suivante :

Note sur le quinomètre de MM. Glénard et Guillermond, par M. FAGET, ex-agrégé à la Faculté de médecine de Montpellier, chef des laboratoires de la pharmacie centrale des pharmaciens.

MM. Glénard et Guillermond ont présenté un instrument destiné à rendre les essais de quinquina prompts, sûrs et faciles. L'opération consiste à dégager par la chaux la quinine de ses combinaisons naturelles, à isoler cette quinine par l'éther privé d'alcool, et à la doser enfin dans cette solution éthérée au moyen de liqueurs titrées; la solution éthérée est additionnée d'une certaine quantité d'une dissolution sulfurique titrée, puis elle est ramenée à la saturation par une eau ammoniacale, et la quantité de quinine est appréciée par la méthode des différences.

Si l'on fait des essais comparatifs d'une même écorce de quinquina par le procédé Guillermond et par d'autres méthodes, on arrive à ce singulier résultat que le procédé Guillermond ne décèle que la moitié de la quinine. Le sulfate de quinine ordinaire lui-même n'accuse au quinomètre que 37 %, de quinine au lieu de 74. J'ai fait quelques recherches pour m'expliquer la cause de cette anomalie. Mes expériences m'ont démontré que MM. Glénard et Guillermond avaient négligé de déterminer la condition *sine qua non* de tout procédé volumétrique, à savoir le phénomène qui indique l'instant précis où l'opération est terminée.

MM. Glénard et Guillermond ont admis que la saturation de l'acide par la quinine avait lieu par équivalents égaux. Partant de ce principe, ils ont formé leur acide quinométrique avec 3,02 d'acide sulfurique monohydraté par litre; mais les choses ne se passent pas ainsi qu'ils l'ont supposé.

Si l'on met du sulfate de quinine ordinaire en contact avec un peu d'eau et de la teinture de Brésil, cette dernière devient rose, et pour

la même chose se peut faire d'autre suite. Voici ce que nous avons obtenu pour dissoudre le sel et mettre dans le mélange de la dissolution ammoniacale. On voit que le mélange rose apparaît par la fixation de l'acide que l'on avait ajouté aux ammoniacs saturés. Le rendement de la solution de rose est plus élevé que le pourcentage de matière est celui-ci : il faut que le minime soit minime à l'état de sulfate ordinaire. L'acide ammoniacal sera par conséquent, sera rendu sur cette base. Le sulfate de minime ordinaire contient 100 d'acide sulfurique monohydraté et 100 de quinine. Pour saturer 100 de quinine, il ne faut plus que 100 d'acide sulfurique. L'acide sulfurique ordinaire devra contenir 100 d'acide sulfurique monohydraté par litre. Avec cette modification de la liqueur acide, le quinquina sera plus le but que les auteurs se sont proposés.

Quant aux résultats que cet instrument a fournis jusqu'ici, il est évident qu'ils doivent être doubles.

SEANCE DU 23 DÉCEMBRE.

Président de M. Pons.

M. Guignel fait la communication suivante :

Recherches sur la fuchsine, par M. ERNEST GRIGNET.

Cette matière colorante, découverte par MM. Renard et Franc, de Lyon, donne à la soie ou au coton mordancé à l'albumine de magnifiques teintes d'un rouge carmin. Ces belles nuances ne résistent pas bien à l'action de la lumière, mais elles ont tant d'éclat que la fuchsine conservera désormais un rôle important dans la teinture et l'impression sur tissus.

C'est en faisant agir le bichlorure d'étain anhydre sur l'aniline que MM. Renard et Franc préparent la fuchsine. On peut employer aussi d'autres chlorures, notamment le bichlorure de mercure.

D'autres personnes ayant trouvé moyen d'obtenir une matière analogue à la fuchsine sans employer les chlorures métalliques, j'ai pensé que la question méritait un examen approfondi au point de vue chimique et en dehors de la question industrielle, à laquelle je désire rester tout à fait étranger.

La fuchsine se présente sous l'aspect d'une masse visqueuse devenant avec le temps presque complètement solide. Elle se dissout en rouge vif dans l'alcool et l'esprit-de-vin ; elle est aussi un peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

L'eau bouillante la dissout avec une couleur rouge, et dépose par le refroidissement des paillettes mordorées qui ne m'ont point paru présenter de forme cristalline bien nette.

La fuchsine me paraît être le chlorhydrate d'une base particulière, ou plutôt un mélange de cette base avec son chlorhydrate.

L'acide nitrique pur la dissout avec une couleur jaune. La dissolution étendue d'eau devient rouge. Elle donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent, ce qui prouve bien que la liqueur contient un chlorhydrate.

La dissolution nitrique, évaporée à une douce chaleur, laisse déposer des cristaux prismatiques très-nets, formant des groupes rayonnés. Ces cristaux présentent sous le microscope l'aspect du nitrate d'ammoniaque. Ils sont fortement colorés en brun.

L'eau et l'alcool décomposent partiellement ces cristaux en se colorant en rouge ; toutefois une partie du sel cristallise de nouveau sans altération.

L'acide sulfurique concentré décompose la fuchsine en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Il se forme une dissolution jaune qui se prend par le refroidissement en une masse de paillettes jaunes semblables au mica. Ces paillettes me paraissent constituer un sel acide. En saturant la liqueur par du carbonate de baryte, j'ai obtenu un autre sulfate cristallisé en aiguilles incolores.

Enfin, si l'on traite la fuchsine par l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution jaune qui laisse déposer des cristaux prismatiques bruns.

Tous les sels précédents sont précipités quand on sature exactement leurs dissolutions par l'ammoniaque. Il se dépose des flocons rouge carmin peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, qui se colore en rouge vif.

Au contact de l'ammoniaque ou de la potasse en excès, ces flocons rouges se décolorent complètement et se changent en une matière blanche insoluble ; mais ce corps reprend sa coloration par l'action de l'eau ou des acides.

La même propriété se retrouve dans les tissus de coton albuminé teints en fuchsine. La potasse caustique les décolore complètement, et la couleur reparait par l'action de l'eau pure ou des acides.

La base de la fuchsine me paraît se rapprocher beaucoup de la nitrazophénylamine obtenue par M. Gottlieb (1) en réduisant la dinitraniline par le sulfhydrate d'ammoniaque. Quant à la dinitraniline, le même chimiste l'a préparée en traitant par le carbonate de soude la dinitrophénylcitraconimide. Enfin ce dernier produit a été obtenu, toujours par le même auteur, en soumettant à l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique la phénylcitraconimide, produit de l'action de l'acide citraconique anhydre sur l'aniline.

Il serait fort intéressant d'établir l'identité de la base de la fuchsine, qui s'obtient si facilement, et de la nitrazophénylamine, qu'on n'a préparée jusqu'à présent que par des moyens très-détournés.

En continuant mes recherches j'arriverai peut-être à démontrer cette identité. En attendant, je ferai remarquer que cette supposition ne présente rien d'absolument invraisemblable.

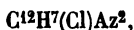
En effet, l'aniline étant représentée par la formule :



M. Gottlieb donne à la nitrazophénylamine la formule :



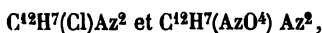
Si l'on met en présence du bichlorure d'étain anhydre et de l'aniline, il est clair que le mélange ne contenant pas d'oxygène, la base précédente ne peut prendre naissance. Mais il se forme peut-être ce composé :



Cl remplaçant AzO^4 . Ce serait la base de la fuchsine ordinaire.

Au contraire, les autres procédés de préparation de la fuchsine, qui reposent sur l'emploi de certains nitrates métalliques, donneraient de la nitrazophénylamine.

Il est possible que les deux corps :



dont les propriétés chimiques seraient voisines, jouissent aussi de propriétés tinctoriales analogues.

(1) GOTTLIEB (1853), *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXV, p. 17, et *Traité de Chimie organique*, de Gerhardt, t. III, p. 104.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1859.

Présidence de M. Dumas.

M. Perrot fait la communication suivante :

Recherches sur l'action chimique de l'étincelle d'induction,
par M. Ad. PERROT.

Dans toutes mes expériences j'ai fait agir l'étincelle de l'appareil Ruhmkorff sur un courant de vapeur ou de gaz; les produits formés dans ces conditions sont entraînés et soustraits à l'influence de l'étincelle, qui sans cela pourrait agir de nouveau sur eux pour les combiner ou pour les détruire.

Les électrodes étaient des fils de platine soudés dans les parois de l'appareil.

Après avoir constaté la décomposition de la vapeur d'eau, j'ai cherché à reconnaître la nature de cette décomposition, et pour cela j'ai disposé un appareil qui me permet de séparer les produits se dégageant à chacun des pôles. J'ai obtenu jusqu'à 12 centimètres cubes de gaz par heure à chaque pôle. En soumettant ces gaz à l'analyse, j'ai toujours trouvé au pôle négatif un mélange détonant, plus de l'hydrogène; au pôle positif, un mélange détonant, plus de l'oxygène.

Sur 100 volumes de gaz produits par l'étincelle, 94 environ se trouvaient à l'état de mélange, les 6 volumes restant étaient séparés aux pôles. L'hydrogène a toujours été trouvé en léger excès, l'oxygène correspondant ayant été dissous dans l'eau formée par la condensation de la vapeur.

Ces expériences démontrent que par l'étincelle d'induction il y a, à côté d'une décomposition pure et simple, avec mélange des gaz, une décomposition électrolytique beaucoup plus faible, mais qu'il est facile de constater.

*

Il était très-important de savoir si la quantité de gaz ou de vapeur décomposée varie avec la longueur de l'étincelle; en effet, si la décomposition était due à une action électrolytique ordinaire, il ne devrait pas y avoir de différence entre la quantité de gaz dégagée par une longue ou par une courte étincelle, pourvu toutefois que dans les deux cas il passe dans le même temps une même quantité d'électricité.

Cette question peut être résolue en comparant la quantité de mélange détonant que produisent dans le même temps les étincelles obtenues en interrompant deux fois un même circuit induit. J'ai constaté de cette manière que la quantité de vapeur ou de gaz décomposée par une étincelle croît avec la longueur de cette étincelle.

On sait que le passage de l'étincelle électrique dans des mélanges gazeux donne lieu à des combinaisons. Ce phénomène n'est pas le même dans tous les cas. Pour combiner l'oxygène à l'hydrogène ou à l'oxyde de carbone, il suffit d'une seule étincelle, quel que soit le volume du mélange gazeux. L'étincelle ne fait alors que commencer la combinaison qui se continue d'elle-même. Lorsqu'on cherche à combiner l'azote à l'oxygène ou à l'hydrogène, le résultat obtenu est uniquement dû à l'étincelle.

Ce phénomène se passe-t-il à la surface des électrodes ou bien est-il dû comme celui de décomposition à une force dont l'action augmente avec la longueur de l'étincelle? Mes expériences m'ont conduit au résultat suivant : La quantité de gaz combinée augmente avec la longueur de l'étincelle qui détermine cette combinaison.

Le mélange gazeux le plus convenable pour ces recherches est l'air sec. J'ai obtenu jusqu'à 100 milligrammes d'acide azotique par heure en faisant arriver un courant d'air par un tube capillaire, où l'étincelle passait transversalement dans un renflement soufflé au milieu du tube; les produits nitreux étaient immédiatement entraînés et le mélange passait dans une dissolution titrée de potasse. On obtient de cette manière des résultats très-constants. Le gaz ammoniac ne paraît pas se former en aussi grande quantité; son dosage exact ne m'a pas paru possible.

SÉANCE DU 13 JANVIER 1860.

Présidence de M. Paul Thénard.

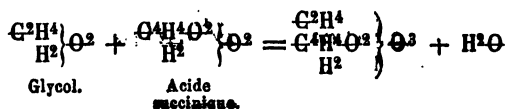
M. Cloëz entretient la Société d'un nouveau produit qui accompagne le propylène dans la préparation de ce gaz par le propylène iodé, le

mercure et l'acide chlorhydrique. Ce produit, qui bout à 42°, contient du chlore et de l'oxygène au nombre de ses éléments. Sa composition est représentée par la formule $C^6H^7O^2Cl$. Il résiste à l'action du sodium. Isomère du chlorure de butyryle, il paraît être un homologue de la combinaison d'acroléine et d'acide chlorhydrique. L'auteur s'abstient de formuler aucune conclusion définitive à cet égard, et se propose de publier prochainement ses expériences dans le *Bulletin*.

M. Lourenço fait la communication suivante :

Séries intermédiaires des composés polyatomiques,
par M. LOURENÇO.

Dans une de mes communications précédentes, en annonçant la découverte du glycol diéthylénique, j'ai mentionné l'existence de séries intermédiaires dans les composés polyatomiques, séries formées par la condensation de deux molécules de ces composés avec élimination d'un ou de deux équivalents d'eau. En vue d'étudier les conditions de la formation de ces combinaisons intéressantes, qui trouvent déjà plusieurs représentants dans la chimie organique et inorganique, j'ai fait agir le glycol sur l'acide succinique, en quantités équivalentes, dans un tube scellé à la lampe, à 90°, pendant 10 heures. Je pensais que dans les conditions de l'expérience la réaction s'accomplirait d'après l'équation suivante :



Le résultat a justifié ma prévision. L'acide succinique, insoluble dans le glycol à froid, s'y est dissous complètement à l'aide de la chaleur, et j'ai obtenu après le refroidissement un liquide limpide, homogène, huileux, de la consistance de la glycérine, d'une saveur acide, donnant une réaction fortement acide aux papiers réactifs et se décomposant par la distillation. Soluble dans l'eau et dans l'alcool, il est peu soluble dans l'éther, mais se dissout aisément dans ce liquide, à la condition d'être préalablement dissous dans un peu d'alcool. Cette circonstance m'a permis de le débarrasser d'une petite quantité d'acide succinique non combiné. Le produit de l'opération, dissous dans un peu d'alcool, a été mis en contact avec un grand excès d'éther; le liquide s'est troublé et a déposé par le repos une petite quantité d'acide succinique.

La solution, filtrée et débarrassée de l'alcool et de l'éther par la distillation au bain-marie, a été chauffée jusqu'à 200° pour la purifier de l'excès de glycol. Le liquide restant, limpide et possédant les propriétés indiquées plus haut, a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0^{gr},406 de la substance ont donné 0,656 d'acide carbonique et 0,242 d'eau.

II. 0^{gr},308 ont donné 0,498 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.

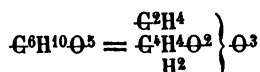
III. 0^{gr},506 de la substance ont donné 0,825 d'acide carbonique et 0,291 d'eau.

IV. 0^{gr},508 ont donné 0,839 d'acide carbonique et 0,283 d'eau.

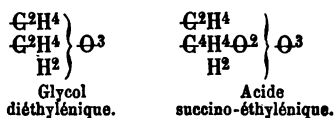
En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.	Théorie.
C —	44,07	44,18	44,45	45,04	44,43	C ⁶ — 44,44
H —	6,62	6,42	6,39	6,19	6,27	H ¹⁰ — 6,16
O —	»	»	»	»	»	O ⁵ — 49,40
						<hr/> 100,00

Ces nombres conduisent à la formule :



Cette combinaison intéressante possède une constitution analogue à celle du glycol diéthylénique et peut être considérée comme ce composé lui-même, dans lequel une molécule d'éthylène serait remplacée par le radical succinyle, comme on le voit par les formules suivantes :



J'appellerai ce composé l'acide succino-éthylénique. Les composés de ce genre, alcools ou acides, simples ou mixtes (formés par deux radicaux diatomiques différents), offrent cette particularité, qu'une fois leur basicité bien déterminée, ils donnent une preuve péremptoire de ce fait que les radicaux qui les composent sont diatomiques, à cause de l'impossibilité de dédoubler la formule de ces composés. On peut donc se servir avec avantage de ce moyen pour déterminer la basicité de certains acides diatomiques, qui est encore contestée par quelques chimistes. J'espère revenir sur ce sujet après avoir terminé les expériences dirigées dans ce sens, et dont je m'occupe actuellement.

La basicité de l'acide succino-éthylénique a été déterminée par l'analyse de son sel d'argent. La solution de l'acide étant neutralisée

par l'ammoniaque et débarrassée de l'excès de la base, a été précipitée par l'azotate d'argent complètement neutre; il s'est formé un précipité gélatineux cailleboté et très-soluble dans les acides. Celui-ci lavé, exprimé dans des doubles de papier sous la presse et desséché sur l'acide sulfurique a donné, pour deux opérations différentes faites avec la même solution, les résultats suivants :

En centièmes :

				Théorie.	
		I.	II.	Sel à 1 éq. d'argent.	Sel à 2 éq. d'argent.
C	—	20,59	21,57	C ⁶ — 26,75	C ⁶ — 19,15
H	—	2,42	2,58	H ⁹ — 3,72	H ⁸ — 2,12
Ag	—	54,48	51,79	Ag — 40,15	Ag ² — 57,44
O	—	»	»	O ⁵ — 29,38	O ⁵ — 20,29
				100,00	99,00

Il résulte de ces nombres qu'il s'est formé dans les deux expériences une quantité notable de succino-éthylénate monoargentique; mais les nombres obtenus se rapprochent beaucoup plus de ceux qui correspondent au sel à deux équivalents d'argent. Je donne ces résultats provisoirement, ayant l'intention de recommencer ces analyses.

Glycol succinique. — L'acide succino-éthylénique soumis à une température élevée, qui a atteint près de 300°, perd de l'eau et donne par le refroidissement une masse cristalline, fusible à environ 90°. Elle fond dans l'eau bouillante en une huile épaisse qui se solidifie par le refroidissement et ne donne nullement la réaction acide à ce liquide, si l'acide succino-éthylénique employé est pur. Cette circonstance donne le moyen de la débarrasser de l'acide succinique libre. La masse solide est fondue au milieu de l'eau; elle est décantée à deux ou trois reprises, et le produit refroidi est exprimé entre des doubles de papier et desséché à 160°. Ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants, qui se rapportent aux produits de deux opérations :

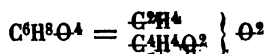
I. 0^{gr},520 de matière ont donné 0,942 d'acide carbonique et 0,266 d'eau.

II. 0^{gr},4145 de matière ont donné 0,752 d'acide carbonique et 0,221 d'eau.

En centièmes :

		I.	II.	Théorie.	
C	—	49,39	43,48	C ⁶ —	50,00
H	—	5,68	5,92	H ⁸ —	5,56
O	—	»	»	O ⁴ —	44,44

Ces nombres conduisent à la formule :



d'après laquelle le composé analysé est le glycol succinique.

C'est le premier exemple d'une combinaison bien définie dans laquelle un radical diatomique remplace les deux atomes d'hydrogène typique d'un composé également diatomique.

Cet éther, complètement neutre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, se dissout en grande partie dans l'alcool bouillant et se précipite par le refroidissement en très-petits cristaux. Il se décompose par la distillation.

Il est probable que d'autres acides bibasiques pourront former avec le glycol des acides et des éthers analogues aux précédents. Je suis occupé actuellement à faire des expériences sur ce sujet.

SÉANCE DU 27 JANVIER 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. Naquet fait la communication suivante :

Action du chlore et de l'iode sur l'oxyde d'argent et les sels d'argent.
par M. Alfred NAQUET.

1° Action du chlore sur l'azotate d'argent.

J'ai fait passer du chlore dans une dissolution d'azotate d'argent jusqu'à ce que celle-ci en exhalât fortement l'odeur, puis j'ai filtré sur de l'amiante. Le liquide filtré était coloré en jaune par du chlore libre, et ne contenait plus la moindre trace d'argent, ainsi que je m'en suis assuré au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique.

Je l'ai laissé pendant 20 heures dans le vide de la machine. Au bout de ce temps il avait perdu toute coloration, et l'azotate d'argent ne le précipitait plus, ce qui indique qu'il avait abandonné tout son chlore libre; mais il exhalait encore une forte odeur d'acide hypochloreux et décolorait l'indigo; comme l'absence de couleur jaune excluait la possibilité de la présence de l'acide chloreux, celle de l'acide hypochloreux était incontestable.

Restait à voir s'il ne s'était pas produit en même temps de l'acide chlorique ou même de l'acide perchlorique. Pour cela j'ai divisé ma

liqueur en deux parties. La première a été saturée par la potasse, puis placée dans un bain-marie et traversée pendant plusieurs heures par un courant de gaz acide carbonique. A la fin de l'opération le gaz, qui au début sentait fortement l'acide hypochloreux, après avoir traversé le liquide soumis à l'analyse avait perdu toute odeur. Quant au liquide, il avait cessé de décolorer l'indigo; l'acide sulfureux ne lui ayant pas rendu cette propriété, j'en devais conclure qu'il ne contenait aucune trace de chlorate.

La deuxième portion de la liqueur a été pareillement traitée par l'acide carbonique, et après avoir subi l'action de ce gaz, elle a été évaporée à sec et le résidu calciné; celui-ci repris par l'eau, a donné une dissolution qui n'était point précipitée par l'azotate d'argent en présence de l'acide azotique. Le liquide primitif ne contenait donc pas d'acide perchlorique.

Ainsi en résumé, dans l'action du chlore sur l'azotate d'argent dissous dans l'eau, il se produit du chlorure d'argent et de l'acide hypochloreux libre. Peut-être se formerait-il de l'acide chlorique si les liqueurs étaient plus concentrées.

2° Action de l'iode sur l'azotate et sur l'oxyde d'argent.

J'ai fait d'abord agir à froid l'iode en excès sur l'azotate d'argent. Le dépôt insoluble a été séparé par filtration du reste de la liqueur, que j'ai mise à digérer avec de l'oxyde d'argent; le précipité qui s'est formé a été réuni au premier.

Celui-ci a été épuisé par l'alcool, afin d'enlever l'iode libre, puis bouilli avec une dissolution de potasse pure, qui l'a noirci. Après une courte ébullition, j'ai filtré. La liqueur que j'ai recueillie bleuissait par l'action simultanée de l'empois d'amidon et de l'acide sulfureux, mais ne bleuissait pas lorsqu'à l'acide sulfureux on substituait du chlore. Refroidie, elle laissait déposer un sel peu soluble, qui possédait les caractères de l'iodate de potasse, et que je n'ai pu analyser, faute d'en avoir une quantité suffisante.

Le dépôt sur lequel avait agi la potasse était formé d'un mélange d'oxyde et d'iodure d'argent, que j'ai séparés à l'aide de l'acide azotique faible.

Cette première expérience tendait à prouver que dans l'action de l'iode sur l'azotate d'argent (ou, ce qui revient au même, sur l'oxyde d'argent), il y a production d'acide iodique et d'iodure d'argent. Toutefois, comme je n'avais décelé l'iodate qu'à l'aide de la potasse bouillante, je pouvais supposer qu'il s'était formé d'abord un composé

moins oxygéné d'iode, qui se serait décomposé sous l'action de ce réactif. J'ai donc recommencé mes expériences comme il suit.

J'ai fait agir à la température de l'ébullition de l'iode sur de l'oxyde d'argent délayé dans l'eau, ces deux corps, n'ayant à froid qu'une action très-faible l'un sur l'autre. Lorsque la réaction a été terminée, j'ai filtré. La liqueur était acide et colorée en jaune par de l'iode libre, que l'excès d'acide empêchait de colorer l'amidon en bleu. Cette coloration est apparue par l'addition de l'acide sulfureux et non par l'addition du chlore; une autre portion du liquide, évaporée dans le vide, a laissé une masse blanche et hygrométrique qui possédait toutes les réactions de l'acide iodique.

Le précipité argentique devait contenir de l'iodate d'argent, si mes premières expériences étaient exactes. Craignant d'avoir la première fois donné naissance à cet acide par l'action de la potasse avec un peu d'iode qui aurait échappé à l'alcool, je l'ai recherché par un autre procédé.

J'avais reconnu dans une expérience précédente que l'iodure de potassium assez exempt d'iodate pour ne pas colorer en bleu l'amidon par l'addition de l'acide sulfureux, acquiert cette propriété et partant sa charge d'acide iodique par voie de double décomposition, lorsqu'on fait bouillir la dissolution avec de l'iodate d'argent.

Mettant cette réaction à profit, j'ai fait bouillir mon précipité avec une dissolution aqueuse d'iodure de potassium, et j'ai reconnu, à l'aide de l'acide sulfureux et de l'amidon, que la solution filtrée contenait un iodate.

Dans l'action de l'iode sur l'oxyde d'argent il se forme donc de l'iodure d'argent et de l'acide iodique. Si l'oxyde est en excès, tout cet acide est à l'état d'iodate d'argent; si c'est au contraire l'iode, une partie de l'acide se trouve libre, tandis que l'autre reste combinée à l'oxyde d'argent.

Pour me rendre compte de la production de l'acide iodique libre, j'ai traité de l'iodate d'argent par l'iode, et j'ai constaté que de l'acide iodique devenait libre dans ces circonstances.

Quelques phénomènes que j'avais observés m'ayant conduit à examiner l'action de l'acide azotique à 4 équivalents d'eau sur l'iodure d'argent, l'iodate d'argent et le mélange de ces deux sels, ainsi que celle de la potasse sur les deux premiers, j'ai reconnu :

1° Que l'iodure d'argent est décomposé par l'acide azotique bouillant, avec production d'azotate d'argent et dégagement d'iode;

2° Que le mélange de l'iodate à l'iodure ne peut ni faciliter ni entraver cette décomposition ;

3° Que l'iodate d'argent se dissout sans altération dans l'acide azotique bouillant ;

4° Que la potasse caustique décompose rapidement, même à froid, l'iodate d'argent, en formant de l'iodate de potasse et de l'oxyde d'argent ;

5° Que la potasse n'attaque pas à froid et n'attaque que très-incomplètement à chaud l'iodure d'argent.

M. Brüstlein fait la communication suivante :

Sur les propriétés absorbantes de la terre arable,

par M. F. BRÜSTLEIN.

Il y a une dizaine d'années, MM. Huxtable et Thompson découvrirent à la terre une propriété nouvelle, celle de fixer certains éléments des engrais. M. Huxtable, en filtrant du purin sur de la terre, obtint un liquide incolore dépourvu de toute mauvaise odeur. A la même époque, M. Thompson reconnut à la terre la curieuse faculté de retenir à l'état insoluble l'alcali d'une solution ammoniacale, que la base fut libre ou combinée à un acide. M. Th. Way entreprit sur ce sujet une longue série de recherches, dans le but de déterminer la cause et les conditions de cette absorption ; il trouva que la propriété absorbante de la terre s'étend à toutes les bases alcalines et terreuses indispensables au développement d'un végétal.

Des expériences nombreuses et suivies conduisirent M. Way aux conclusions suivantes : d'abord que les plantes n'absorbent pas les engrais d'une dissolution ; que la forme sous laquelle les matières minérales et les sels ammoniacaux sont appliqués est indifférente, car le sol possède la propriété de les ramener à un état spécial sous lequel ces substances sont présentées aux plantes.

M. Way reconnut à l'argile des propriétés antiseptiques, car l'urine avec laquelle l'argile se trouvait en contact ne subissait plus la fermentation putride, ce qui pourrait faire croire, en se fondant sur l'efficacité du parcage des moutons, que les plantes ont la propriété d'absorber d'autres substances azotées que l'acide azotique et l'ammoniaque.

Enfin, M. Way pense qu'il faut répandre les engrais, et surtout le engrais artificiels, le plus régulièrement possible, car la capillarité serait impropre à disséminer les substances fertilisantes par voie de

diffusion, à cause de leur insolubilité, qui permet à une terre de retenir, sans déperdition, soixante fois autant de principes fertilisants qu'on en introduit avec l'engrais.

M. Liebig fut conduit, par les expériences qu'il entreprit sur les propriétés absorbantes des terres arables exclusivement, à des conclusions analogues, c'est-à-dire que les engrais sont présentés aux plantes sous une forme spéciale, et que, en raison de l'insolubilité des nouveaux composés formés, il doit exister dans les racines une force spéciale qui leur permet de choisir et de s'assimiler les substances qu'elles ne peuvent plus puiser dans une dissolution, en exceptant cependant les plantes aquatiques telles que la lentille d'eau, dont les racines nagent dans l'eau sans communication directe avec le sol.

L'alimentation des plantes ne serait donc pas aussi simple que les physiologistes et les agriculteurs l'ont pensé, et elle ne se ferait pas de la même manière pour toutes les espèces. L'importance de ces résultats au point de vue agricole, et l'intérêt que présente l'étude de la propriété absorbante particulière au sol, étaient donc assez grands pour déterminer à répéter et à étendre ces expériences. M. Boussingault me chargea de ce travail, qui fut exécuté dans son laboratoire au Conservatoire des arts et métiers.

La rapidité et la rigoureuse exactitude avec laquelle on dose l'ammoniaque à l'aide de l'appareil imaginé par M. Boussingault, l'importance de cet alcali comme agent fertilisant, enfin l'identité de ses réactions et celles des autres bases dans le sol, m'ont déterminé à faire ces expériences exclusivement avec de l'ammoniaque.

Les terres, au nombre de trois, dont on fit usage, possédaient des caractères physiques très-différents.

La première, prise à Bechelbronn dans une sole de topinambours, est une argile ténue, compacte, assez riche en carbonate de chaux.

La seconde, provenant de Mittelhausbergen, est le *lehm* des coteaux et des champs si fertiles des environs de Strasbourg; très-riche en carbonate de chaux, elle offre peu de plasticité.

Enfin, la troisième est la terre du potager du Liebfrauenberg, formée de sable quartzéux, très-riche en débris organiques, restes d'anciennes et de fortes fumures.

Une condition essentielle pour avoir des résultats comparables étant d'opérer dans les mêmes circonstances, on introduisait 50 grammes de terre avec 100 centimètres cubes de la dissolution ammoniacale dans un flacon qu'on bouchait rapidement pour agiter. Quand la terre était déposée, on enlevait avec une pipette graduée 50 centimètres cubes

du liquide éclairci pour y doser l'ammoniaque, en ayant soin de recueillir les produits de la distillation dans l'acide titré. On connaissait ainsi la quantité d'ammoniaque restée en dissolution, et, par suite, celle que la terre avait absorbée.

Ces expériences, répétées sur laterre arable et sur diverses substances de composition moins complexe, ont donné les résultats réunis dans le tableau suivant, rapportés à un kilogramme :

Un kilogramme de terre enlevé à une dissolution donnée en quantité suffisante et contenant par litre					
	3 ^{es} 556	1 ^{er} 173	0 ^{es} 295	3 ^{es} 794	0 ^{es} 380
	d'ammo- niaque libre.	d'ammo- niaque libre.	d'ammo- niaque libre.	d'ammo- niaque à l'état de chlorhy- drate.	d'ammo- niaque à l'état de chlorhy- drate.
	gr	gr	gr	gr	gr
Terre de Bechelbronn.....	1,119	0,644	0,283	1,806	0,400
Terre du Liebfrauenberg ...	0,712	0,537	0,231	0,863	0,200
Terre de Mittelhausbergen...	0,483	0,339	0,165	1,009	0,362
Terreau de chêne.....	12,591	3,853	»	0,000	»
Tourbe	7,082	»	»	0,000	»
Noir animal en grain.....	0,364	»	»	»	»
Noir animal lavé.....	3,720	»	»	»	»
Noir animal lavé auquel on a incor- poré du carbonate de chaux.....	»	»	»	1,440	»
Terre de Bechelbronn, traitée par un acide.....	1,059	»	»	0,000	»
La même, à laquelle on a incorporé du carbonate de chaux.....	»	»	»	0,955	»

La dissolution employée renfermait 4^{es},730 d'ammoniaque par litre.

L'absorption qui a eu lieu avec le noir animal, le terreau, la tourbe, prouvent bien l'indifférence de la nature chimique du corps absorbant; l'ammoniaque fixée existe à cet état dans la terre; il n'en est plus de même avec la tourbe et le terreau de chêne, où l'on n'a plus retrouvé qu'une quantité d'ammoniaque égale dans un cas au tiers de la base fixée.

La terre agit sur l'air chargé d'ammoniaque de la même manière que sur une dissolution; l'ammoniaque est retenue presque en totalité, même quand elle se trouve dans l'air en proportion très-minime.

La terre qui a absorbé de l'ammoniaque, soit d'une dissolution, soit d'une atmosphère qui en était chargée, perd son alcali quand elle est exposée à l'air ou soumise à l'influence d'un courant d'air humide.

Ainsi, 400 grammes de terre renfermant 0^{es},628 d'ammoniaque n'en

contenaient plus, après quatre humectations successives, que 0,146.

L'ammoniaque une fois fixée par la terre ne devient pas entièrement insoluble; ainsi 39 grammes de terre renfermant 0^{gr},0146 d'ammoniaque en ont abandonné à 250 centimètres cubes d'eau 0,00342, soit par litre 0,0137.

La même quantité de la même terre dans 500 centimètres cubes a abandonné à ce liquide 0^{gr},00372 d'ammoniaque, soit par litre 0,0074.

La même expérience répétée avec 75 centimètres cubes d'eau a donné 0^{gr},0021 pour la quantité d'alcali entrée en dissolution, soit 0,0279 par litre.

Une autre série d'expériences a fourni des résultats analogues; on ne peut donc pas admettre que ces nombres expriment la solubilité de l'ammoniaque une fois que celle-ci est fixée par la terre; car l'eau, mise en contact avec le sol, ne se trouve pas en présence d'un composé ammoniacal dont une partie entrerait en dissolution.

Dans le cours de ces recherches, il n'a été tenu aucun compte de l'ammoniaque préexistant dans la terre arable; l'expérience a prouvé que cette base s'y trouvait en assez faible proportion pour être négligée, car les quantités d'ammoniaque dosées ont varié entre 0^{gr},041 et 0^{gr},0022 pour sept terres prises dans des conditions diverses de sol et de fumure.

L'ensemble de ces expériences, dont on n'a rapporté ici que les résultats principaux, s'accorde avec les recherches antérieures de MM. Thompson et Way, qui établissent qu'une eau très-chargée en ammoniaque ne traverse pas la terre comme elle traverserait un filtre; l'alcali est retenu, qu'il soit à l'état libre ou à l'état de sel; dans ce dernier cas, j'ai trouvé, la force des solutions étant la même, que l'absorption est constamment plus élevée.

De ces expériences on peut déduire les conséquences qui suivent :

La propriété de la terre arable d'absorber l'ammoniaque dépend presque exclusivement de la constitution physique des substances minérales et même des matières organiques dont elle est formée, comme cela résulte de l'action exercée par le terreau, la tourbe et le noir animal sur une solution ammoniacale; les deux premiers décomposent en même temps une proportion assez notable d'alcali.

L'existence d'un carbonate dans le sol est indispensable pour que la terre décompose un sel ammoniacal dont elle retiendrait la base; on donne au noir animal cette propriété en lui incorporant du carbonate de chaux. La décomposition s'arrêtant strictement à la quantité

de sel dont l'ammoniaque est fixée, la force qui détermine l'absorption est assez puissante pour provoquer cette double décomposition. On sait du reste avec quelle facilité se décomposent les sels ammoniacaux en présence du carbonate de chaux.

L'absorption de l'ammoniaque par la terre dans une atmosphère qui s'en trouve très-chargée, est considérable, comme M. Way l'a annoncé. Quand l'air, ne contenant que des quantités d'ammoniaque très-faibles, est tamisé à travers une longue colonne de terre, celle-ci absorbe la presque totalité de l'ammoniaque, qu'elle perd de nouveau en grande partie par l'action d'un courant d'air humide.

L'ammoniaque absorbée par la terre jouit d'une grande stabilité tant que la terre reste sèche; mais dès que l'eau intervient, elle provoque l'expulsion de l'ammoniaque; ce dernier phénomène est bien connu des agriculteurs qui pratiquent le parcage, car l'urine dont un sol se trouve imprégné à la surface est putréfiée au bout de 24 heures, la température étant de 15°; l'urine émet alors des vapeurs ammoniacales qui peuvent donner lieu à des pertes appréciables, si l'on ne retourne pas la terre par un prompt labour. Cette volatilisation de l'ammoniaque dans la terre arable est un fait qui a été constamment observé par M. Boussingault dans les recherches qu'il a exécutées avec M. Lewy sur l'atmosphère confinée du sol.

Un sol, selon sa richesse en ammoniaque et la force avec laquelle il la retient, n'en cède à l'eau que des quantités plus ou moins fortes, indépendantes jusqu'à un certain point de la proportion du liquide. Une eau très-faiblement ammoniacale paraît du reste posséder la propriété de circuler dans le sol; car dans les expériences qui viennent d'être rapportées, l'eau n'a jamais été privée complètement de son alcali par la terre arable, même quand elle n'en contenait que des proportions extrêmement limitées. En tenant compte de la faible dose d'ammoniaque qui existe dans le sol arable, de sa solubilité, si minime qu'elle soit et par suite de sa diffusion, sachant de plus que les réactions des autres alcalis, sauf la volatilité sont identiques à celles de l'ammoniaque, il paraît assez probable que les plantes choisissent la majeure partie de leurs aliments dans des solutions très-étendues, où se trouve l'élément azoté qui leur est indispensable à l'état d'ammoniaque et d'acide nitrique. Il n'est pas douteux qu'il en soit ainsi, et les végétaux aquatiques en donnent la preuve; les belles expériences de M. Boussingault ont établi qu'une plante acquiert un complet développement sur un sol formé d'un sable de quartz pur préalablement calciné, ou ayant pour engrais unique du nitrate de potasse, des phosphates,

des cendres blanches. Dans ces conditions, le végétal est donc nécessairement obligé de puiser ses aliments dans une dissolution.

M. Arnaudon adresse une note sur la graine d'ovala ou d'opohala du Gabon et sur l'huile qu'on extrait de cette graine.

Voici les conclusions de ce travail :

Les graines d'ovala peuvent être considérées comme des plus riches en principes oléagineux. L'huile qu'on en extrait est susceptible d'être employée pour les usages domestiques, ainsi que dans l'industrie mécanique et savonnaire. Les résidus de l'extraction de cette huile (tourteaux) peuvent donner par infusion une matière applicable à la teinture, surtout pour les noirs; enfin la matière épuisée par ce traitement peut servir d'engrais.

Il existe dans l'amande d'ovala un principe curieux au point de vue scientifique, et susceptible de se colorer en rouge cramoisi vif par l'influence simultanée d'une matière sucrée, de l'acide sulfurique et de l'oxygène.

SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. Debray fait la communication suivante :

Note sur la production de phosphates et d'arsénates naturels,
par M. H. DEBRAY.

On n'a pas reproduit jusqu'ici de phosphates naturels cristallisés. Les combinaisons si remarquables que ces corps forment avec les chlorures ont seules été obtenues par un certain nombre de chimistes. On se rappelle les travaux de M. Daubrée sur l'apatite et la méthode si générale que MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont fait récemment connaître, et qui leur a permis d'obtenir un grand nombre de corps bien cristallisés, analogues à l'apatite et à la wagnérite.

Je me propose, dans cette note, de faire connaître les méthodes à l'aide desquelles on peut obtenir plusieurs phosphates, des arsénates doubles ou simples, identiques, tant sous le rapport de la forme que sous celui de la composition, avec quelques-unes des nombreuses espèces que l'on trouve dans la nature. Elles m'ont permis de préparer d'autres phosphates ou arsénates qui n'ont pas été signalés jusqu'ici par les minéralogistes, mais qui pourront probablement être trouvés plus tard, puisque les circonstances de leur production sont analogues à celles qui m'ont conduit à la préparation d'espèces minérales.

I. Si l'on met un carbonate insoluble en digestion avec de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique en excès, au bout d'un certain temps, le carbonate se transforme le plus souvent en phosphate ou en arséniate cristallisé. La quantité d'eau d'hydratation varie d'ailleurs avec la température.

Ainsi, à la température ordinaire, le carbonate de chaux et l'acide phosphorique donnent un phosphate de chaux dont la composition est représentée par la formule :



A 100° on obtient le composé :



Il est bien entendu que le phosphate acide de chaux produirait le même effet que l'acide phosphorique.

L'acide arsénique et le carbonate de chaux donnent, à la température ordinaire, le corps :



A 100° :



Le premier de ces arsénates se trouve dans la nature, il constitue l'espèce minérale connue sous le nom de haïkingérite.

II. Si l'on décante la liqueur acide qui a séjourné sur le carbonate, en la chauffant, on peut encore obtenir d'autres matières également bien cristallisées :

Ainsi les dissolutions d'arséniate de chaux donnent :

A 70° le composé : $\text{AsO}^5, 2\text{CaO}, 3\text{HO}$

A 100° $\text{AsO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO}$

On obtient également par cette méthode :

A 70° le phosphate de zinc $\text{PhO}^5, 3\text{ZnO}, 4\text{HO}$

A 250° (dans un tube scellé) $\text{PhO}^5, 3\text{ZnO}, \text{HO}$

A 70° le phosphate de cuivre $\text{PhO}^5, 3\text{CuO}, 3\text{HO}$

A 70° l'arséniate de cuivre $\text{AsO}^5, 2\text{CuO}, \text{HO} + 3\text{HO}$

A 70° le phosphate de manganèse $\text{PhO}^5, 3\text{MnO} + 4\text{HO}$

III. On fait réagir les phosphates et les carbonates de chaux, de magnésie, insolubles, etc., sur un azotate ou un sulfate métallique; on produit ainsi des matières très-bien cristallisées, dont la composition varie surtout avec la température à laquelle on produit la réaction.

Ainsi le phosphate et l'arséniate de chaux



et le nitrate de cuivre, donnent :

A 70° le phosphate $\text{PhO}^5, 3\text{CuO}, 3\text{HO}$

l'arséniate $\text{AsO}^5, 3\text{CuO}, 4\text{HO}$

Un peu au-dessus de 100° :

Le phosphate $\text{PhO}^5, 4\text{CuO}, \text{HO}$ (libéthénite);

L'arséniate $\text{AsO}^5, 4\text{CuO}, \text{HO}$ (olivénite).

Ces derniers corps, qui ont la composition et la forme de deux espèces minérales, s'obtiennent mieux cristallisés quand on produit la réaction dans un tube fermé, à la température de 150 ou 160°.

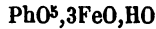
Je citerai également le phosphate de cobalt $\text{PhO}^5, 3\text{CoO}, 2\text{HO}$, obtenu par cette méthode.

IV. L'eau, à une température élevée (250 à 270°), transforme certains phosphates ou arséniate en d'autres espèces également bien cristallisées.

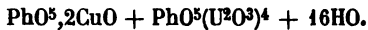
Ainsi le phosphate bleu $\text{PhO}^5, 3\text{CuO}, 3\text{HO}$ se transforme dans ces circonstances en magnifiques cristaux de libéthénite. L'eau lui enlève donc de l'acide phosphorique.

L'arséniate bleu de cuivre $\text{AsO}^5, 3\text{CuO}, 4\text{HO}$ donne également l'olivérite. Seulement cette transformation est singulièrement facilitée par la présence d'un sel de cuivre, azotate ou sulfate, qui devient alors acide.

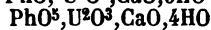
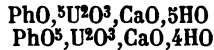
Le phosphate blanc de fer $\text{PhO}^5, 2\text{FeO}, 4\text{HO}$ que l'on obtient en dissolvant le fer dans l'acide phosphorique, perd également de l'acide phosphorique en présence de l'eau. À 250° il se transforme en phosphat vert dont la formule est :



V. On peut obtenir des phosphates doubles cristallisés en mélangeant des dissolutions de phosphates acides avec des dissolutions métalliques. Une dissolution de phosphate acide de cuivre mélangée à de l'azotate d'urane m'a permis de reproduire la chalcélite ou phosphate double d'urane et de cuivre.



Le phosphate acide de chaux et l'azotate d'urane donnent également des phosphates doubles, qui n'ont pas encore été suffisamment étudiés pour que je donne ici toutes les formules. Je citerai seulement les phosphates :



qui diffèrent de l'uranite par leur composition.

Dans une prochaine note je ferai connaître l'action des chlorures métalliques sur les dissolutions des phosphates acides ou sur les phosphates insolubles; j'ai lieu d'espérer, d'après les résultats constatés jusqu'ici, que je pourrai obtenir un grand nombre de chlorophosphates et de chloroarséniate bien cristallisés.

Dans les séances des 20 janvier et 2 février, M. Pasteur a fait deux leçons ayant pour objet l'exposé de ses recherches sur la dissymétrie moléculaire des substances organiques naturelles. Ces leçons seront publiées.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1859.

Présidence de M. Pasteur.

M. Mène adresse la note suivante :

**Analyses des schistes bitumineux situés dans le Bugoy,
près Belley (Ain), par M. Ch. MÈNE.**

Ces schistes se trouvent à Saint-Germain les Paroisses, au bord d'un lac; ils sont gris et assez durs ; leur richesse en matière combustible est assez grande pour avoir fait tenter à certains industriels d'en retirer une huile propre à l'éclairage ; malheureusement les résultats n'ont pas confirmé les espérances, et cela se comprend. Ces schistes ne sont pas des schistes bitumineux proprement dits, comme ceux d'Autun ou de Merat, c'est-à-dire faisant partie du terrain houillier, ce sont des couches de calcaires collées les unes aux autres, imprégnées de matières bitumeuses analogues aux pétroles et aux asphaltes. Ces substances se trouvent en plein dans le terrain jurassique et dans les étages du système oolithique. Ce qui les caractérise est un poisson fossile du genre *synodus*, décrit par M. Thiollière. Presque tous les gîtes que j'ai vus se trouvent par bandes de 5 mètres d'épaisseur sur des versants de montagnes, avec une inclinaison variant de 40 à 55°.

Les analyses m'ont donné :

	Échantillons riches.		Échantillons pauvres.
Eau	0,050	0,045	0,030
Sulfate de chaux	0,030	0,025	0,005
Silice	0,045	0,065	0,015
Alumine	0,015		
Acide carbonique	0,105	0,125	0,247
Chaux	0,130	0,120	0,330
Matières bitumineuses	0,155	0,155	0,090
Chaux	0,420	0,420	0,255
Carbonate de magnésie	0,015	0,010	0,008
Sulfure de fer	0,020	0,025	0,015
Perte	0,015	0,010	0,005
	1,000	1,000	1,000

J'ai mis la chaux en deux fois, l'une avec l'acide carbonique et constituant le carbonate de chaux attaqué par l'acide chlorhydrique; l'autre avec les matières bitumeuses avec lesquelles elle est combinée, puisque l'acide chlorhydrique ne l'attaque pas. Cette chaux n'est mise en liberté que par la calcination ou par la combustion du schiste.

A la distillation ces schistes donnent 1,8 à 2 % d'huile brute dont on peut retirer 20 % d'huile analogue au pétrole et pesant au densimètre 95°, puis des goudrons, des gaz, etc.

Le résultat de la distillation donne :

	1 ^{er} échantillon.	2 ^e échantillon.
Silice	0,06550	0,08285
Alumine et fer	0,01950	0,02215
Charbon pur	0,00805	0,00780
Acide carbonique	0,39670	0,38080
Chaux	0,50880	0,50430
Soufre	0,00410	0,00400
Perte	0,00035	0,00410

J'ai mis ces décimales parce que, pour la silice, l'alumine, le soufre, j'ai opéré sur 100 grammes.

Ces résidus servent d'amendement pour la Bresse. On doit penser que ces schistes doivent leurs matières bitumineuses au voisinage des lignites de Douvres et de la Tour-du-Pin, ainsi qu'aux asphaltes de Seyssel.

Dans une séance extraordinaire, qui a eu lieu le 17 février, M. H. Sainte-Claire Deville a exposé les recherches qu'il a entreprises avec M. Troost sur les densités de vapeur.

SÉANCE DU 24 FÉVRIER 1860.

Présidence de M. Paul Thenard.

M. Roussin fait la communication suivante :

Note sur la préparation du nitrosulfure de fer, par M. L. ROUSSIN.

Parmi les divers procédés qui peuvent être mis en usage pour préparer le binitrosulfure de fer, et que l'auteur a signalés dans son mémoire sur les nitrosulfures doubles, il n'en est pas de plus simple et de plus économique que l'emploi de l'azotite de potasse et du sulfure de sodium.

L'azotite est préparé de la façon suivante : deux kilogrammes de potasse caustique du commerce sont dissous dans quatre litres d'eau, et la dissolution introduite dans un vase en grès très-élevé est saturée par les vapeurs nitreuses qui proviennent de l'action de l'acide azotique sur l'amidon. Lorsque le liquide possède une réaction acide, on arrête le dégagement des vapeurs nitreuses et l'on sépare par le filtre la silice qui nage dans la liqueur. Le liquide est alors évaporé à moitié et mis à cristalliser : tout le nitrate de potasse se dépose et la liqueur surnageante est évaporée jusqu'à siccité, puis fondue dans une capsule de platine et coulée sur une plaque de tôle ou de marbre. On conserve ce sel dans un flacon bien fermé, attendu qu'il est fort hygrométrique.

Pour préparer le binitrosulfure de fer, les proportions à employer sont les suivantes :

Azotite de potasse sec	210 parties.
Sulfure de sodium cristallisé	150 »
Sulfate de protoxyde de fer cristallisé	350 »

L'azotite de potasse et le sulfure de sodium sont dissous dans deux litres d'eau. Le sulfate de fer est de son côté dissous dans deux litres d'eau bouillie, et cette solution est versée petit à petit, en agitant sans cesse, dans la solution précédente contenant le mélange de l'azotite et du sulfure. Il se produit d'abord un abondant précipité noir qui se redissout à peu près entièrement. La liqueur est alors portée à l'ébullition et filtrée bouillante. La solution est tellement colorée qu'elle paraît noire ; par le refroidissement, il se dépose des cristaux brillants à reflets métalliques qu'une seconde cristallisation purifie entièrement.

Il se dégage toujours dans cette préparation un peu de bioxyde d'azote qui boursoufle la matière. Il est bon que la capsule qui contient le mélange en ébullition ne soit remplie qu'à moitié.

Le sulfure de potassium, le sulfure d'ammonium peuvent remplacer le sulfure de sodium, de même que l'azotite de soude remplace avantageusement l'azotite de potasse. Les quantités seront seulement modifiées proportionnellement au nouvel équivalent.

M. Terreil fait la communication suivante :

Analyse du dépôt ocracé qui se forme au fond des réservoirs des eaux minérales de Saint-Nectaire, par M. A. TERREIL.

Le dépôt ocracé des eaux de Saint-Nectaire se présente sous forme d'une boue d'un jaune de rouille à la surface, mais qui conserve une

teinte verdâtre dans les parties qui sont privées du contact de l'air; cette teinte verte est due à un composé de fer au minimum, qui passe rapidement au maximum d'oxydation au contact de l'air.

L'analyse qualitative m'ayant démontré que ce dépôt ocracé contient une certaine proportion de silice soluble dans les acides et dans les alcalis fixes, j'ai été obligé de laisser la matière se sécher spontanément, afin de pouvoir doser cette silice soluble; dans cet état de dessiccation, la substance a conservé 11 % d'eau, et pendant l'exposition à l'air, tout le fer a passé au maximum d'oxydation.

L'analyse a fourni, pour la composition en centièmes de la matière, les nombres qui suivent :

Carbonate de chaux	36,50
Carbonate de magnésie	7,60
Carbonate de baryte ?	traces
Sous-arséniat de fer	4,57
Oxyde de fer	17,59
Alumine	4,12
Carbonates alcalins	traces
Chlorures alcalins	traces
Silice soluble	4,52
Roche quartzreuse et mica	14,11
Matières organiques azotées	traces
Eau	10,85
	<hr/>
	99,86

Il résulte de cette analyse que les eaux de Saint-Nectaire, en perdant l'excès d'acide carbonique qu'elles renferment lorsqu'elles arrivent au contact de l'air atmosphérique, laissent déposer presque tous les composés insolubles qu'elles retenaient en dissolution à la faveur de l'acide carbonique.

Il résulte également de cette analyse que les dépôts ocracés, et par conséquent les eaux de Saint-Nectaire elles-mêmes ne contiennent point d'acide phosphorique ni de strontiane, ainsi qu'on l'a avancé, et si j'ai marqué d'un point de doute le carbonate de baryte que j'y ai trouvé, c'est que pendant que la substance se desséchait spontanément au contact de l'air, on pulvérisait et on tamisait dans mon laboratoire du carbonate de baryte pour faire le traitement du minerai de lithine.

Dans l'analyse précédente, on trouve près de 5 fois plus de carbonate de chaux que de carbonate de magnésie; en faisant l'analyse de l'eau minérale, c'est l'inverse qui se présente; le carbonate de magnésie est donc plus soluble dans l'acide carbonique que le carbonate de chaux.

En analysant les eaux de Saint-Nectaire, on a beaucoup de peine à constater la présence de l'arsenic ; ce métalloïde existe au contraire en assez grande quantité dans le dépôt ocracé de ces eaux, puisqu'on peut le doser à l'état de sulfure.

Enfin, l'eau minérale et le dépôt contiennent une assez forte proportion de silice soluble ; et cette silice, ainsi que le dégagement d'hydrogène sulfuré qu'on observe aux sources de Saint-Nectaire, sembleraient prouver que dans leur parcours souterrain les eaux minérales de Saint-Nectaire passent sur ces sulfures si curieux que l'eau décompose, et qui ont été si bien étudiés par M. Fremy.

M. Guignet fait la communication suivante :

Simple observations sur les propriétés tinctoriales de l'albumine,
par M. GUIGNET.

Toutes ces observations ont porté sur un tissu de coton imprimé avec de l'albumine et vaporisé de manière à coaguler l'albumine.

Dans les parties ainsi albuminées, le coton prend facilement certaines teintures qui ne prennent que sur la laine et la soie ; il se teint en jaune par l'acide picrique, en rouge par la fuchsine, etc.

Cette propriété est connue et appliquée depuis longtemps dans les fabriques. J'ai observé quelques faits qui révèlent de nouvelles propriétés tinctoriales de l'albumine que l'industrie saura sans doute utiliser aussi.

Un tissu imprimé en albumine se mouille promptement dans l'eau pure, mais les parties albuminées ne se pénètrent d'eau que lentement.

Si l'on ajoute à l'eau un liquide insoluble dans l'eau et qu'on agite vivement, ce liquide se portera seulement sur les parties albuminées et les teindra s'il contient une matière colorante d'une nature convenable.

Exemples : eau et huile grasse tenant en dissolution de l'orcanette ; eau et aniline brute (qui teint l'albumine en brun), etc.

L'iode en dissolution aqueuse teint l'albumine en jaune. Au contact de l'eau tenant de l'amidon en suspension, cette teinte jaune passe au vert, puis au bleu, et disparaît complètement. L'iode quitte alors l'albumine pour se porter sur l'amidon et la coloration bleue devient insensible dans la masse.

Le chromate neutre de potasse ne donne à l'albumine aucune tein-

ture. Mais le bichromate, ou la dissolution étendue d'acide chromique, la teint en jaune.

L'albumine ainsi teinte prend une couleur jaune citron vif dans une dissolution d'acétate de plomb, rouge dans une dissolution assez concentrée de nitrate d'argent, noire dans un bain de campêche, etc.

Le permanganate de potasse teint l'albumine en brun, sans teindre les parties non albuminées. Je me suis rencontré sur ce point avec M. Terreil, qui emploie le permanganate pour teindre la laine et la soie en marron solide.

L'albumine se teint en brun jaune pâle dans une dissolution d'un sel de peroxyde de fer (à l'ébullition). Ainsi préparée, elle prend une couleur bleue avec le cyanoferrure de potassium, violette avec la décoction de garance, noire avec celle de campêche, etc.

Dans une dissolution de sulfate de cuivre, l'albumine ne prend aucune teinture, mais elle se colore en bleu dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacale. Cette teinte bleue devient, par l'action des alcalis (par exemple de l'eau de chaux) d'un violet lilas très-vif. Avec le cyanoferrure de potassium on obtient la teinte rouge marron du cyanoferrure de cuivre.

La dissolution ammoniacale de cobalt teint aussi l'albumine.

Les sels d'or, de platine, de palladium teignent l'albumine en jaune sans attaquer le tissu non albuminé. L'albumine teinte avec le chlorure d'or devient d'un violet foncé presque noir avec le protochlorure d'étain ou le sulfate de protoxyde de fer. L'albumine teinte avec le chlorure de platine se colore en brun jaune vif avec le protochlorure d'étain.

Enfin, ce qui était facile à prévoir, l'albumine imprimée sur coton fixe aussi du bichlorure de mercure et prend la teinte écarlate du bi-iodure quand on la traite par une dissolution très-étendue d'iodure de potassium.

M. Wurtz expose, au nom de M. Boutlerow, les résultats du travail suivant :

Sur les produits de la réaction de l'éthylate de soude sur l'iodoforme
par M. Alex. BOUTLEROW.

On sait que dans cette réaction il se forme, outre l'iodure de méthylène, un acide huileux volatil que je présumais appartenir à la série $C^mH^{2m}O^2$. Mes recherches récentes démontrent qu'il n'en est pas tout à fait ainsi, et qu'il y a formation de deux acides différents.

En traitant par l'eau le produit de la réaction de l'éthylate de soude sur l'iodoforme, on précipite l'iodure de méthylène et on obtient un liquide aqueux qui tient en dissolution l'iodure de sodium et les sels des acides formés dans la réaction. Distillé avec un excès d'acide tartrique (qui met en liberté les acides organiques sans décomposer l'iodure métallique), ce liquide fournit une dissolution des acides. En neutralisant cette dernière avec du carbonate de soude, évaporant presque à siccité et en ajoutant avec précaution au résidu de l'acide sulfurique concentré, on voit une couche huileuse acide surnager à la surface du mélange. Lorsqu'on distille, avec un thermomètre, l'huile, séparée de la solution aqueuse, entre en ébullition vers 100°. Quand une certaine portion a passé entre 100° et 105°, le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 180° et peu à peu jusqu'à 200°. En rectifiant les liquides obtenus, on en retire deux portions principales : la première bout un peu au-dessus de 100° et paraît contenir une certaine quantité d'eau ; la seconde, plus grande, passe à la distillation entre 195° et 198°, tandis que les autres portions contiennent les mélanges de ces deux acides. La première portion contient l'acide acrylique ; elle est incolore, fortement acide, miscible à l'eau en toutes proportions et possède une odeur analogue à celle de l'acide acétique. Combinée avec la chaux ou la litharge elle donne des sels gommeux et avec la soude un sel cristallisable.

Neutralisée avec du carbonate de soude et traitée par le nitrate d'argent, ou bien saturée par le carbonate d'argent, elle fournit un sel qui noircit promptement à la lumière et se réduit en partie à la température de l'ébullition, en déposant une poudre noire d'argent métallique. La solution concentrée et bouillante du sel argentique donne, si l'on filtre rapidement, des cristaux blancs grenus ayant l'aspect de la sciure de bois, à laquelle M. Redtenbacher compare l'une des formes sous lesquelles il a obtenu l'acrylate d'argent. Chauffé sur une lame de platine, le sel brunit et se décompose instantanément avec une vive incandescence, en laissant de l'argent métallique ; chauffé dans un tube, il produit une faible explosion en répandant des vapeurs jaunes et se convertit, avec augmentation considérable de volume, en une masse grise et poreuse qui, chauffée davantage, donne de l'argent métallique. On voit que le sel possède toutes les propriétés de l'acrylate d'argent ; d'ailleurs, son identité avec celui-ci est encore établie par la comparaison avec le sel obtenu directement au moyen de l'acide acrylique et par l'analyse dont les nombres, quoique ne s'accordant pas tout à fait avec la théorie, ne laissent pourtant aucun doute sur la

nature du corps. La différence s'explique par la quantité trop faible employée et qui ne permettait pas de recourir à de nouvelles cristallisations.

0,2000 de la matière ont donné 0,1400 d'acide carbonique et 0,0412 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
C —	19,10	»	»	20,10
H —	2,25	»	»	1,67
Ag —	»	60,32	60,30	60,33

L'acide passant à la distillation entre 195° et 198° constitue un liquide incolore un peu visqueux. Il a une saveur franchement acide et une odeur particulière qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique dilué et celle des feuilles de *Pelargonium zonale*. Il se dissout aisément dans l'eau, l'alcool, l'éther, et se sépare de la solution aqueuse sous la forme d'une couche huileuse quand on y ajoute du sulfate de soude ou du chlorure de calcium. Dans un mélange de neige et de sel marin, il devient plus visqueux, mais reste liquide.

A une température élevée, il bout en se colorant peu à peu et en laissant enfin une petite quantité d'un résidu charbonneux. Cette décomposition partielle explique l'absence d'une température d'ébullition entièrement constante. Cet acide décompose facilement les carbonates et forme des sels. Les sels de soude, de baryte et de plomb sont très-solubles et ne cristallisent point. Après l'évaporation, le premier reste sous la forme d'une masse visqueuse et gommeuse attirant l'humidité de l'air, et les deux derniers sous la forme d'une substance incolore et vitreuse. Le sel de chaux est facilement soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. En évaporant lentement la solution aqueuse, on l'obtient en cristaux incolores, prismatiques et groupés en étoiles; sa saveur est piquante, salée et amère. Chauffé jusqu'à 160° ou 170°, il perd de l'eau et se convertit en une masse gommeuse cassante.

Le sel cuivrique est très-soluble dans l'eau et cristallise difficilement. Le sel d'argent s'obtient en précipitant le sel de soude par le nitrate d'argent; il se présente sous la forme d'un précipité volumineux, blanc et caillebotté: peu soluble dans l'eau froide, il l'est davantage dans l'eau chaude. Par le refroidissement de la solution saturée et bouillante, il cristallise en petites aiguilles soyeuses réunies en faisceaux. Si on le chauffe, il noircit, fond et se décompose en dégageant des vapeurs acides douées d'une odeur analogue à celle de l'acide libre, et donne un résidu d'argent métallique.

Les analyses du sel d'argent cristallisé séché à la température ordinaire sur l'acide sulfurique et l'analyse de l'acide qui a passé à la distillation entre 195° et 198° ont conduit aux formules $C^5H^9AgO^3$ et $C^5H^{10}O^3$.

I. 0,1913 de sel ont donné 0,1855 d'acide carbonique et 0,0695 d'eau.

II. 0,4047 de sel ont fourni 0,3965 d'acide carbonique et 0,1495 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	Expériences.					Théorie.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C —	26,45	26,71	»	»	»	26,66
H —	4,02	4,10	»	»	»	4,00
Ag —	»	»	48,13	47,90	48,04	48,00

0,3065 d'acide ont produit 0,5680 d'acide carbonique et 0,2350 d'eau,

En centièmes :

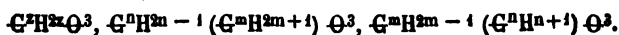
	Expérience.	Théorie.
C —	50,53	50,84
H —	8,51	8,47
O —	40,96	40,68

On voit que d'après sa composition l'acide nouveau appartient à la série lactique. Sa volatilité, quoique imparfaite, ne paraît pas s'accorder tout à fait avec les propriétés des acides $C^nH^{2n}O^3$: de même les recherches de M. Wurtz ont démontré que le point d'ébullition des glycols n'obéit pas à la loi ordinaire. Il ne serait pas impossible que l'oxygène, qui en général diminue la volatilité, entrant dans la composition en quantité plus petite relativement au carbone et à l'hydrogène à mesure que la molécule devient plus grande, pût contrebalancer, jusqu'à un certain point, l'influence opposée de C^2H^2 qui s'ajoute.

En ce qui concerne la consistance de l'acide dont il s'agit, M. Strecker a décrit l'acide leucique qui appartient à la même série, comme un liquide huileux.

Quoi qu'il en soit, on pourra provisoirement nommer le corps nouveau *acide valérolactique*.

Cet acide paraît offrir une certaine analogie avec ceux que M. Heintz a obtenus récemment en faisant réagir différents alcools sodés sur l'acide monochloracétique, et dans lesquels il paraît avoir retrouvé l'abaissement du point d'ébullition avec l'augmentation de poids de la molécule. Ses recherches permettent de prévoir l'existence de plusieurs corps acides nouveaux, isomères entre eux ainsi qu'avec les acides de la série lactique. Cette isomérisie peut être exprimée par les formules générales suivantes et dans lesquelles $z = n + m$.



M. Heintz pense que les substances qu'il a préparées, n'étant pas décomposées par la potasse, ne peuvent pas être considérées comme des acides méthyl-éthylglycolique, etc.; mais cette conclusion me paraît être prématurée. Une fois la formation de l'acide lactique, au moyen de l'eau et de l'acide chloropropionique démontrée, et l'acide lactique reconnu bibasique, on devra, à cause de leur mode de formation, considérer les substances nouvelles comme étant des éthers acides. En même temps, il est probable que les corps entrevus par M. Heintz au moyen de l'action des acides monochlorés sur les sels des acides monobasiques, rentreront dans la même série que l'acide lacto-butyrique de M. Wurtz et l'acide benzolactique de MM. Strecker et Socoloff, etc. L'acide lactique, quoique bibasique, n'échange pourtant pas, sous l'influence de la potasse, le second atome d'hydrogène contre le métal, et ce n'est que dans des conditions spéciales qu'on obtient ses dérivés bibasiques. Or l'action du perchlore de phosphore étant le moyen de les préparer, l'étude de l'action de ce même agent sur les nouveaux corps devrait être choisie de préférence pour déterminer leur véritable nature. Il est vrai que l'acide méthylsalcicylique est décomposé par la potasse, mais on ne doit point pour cela attribuer la même propriété aux éthers acides de la série lactique, vu que les acides aromatiques possèdent leurs qualités spéciales, différentes de celles des acides gras. Toutefois, dans la pensée que la substance obtenue par moi pouvait bien être un éther acide, et m'appuyant sur les considérations qui viennent d'être développées, je résolus d'étudier l'action du perchlore de phosphore sur le valérolactate de chaux. Si l'acide valérolactique et l'acide lactique étaient véritablement homologues, il faudrait s'attendre à obtenir le chlorure de valéryle monochloré qui, décomposé par l'eau, donnerait de l'acide monochloro-valérique; ce dernier, sous l'influence de l'hydrogène naissant, régénérerait l'acide valérique. Malheureusement, n'ayant pas assez de matière à ma disposition, je n'ai pas pu obtenir des résultats certains.

Lorsqu'on mélange rapidement un équivalent de valérolactate de chaux desséché à 160° ou 170°, et réduit en poudre fine, avec deux équivalents de perchlore de phosphore, une vive réaction se manifeste aussitôt; il se dégage de l'acide chlorhydrique et en distillant on obtient un produit organique chloré et de l'oxychlorure de phosphore. On sépare le produit chloré en ajoutant au mélange bien refroidi de ces deux corps, de la glace en morceaux, tant qu'il y a réaction. On obtient un liquide plus dense que l'eau, neutre au papier et possédant une odeur particulière qui irrite les yeux. Il ne peut pas être dis-

tillé sans se décomposer en partie; son point d'ébullition paraît être situé entre 150° et 160°. Avec de l'eau, à la température d'ébullition, il se décompose lentement en donnant une dissolution fortement acide, contenant de l'acide chlorhydrique et un acide organique chloré. Lorsqu'on traite cette dissolution par du carbonate d'argent, on obtient du chlorure d'argent et un liquide qui a la propriété de se troubler par l'ébullition, en donnant encore du chlorure d'argent. Cette dernière décomposition ne s'effectue d'ailleurs que très-lentement. Le sel d'argent obtenu par l'évaporation du liquide saturé à la température de l'ébullition paraît avoir une grande analogie avec le valérolactate d'argent, mais le résidu de sa décomposition par la chaleur, quoique renfermant de l'argent métallique en plus grande quantité, contient aussi du chlorure d'argent. Les parties les moins volatiles du produit obtenu dans la réaction sur le valérolactate de chaux du perchlore de phosphore, distillées avec de l'eau, ont donné une dissolution qu'on a traitée par le zinc métallique et l'acide sulfurique dilué. Distillée de nouveau et neutralisée avec du carbonate d'argent, cette dissolution a fourni un sel qui, décomposé par l'acide sulfurique ou oxalique, exhalait une odeur analogue à celle de l'acide valérique. J'espère pouvoir poursuivre mes recherches dans quelques mois; en attendant, toute conclusion tirée de ces faits serait encore prématurée mais en finissant, je crois devoir faire remarquer qu'il existe un certain rapport entre la composition des matières employées pour la préparation de l'iodure de méthylène et celle des deux acides qui se forment dans cette réaction. On sait que l'acide acrylique se décompose en acides formique et acétique. D'un autre côté, les expériences de MM. Bertagnini et Harnitzky, ont démontré que l'acide cinammique qui se décompose en acides benzoïque et acétique et qui est analogue à l'acide acrylique, peut être formé avec l'aldéhyde ou l'acide benzoïque et le groupe C^2H^3 renfermé dans les dérivés acétiques. De même l'iodoforme, renfermant CH_3 , qui est analogue à C^2H^3 de l'aldéhyde acétique, et un dérivé éthylique (l'éthyle se transformant facilement en acétyle), peuvent fournir l'acide acrylique.

De plus, si l'on rapporte l'acide propionique C^3H^5O , H^1O au type carboné C^3H^6 , l'acide acrylique C^3H^3O , H^1O devra être rapporté au type carboné C^3H^6 . Or, nous savons que ce type se combine directement avec deux molécules monobasiques en passant au type C^3H^8 ; il a deux unités d'affinité libre. On sait de plus qu'une molécule qui n'a pas d'affinité libre devient monobasique quand une molécule monobasique se sépare d'elle. Il faut donc admettre qu'une molécule bibasi-

que peut se combiner directement avec une molécule qui n'a pas d'affinité libre ; car toutes deux deviendront monobasiques si la seconde cède à la première une molécule monobasique. Ainsi l'acide acrylique pourrait, dans certaines conditions, se combiner avec l'alcool, et on a en effet : $C^3H^4O^2 + C^2H^6O^2 = C^5H^{10}O^2$.

A mon avis, il est probable qu'une pareille formation de l'acide valérolactique pourra un jour être réalisée. Quoi qu'il en soit, la formation synthétique de corps aussi complexes que les acides obtenus dans la réaction qui s'opère entre l'iodoforme et l'éthylate de soude, est un fait digne d'attention.

Dans une séance extraordinaire, qui a eu lieu le 2 mars, M. Ad. Wurtz a traité du glycol et de ses principaux dérivés.

SÉANCE DU 9 MARS 1860.

Présidence de M. Paul Thénard.

M. Bauer fait la communication suivante :

Sur l'oxyde d'amylène, par M. A. BAUER.

Les travaux de M. Wurtz ont démontré que l'on obtient l'oxyde d'éthylène C^2H^4O (1) en décomposant le glycol chlorhydrique $\begin{matrix} C^2H^4O \\ | \\ Cl \end{matrix}$ par une solution aqueuse de potasse.

Le glycol chlorhydrique se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol chauffé à 100°.

D'après les conseils de M. Wurtz j'ai essayé de préparer par un procédé analogue l'oxyde d'amylène. A en juger par l'analogie avec l'oxyde d'éthylène, ce corps promettait d'avoir des propriétés très-curieuses.

Je vais décrire les expériences que j'ai faites pour arriver à ce but ; et je présenterai d'abord quelques observations sur la préparation du glycol amylnique.

Préparation de l'amyglycol. — La préparation de l'amyglycol est une opération assez difficile. Les difficultés viennent d'abord de l'impossibilité de préparer le bromure d'amylène à l'état de pureté.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LV.

Le bromure d'amylène se prépare par l'action directe du brome sur l'amylène. On introduit l'amylène dans un ballon à long col, on entoure le ballon d'un mélange réfrigérant, et on ajoute le brome goutte à goutte. Lorsqu'on a ajouté une certaine quantité de brome, l'amylène s'échauffe tellement, au milieu même du mélange réfrigérant, qu'on est obligé d'attendre quelque temps avant de continuer l'opération.

On ajoute du brome jusqu'à ce que la liqueur reste colorée; on lave ensuite avec une solution aqueuse de potasse et puis avec de l'eau; on dessèche le bromure d'amylène ainsi lavé en le laissant quelques heures en contact avec du chlorure de calcium, et on le soumet à la distillation.

Il bout entre 170 et 175°; mais il se décompose partiellement à cette haute température. La liqueur se colore en brun, et il se dégage des vapeurs bromhydriques. Quand on chauffe davantage, la température s'élève jusqu'à 200° et au-dessus; alors la liqueur noircit et on obtient un résidu charbonneux.

Il suffit, lorsqu'il s'agit de la préparation de l'amylglycol, de soumettre le liquide à une distillation partielle jusqu'à ce que le thermomètre marque 160°. De cette manière on ne perd pas beaucoup de matière par la décomposition qui résulte de la chaleur. Je dois ajouter que quand on n'a pas desséché le bromure d'amylène avant de le soumettre à la distillation, la décomposition, accompagnée d'un dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique, commence déjà à la température de 80°, tandis qu'en employant un bromure bien desséché, cette décomposition ne se manifeste qu'à une température de 170 à 180°.

En chauffant le bromure d'amylène brut, on remarque que le thermomètre se maintient quelque temps à la température de 30 à 35°; il passe une grande quantité d'une liqueur douée d'une odeur éthérée; ce liquide ne contient que peu de brome, dont on peut le débarrasser presque complètement par des distillations répétées.

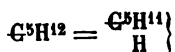
Cette liqueur, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

0^{gr},365 de matière ont donné 1^{gr},1228 d'acide carbonique et 0^{gr},5793 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone	83,90	C ⁵	83,33
Hydrogène	16,72	H ¹²	16,66
	<hr/>		<hr/>
	100,62		99,99

Ces nombres s'accordent sensiblement avec les nombres calculés pour la formule de l'hydrure d'amyle



Il est probable que ce corps se produit, en même temps que l'amylène; par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Il ne peut pas être séparé de l'amylène par la distillation fractionnée, parce que son point d'ébullition, qui est placé à 30°, est trop près de celui de l'amylène, situé à 35°.

Ce liquide ayant passé à la distillation, on remarque, en chauffant davantage le bromure d'amylène brut, que le thermomètre s'élève presque uniformément de 50 jusque vers 160°. De 50 à 100° il passe encore beaucoup d'hydrure d'amyle mélangé avec l'amylène bromé C^5H^9Br . De 100 à 160° il ne passe que très-peu de liquide; mais la liqueur se colore fortement en brun.

Le bromure d'amylène obtenu par ce procédé n'est pas pur; car on sait par les travaux de M. Cahours (1) que lorsqu'on fait agir le brome sur l'amylène on obtient avec le bromure d'amylène les corps suivants: l'amylène bromé C^5H^9Br , le bromure d'amylène bromé C^5H^9Br, Br^2 et l'amylène bibromé $C^5H^8Br^2$. Par l'action de la chaleur il se produit peut-être encore d'autres corps, et le bromure d'amylène, que l'on emploie pour la préparation de l'amyglycol, contient sans doute une quantité plus ou moins grande de ces produits accessoires, qui produisent, en réagissant sur l'acétate d'argent, différents corps.

En effet la quantité de brome contenue dans la liqueur que nous considérons comme le bromure d'amylène est très-variable. Pour calculer la dose de sel d'argent qu'on doit employer pour décomposer une certaine quantité de bromure d'amylène, il est nécessaire de déterminer la quantité de brome contenue dans le bromure à employer. Il ne suffit pas d'augmenter légèrement la quantité théorique de bromure, car bien souvent le bromure d'amylène obtenu par le procédé indiqué plus haut contient plus de brome que la théorie ne permet de le prévoir. Cette circonstance s'explique par la décomposition du bromure par la distillation, qui donne naissance à l'acide bromhydrique, qui se dissout en partie dans le bromure d'amylène.

L'action de l'acétate d'argent sur le bromure d'amylène est complète, mais ne se fait que lentement.

Pour faire le mélange de bromure avec le sel d'argent, on ajoute

(1) Cahours, *Comptes rendus de l'Académie*, t. xxxi, p. 294.

d'abord à l'acétate d'argent contenu dans un mortier autant d'acide acétique qu'il est nécessaire pour former une pâte molle; on introduit cette pâte dans un ballon à long col et on y verse ensuite le bromure en l'agitant fortement. Le mélange s'échauffe, et il faut le refroidir jusqu'à ce que la première réaction soit finie. Il est de beaucoup préférable d'opérer de cette manière plutôt que de faire le mélange du sel d'argent avec le bromure d'amylène dans un mortier. Dans ces circonstances la réaction est très-vive et donne lieu à un grand dégagement de chaleur. Mais je crois que c'est surtout cette violente réaction qui donne naissance à l'amylène bromé qu'on obtient toujours comme produit accessoire avec l'amylglycol, et qui peut se former en vertu de l'équation suivante :



En opérant avec toutes les précautions que je viens d'indiquer, on n'obtient que très-peu de cette substance.

Lorsque la première réaction est terminée, on place le ballon dans un bain-marie et on le chauffe vers 100°. Pour une quantité de 300 à 400 grammes de bromure d'amylène, la réaction s'accomplit en 5 ou 6 jours. Le contenu du ballon doit être traité par l'éther, comme l'a indiqué M. Wurtz. En distillant l'acétate on ne recueille que le liquide qui passe au-dessus de 140°. Lorsque l'on a bien opéré on obtient un acétate presque incolore. Cependant il n'est jamais pur et contient encore de l'acide acétique libre : il est acide, tandis que l'acétate d'amylglycol pur est parfaitement neutre.

La saponification de l'acétate doit être faite avec de la potasse récemment chauffée au rouge et pulvérisée aussi finement que possible. Il est absolument nécessaire que l'acétate soit exempt d'acide acétique; s'il contenait une certaine quantité de cet acide, en le mettant en contact avec l'hydrate de potasse sec, il se produirait de l'acétate de potasse et de l'eau; l'eau dissout ensuite la potasse qu'on a ajoutée de nouveau, de sorte qu'il se forme deux couches, et il est impossible de continuer la saponification. Pour éviter ces inconvénients il faut d'abord ajouter une petite quantité de potasse, à peu près le dixième du poids de l'acétate, ensuite on distille au bain d'huile et on chauffe le produit de la distillation jusqu'à 170°. Le résidu est presque pur et doit être saponifié de nouveau et en divisant l'opération, comme M. Wurtz l'a indiqué.

L'eau qui s'est produite par l'action de la potasse sur l'acide acétique passe accompagnée d'un produit bouillant vers 125°. Ce produit pos-

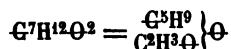
sède une odeur étherée très-agréable; c'est une combinaison renfermant de l'acide acétique. J'ai obtenu trop peu de cette substance pour la purifier et pouvoir établir sa formule. Cependant je l'ai analysée; voici les nombres que j'ai obtenus :

0^{gr},301 de matière ont donné 0^{gr},2815 d'eau et 0^{gr},7225 d'acide carbonique.

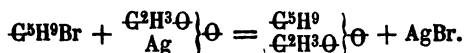
En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	65,46	C ⁷ = 65,62
Hydrogène	10,38	H ¹² = 9,37
Oxygène	" "	O ² = 25,00
		99,99

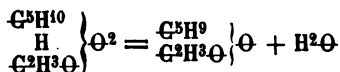
Ces nombres portent à croire que la combinaison a pour formule :



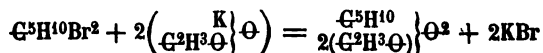
Ce corps (acétate d'angélyle) peut prendre naissance soit par l'action de l'acétate d'argent sur l'amylène bromé, selon l'équation



soit par l'action de l'hydrate de potasse sec, qui peut, dans certaines circonstances, enlever de l'eau au monoacétate d'amylglycol, en vertu de l'équation :



M. Atkinson a démontré que l'on obtient le glycol monoacétique par l'action de l'acétate de potasse sur le bromure d'éthylène. J'ai essayé de préparer par un procédé analogue l'amylglycol acétique. J'ai préparé une dissolution alcoolique d'acétate de potasse fondu, je l'ai mélangée avec le bromure d'amylène, et j'ai chauffé pendant quelques heures au bain-marie. Les deux corps ne réagissent nullement l'un sur l'autre dans ces conditions. J'ai alors ajouté une certaine quantité d'acide acétique, et j'ai chauffé davantage. Après une demi-heure on pouvait déjà constater la formation d'une certaine quantité de bromure de potassium; ce qui prouve que la réaction avait commencé. Il est donc hors de doute que la réaction suivante se produit :



mais elle ne s'accomplit que très-lentement.

Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'amylglycol. — J'ai fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'amylglycol chauffé à 100°. A peine les premières bulles avaient-elle passé, que la liqueur était déjà colorée en brun. Cette coloration avait passé au noir au moment où le glycol commençait à devenir visqueux. J'ai cessé alors de faire passer l'acide chlorhydrique, et j'ai soumis la liqueur à la distillation fractionnée.

D'abord le thermomètre est resté à 100° et est monté lentement jusqu'à 108°. L'acide chlorhydrique a passé à cette température. On a changé le récipient, et le thermomètre a continué à monter jusqu'à 200°. A cette température une décomposition complète s'est manifestée, et il est resté un résidu de charbon. Pendant cette opération il n'a passé qu'une très-petite quantité d'une substance colorée en brun. J'ai redistillé cette substance et j'ai déterminé la quantité de chlore qu'elle contenait. J'y ai trouvé 29,87 % de chlore. La formule $\left. \begin{array}{l} C^5H^{10} \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{l} O \\ Cl \end{array}$

exige 30,83 % de chlore. Je n'ai pu faire une analyse complète de cette liqueur, car la quantité totale que j'en avais obtenue était de 0^{gr},087. En admettant, d'après le dosage du chlore, que la substance analysée était l'amylglycol chlorhydrique, ce qui est douteux, il ne résulte pas moins de ces faits que la méthode que j'ai suivie pour le préparer n'est nullement praticable.

J'ai étudié ensuite l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol amylnique à la température ordinaire : les deux liqueurs réagissent l'une sur l'autre ; mais l'on ne peut pas obtenir par ce procédé l'amylglycol chlorhydrique ; il se forme d'autres produits chlorés et oxygénés.

Action de l'acide chlorhydrique aqueux sur l'amylglycol. — L'acide chlorhydrique aqueux, concentré ou étendu, réagit sur le glycol amylnique, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée. Les deux liquides, mis en contact, se mélangent sans le moindre trouble, et bientôt la liqueur prend une coloration un peu brunâtre.

En chauffant le mélange de ces deux corps vers 100°, une coloration intense se manifeste, et le glycol se transforme en plusieurs produits chlorés, parmi lesquels se trouve l'amylglycol chlorhydrique $\left. \begin{array}{l} C^5H^{10} \\ H \end{array} \right\} \begin{array}{l} O \\ Cl \end{array}$.

Ce corps reste dissous dans l'excès d'acide chlorhydrique et se décompose par la distillation.

Les essais faits pour le séparer à l'aide de l'éther ou du carbonate de potasse n'ont donné que de mauvais résultats.

Préparation de l'oxyde d'amylène. — Pour obtenir l'oxyde d'amylène j'ai opéré de la manière suivante :

J'ai mélangé une partie d'amylglycol avec un volume égal d'eau et un excès d'acide chlorhydrique aqueux. J'ai chauffé ce mélange, après l'avoir introduit dans un ballon à long col, pendant quelques heures au bain-marie, vers 100°. Au bout de ce temps la liqueur était fortement colorée en brun, et j'ai considéré la réaction comme terminée.

J'ai versé ensuite la liqueur tout entière dans une fiole munie d'un tube de dégagement et d'un tube à entonnoir. Le tube de dégagement plongeait dans le liquide bien refroidi. Après avoir monté l'appareil de cette manière, j'ai introduit par petites portions une solution aqueuse de potasse par l'entonnoir. La réaction a été très-vive. Après avoir neutralisé l'excès d'acide chlorhydrique, j'ai remarqué la production d'un liquide volatil. J'ai chauffé alors jusqu'à ce que la liqueur contenue dans la fiole commençât à bouillir.

Ce moment arrivé, toute la liqueur volatile avait passé dans le récipient; celui-ci renfermait deux couches de liquide.

La couche inférieure n'était que de l'eau; la couche supérieure renfermait l'oxyde d'amylène. J'ai séparé les deux couches à l'aide d'un entonnoir; j'ai redissillé la couche supérieure sur quelques morceaux d'hydrate de potasse sec. Je l'ai desséchée ensuite avec du chlorure de calcium et je l'ai soumise à la distillation. La plus grande partie a passé entre 90 et 100°. Cette liqueur, plusieurs fois redistillée, bouillait vers 95°. Malgré ces distillations répétées, je n'ai pas pu le débarrasser complètement d'une combinaison chlorée bouillant à la même température. C'est la cause des écarts que l'on remarque dans les analyses suivantes, que j'ai faites avec des produits de différentes opérations :

I. 0^{gr},385 de matière ont donné 0^{gr},407 d'eau et 0^{gr},981 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},262 de matière ont fourni 0^{gr},6645 d'acide carbonique et 0^{gr},277 d'eau.

III. 0^{gr},42 de matière ont donné 1^{gr},060 d'acide carbonique et 0^{gr},448 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
Carbone	69,48	69,17	69,20	C ⁵ = 69,76
Hydrogène	11,74	11,74	11,83	H ¹⁰ = 11,62
Oxygène	»	»	»	O = 18,60
				<hr/> 99,98

Les résultats de ces analyses s'accordent assez bien avec les nombres théoriques calculés d'après la formule :



qui est celle de l'oxyde d'amylène homologue, de l'oxyde d'éthylène C^2H^4O .

Du reste cette formule est confirmée par la détermination de la densité de vapeur. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,2447
Température du bain	176°
Température de la balance	11°
Baromètre	747 ^{mm}
Capacité du ballon	244 ^{cc}
Air restant	11 ^{cc}

La densité, calculée pour une condensation de quatre volumes, est de :

Expérience.	Théorie.
2,952	2,805

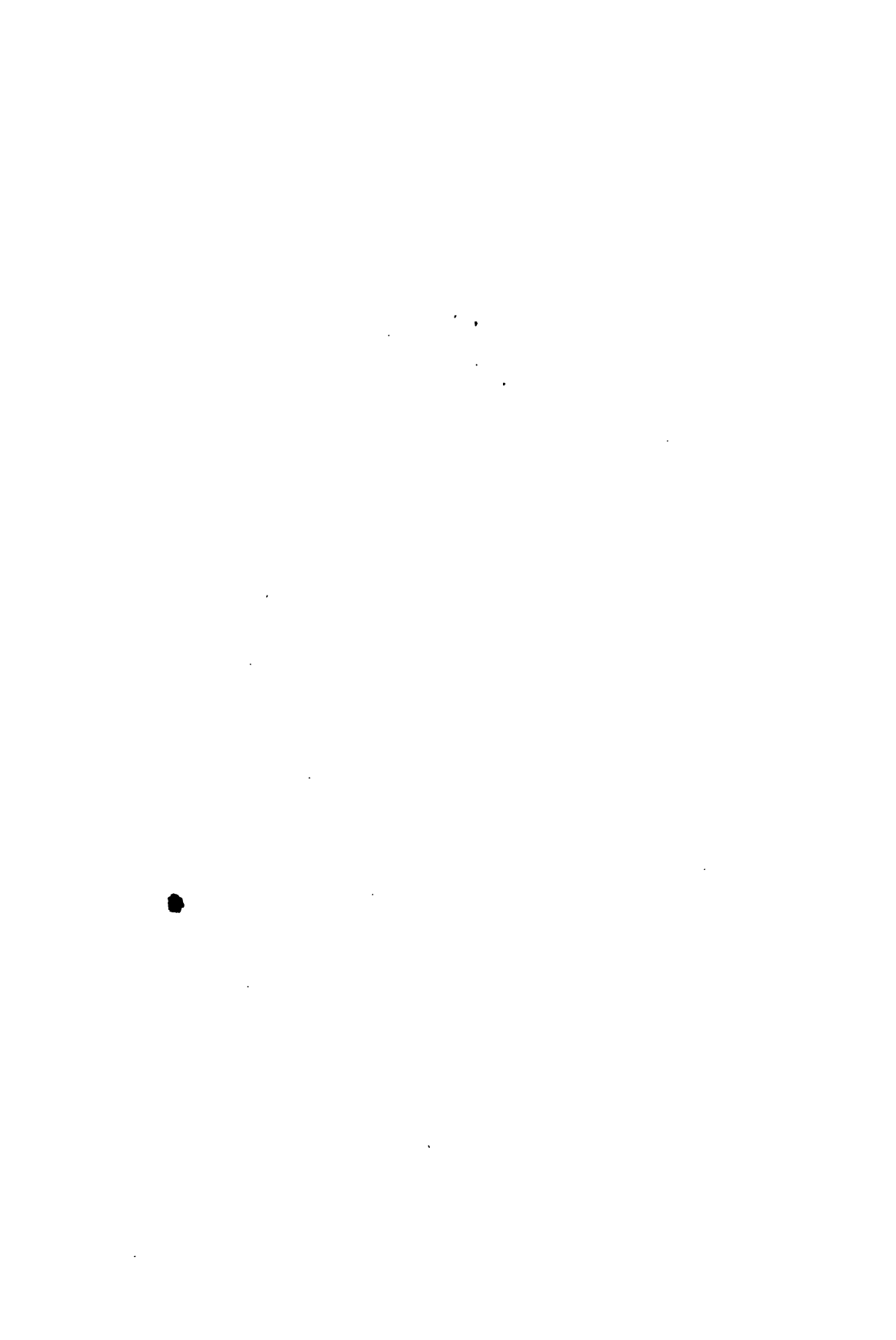
La densité de l'oxyde d'amylène liquide a été trouvée de 0,8244 à la température de 0°.

L'oxyde d'amylène bout vers 95°; il brûle facilement et avec une flamme jaune; l'odeur en est agréable et éthérée; la saveur en est âcre. Il ne se dissout pas dans l'eau. En le chauffant pendant plusieurs jours avec l'eau dans un tube scellé, je n'ai pas réussi à le transformer de nouveau en amyglycol. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans un mélange d'alcool et d'éther. Les acides se mélangent avec l'oxyde d'amylène. Chauffé avec l'acide acétique anhydre ou cristallisable, il se colore fortement en brun. Si l'on soumet la liqueur après quelques jours à la distillation, une grande partie passe avant 170°, une autre passe au-dessus de 170°. Cette liqueur offrira la composition de l'acétate d'amyglycol; mais je n'ai pas réussi à en dériver ce glycol par la saponification avec l'hydrate de potasse sec. Cet insuccès tient peut-être à cette circonstance que je n'ai pas opéré avec des quantités notables de matière.

L'oxyde d'amylène se mélange également en toutes proportions avec le glycol amylique.

Les expériences que je viens de décrire ont été faites au laboratoire de M. Wurtz, où je continue l'étude des propriétés de l'oxyde d'amylène.

Dans une séance extraordinaire, qui a eu lieu le 16 mars, M. Berthelot a traité de la synthèse en chimie organique.



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 9 MARS 1859.

Présidence de M. Paul Thénard.

M. Naquet fait la communication suivante :

Action du perchlorure de phosphore sur l'azotate de potasse,
par M. Alfred NAQUET.

Je m'étais souvent demandé comment il se faisait que l'anhydride de l'acide azotique n'eût pas été obtenu, comme celui des autres acides monobasiques, par la réaction du sel anhydre sur le chlorure du radical de l'acide préparé lui-même soit avec le perchlorure, soit avec le chloroxyde de phosphore. Je pensai que l'acide azotique anhydre ayant été le premier anhydride connu des acides monobasiques, on l'avait d'abord préparé par un procédé particulier, parce qu'à l'époque où M. Deville l'obtint, on ne connaissait pas encore le procédé général que Gerhardt indiqua peu de temps après, et que le point théorique de la possibilité de le former étant une fois acquis, on n'était plus revenu sur sa préparation à cause des dangers qu'elle présente.

Ces considérations m'ayant engagé à préparer d'abord le chlorure d'azotyle $Az\Theta^3Cl$ (1), j'essayai d'obtenir ce composé au moyen de l'azotate de potasse fondu et du perchlorure de phosphore, d'après l'équation



Je fis une première expérience sur un gramme d'azotate de potasse et deux grammes de perchlorure, afin d'éviter tout danger dans le cas où il se produirait un composé explosible. Ayant constaté par cette première expérience : 1° que les deux corps réagissaient par leur simple mélange à froid ; 2° qu'il n'y avait rien à craindre, j'entrepris la préparation sur une plus grande échelle.

(1) $\Theta = 16$, $H = 1$.

Je fondis quarante grammes d'azotate de potasse que je pulvérisai et que je mélai dans un ballon et à froid, avec 80 grammes de perchlorure de phosphore également pulvérisé (1 équivalent du second pour 1 du premier). Ces corps réagissant dès qu'ils sont en contact, on doit les introduire séparément dans le vase où l'on veut que l'action se produise, et ce n'est qu'après avoir bouché qu'on doit agiter le mélange. Dans ces conditions il se manifeste une réaction violente, et comme au ballon dans lequel était placé le mélange étaient adaptés : 1° un ballon fermé par un bouchon que traversaient un tube adducteur et un tube abducteur ; 2° un tube refroidi par un mélange de glace et de sel marin destiné à condenser ce qui ne s'arrêterait pas dans le premier de ces vases, il se condensa un liquide rouge dans chacun d'eux.

Cette première opération terminée, je chauffai le contenu du ballon récipient au bain-marie, en prenant constamment le point d'ébullition. Je recueillis ce qui passa entre 10° et 30°. Après avoir dépassé ce point, le thermomètre s'éleva jusqu'à 110° et il passa du chloroxyde de phosphore pur.

Le liquide qui avait passé entre 10° et 30° fut redistillé à la température ordinaire : je recueillis cette fois ce qui bouillait entre 0° et 5° ; enfin, dans une troisième et dernière distillation, le liquide bouillait entre — 6° et — 3°. La basse température à laquelle il se volatilise est cause que je n'ai pu l'introduire dans des ampoules qu'en donnant au tube qui les termine un diamètre assez large pour admettre un autre tube effilé qui conduisait les vapeurs du composé. Cette ampoule était placée dans un mélange réfrigérant, servait de condensateur et se remplissait avec la plus grande facilité.

Après avoir rempli plusieurs ampoules de ce liquide, j'ai fait un dosage de chlore sur 0,194 de substance. A cet effet, j'ai placé l'ampoule pleine dans un flacon bouché à l'émeri et à moitié plein d'eau, puis j'ai fermé le flacon et j'ai agité de manière à briser l'ampoule. Le liquide qu'elle renfermait s'est aussitôt décomposé en donnant de l'acide chlorhydrique que j'ai pu facilement précipiter par l'azotate d'argent.

Les 0,194 milligrammes de cette substance m'ont donné par ce procédé 0,438 de chlorure d'argent, équivalant à 0,106 de chlore. Ce nombre ne se rapprochant d'aucune formule exacte, il est probable que j'avais opéré sur un mélange. En effet, la formule AzO^2Cl exigeait 0,08, la formule $AzOCl$ 0,09, et la formule $AzOCl^2$ 0,136.

Je préparai mon composé avec beaucoup plus de soin et fis un

nouveau dosage de chlore sur 0,203. J'obtins ainsi 0,467 de chlorure d'argent, c'est-à-dire 0,1135 de chlore. La formule $Az\Theta Cl$ aurait exigé 0,110: je m'étais donc singulièrement rapproché de cette dernière formule, et si je ne l'avais pas entièrement atteinte, cela tenait sans nul doute à quelques impuretés qu'il m'avait été impossible d'enlever par des distillations à une aussi basse température.

Un premier dosage d'azote qui fut sans succès, le tube s'étant brisé au milieu de l'expérience, m'indiqua cependant un moyen exact de dosage pour ce corps; le voici :

On doit remplir de cuivre un tube à analyse organique, après l'avoir effilé par un bout, le réunir par cette extrémité effilée et à l'aide d'un tube en caoutchouc à un appareil qui dégage de l'acide carbonique. On chauffe le cuivre au rouge dès que l'air a été expulsé par l'acide carbonique, ce que l'on reconnaît en recevant les gaz sur la cuve à mercure, et voyant s'ils sont entièrement absorbés par une lessive alcaline; on éloigne l'appareil à acide carbonique, et on fixe dans le petit tube en caoutchouc une des extrémités de l'ampoule à deux pointes qui contient un poids connu de matière, puis on en casse la pointe engagée dans le tube de caoutchouc et l'on attend que la totalité de la substance soit volatilisée. Après cela on réunit l'ampoule par son autre extrémité à l'appareil qui dégage l'acide carbonique, on en casse la deuxième pointe, et l'on balaye par le courant gazeux tous les gaz qui se trouvent soit dans l'ampoule, soit dans le tube. Si l'on a eu soin de recevoir tout ce qui a passé dans une cloche graduée placée sur la cuve à mercure, il suffit de mesurer le volume de l'azote qu'elle contient après avoir absorbé l'acide carbonique par une dissolution de potasse, et de calculer le poids qui lui correspond.

Un second dosage d'azote m'a donné par ce procédé la quantité exigée par la formule $Az\Theta Cl$ à 1,5 % près; elle eût été plus exacte, sans doute, si je n'eusse oublié de traiter le gaz par le protosulfate de fer, car je me suis aperçu qu'il contenait un peu de bioxyde d'azote. 0,7065 de substance ont donné 131 centimètres cubes, c'est-à-dire 0,1645 d'azote. Ces résultats, traduits en centièmes, donnent 23,28 au lieu de 21,30 qu'exigerait la formule.

Enfin, j'ai voulu me rendre compte de la décomposition que l'acide chloroazoteux (puisque'il m'était démontré que c'était bien à ce corps que j'avais affaire) subissait en présence des bases. J'ai constaté qu'il donnait dans ce cas du chlorure et de l'azotite; j'ai mis ce dernier en évidence par le procédé que j'ai indiqué dans ma thèse pour le doctorat en médecine. (*Application de l'analyse chimique à la toxicologie, page 73.*)

SÉANCE DU 13 MARS 1860.

Présidence de M. Paul Thénard.

M. Laveine fait la communication suivante :

Sur une nouvelle méthode de classification organique,
par M. E. LAVEINE, ancien élève de l'École polytechnique.

Je dois d'abord me défendre contre un reproche que l'on serait peut-être tenté de m'adresser, celui d'un excès de rigueur. Ce défaut provient de la nature même du sujet. En effet la chimie organique n'est en réalité que la chimie du carbone; car le carbone est le seul élément essentiel des composés organiques. Il n'est donc pas étonnant que cette chimie particulière, qui n'a trait qu'à un seul élément, ait des lois plus exactes et plus rigoureuses que n'en peut avoir la chimie minérale, qui s'occupe de tous les corps simples.

C'est là un fait dont on devra tenir compte dans l'histoire des progrès de la chimie. Ainsi, depuis un certain nombre d'années, les chimistes ont négligé presque entièrement l'étude de la chimie minérale, pour s'adonner presque exclusivement à celle de la chimie organique. Cette étude, ainsi spécialisée, a d'abord été utile en habituant les chimistes à la recherche des lois qui se présentaient là presque d'elles-mêmes et en les familiarisant avec la chimie théorique; mais plus tard elle est devenue nuisible, car les chimistes sont arrivés peu à peu à avoir une confiance beaucoup trop grande dans l'exactitude des lois et des déductions théoriques, et à considérer comme générales des lois qui, déduites de la chimie organique, chimie particulière, ne pouvaient être que particulières comme elle. Or il n'y a rien qui nuise plus aux progrès des sciences que les généralisations faites à tort.

Quoi qu'il en soit, la classification actuellement en usage est celle de Gerhardt. Gerhardt ayant découvert l'existence des corps homologues fonda sur ce fait sa classification. Il forma des séries composées chacune d'un certain nombre de groupes, groupes choisis de telle sorte que chacun d'eux eût des homologues dans toutes les autres séries. Mais comme je vais le faire voir tout à l'heure, il y a des groupes qui n'ont pas d'homologues inférieurs. Aussi voit-on que dans les séries de Gerhardt les groupes d'une même série sont reliés par des réactions peu importantes qui permettent souvent de les placer indifféremment dans une série ou dans une autre. En un mot, les séries

prises en général sont bien classées, mais chacune d'elles prise individuellement est incohérente. Je me suis proposé de remédier à cet inconvénient.

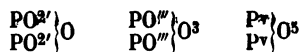
J'appelle formule rationnelle toute expression écrite destinée soit à rappeler l'existence de certains corps, de certaines réactions ou de certaines analogies, soit à indiquer que cette existence est probable ou possible.

J'appelle radical la partie commune à plusieurs corps composés se rattachant les uns aux autres, en général parce qu'ils dérivent les uns des autres.

J'appelle les radicaux mono, bi, tri, ... basiques lorsqu'ils sont susceptibles de se combiner avec 1, 2, 3, ... équivalents de chlore, d'hydrogène, etc., ou 1, 2, 3, ... demi-équivalents d'oxygène, de soufre, etc. J'évite d'employer le mot *atomique*, car en chimie on opère sur les molécules et non sur les atomes et que d'ailleurs, appliqué à un radical composé, il n'offre pas de sens (atome, insécable). J'indique la basicité des radicaux par des accents.

On voit que je ne suis pas de ceux qui pensent qu'un corps ne peut avoir qu'une ou au plus deux formules rationnelles; je pense qu'il peut en avoir beaucoup plus, et si l'on en emploie d'ordinaire qu'une ou deux, cela tient à ce que les ayant d'abord adoptées, on n'a ensuite dirigé les réactions que dans le sens de ces formules seules, de sorte qu'on n'a fait que les vérifier. Mais si l'on avait dirigé les réactions dans le sens des autres formules, on les aurait probablement vérifiées aussi.

L'acide phosphorique P^2O^5 par exemple peut recevoir trois formules:



La première n'est pas adoptée et n'a pas de composés correspondants. Cependant on peut l'admettre par analogie; car dans les corps nitrogénés NO^2 remplace H. De même, dans les émétiques arséniques et antimoniques, AsO^2 et SbO^2 remplacent H.

La seconde, qui est adoptée, correspond à une longue série de composés, l'oxychlorure de phosphore $PO^{2''}, Cl^3$, les trois phosphamides, l'acide phosphamique, etc.

La troisième, qui n'est pas adoptée, correspond cependant à un chlorure $P^{2''}, Cl^5$ et à une amide, le phospham $\begin{array}{c} P^{2''} \\ H \end{array} \} N^2$. Quant aux phosphates, ils s'expriment indifféremment par l'une ou l'autre des trois formules.

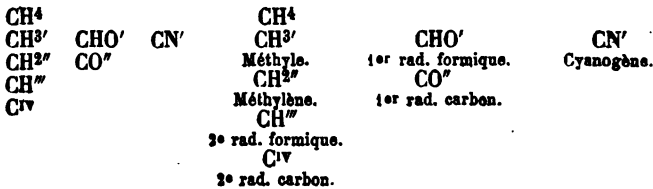
Je pense donc, en résumé, qu'un corps étant donné, on pourra décomposer sa formule brute en toutes les formules rationnelles possibles, et qu'ensuite, dirigeant, les réactions dans le sens de ces formules, on pourra les vérifier toutes, pourvu que le corps soit suffisamment stable.

En effet un corps, tel qu'il existe, forme un tout pour ainsi dire solide, de telle sorte que si on lui enlève un certain nombre d'équivalents monobasiques par exemple, on devra les remplacer par le même nombre d'éq. monobasiques, ou de demi-éq. bibasiques, ou de tiers d'éq. tribasiques, etc., pour que le corps subsiste. En d'autres termes, si à un corps on enlève 1, 2, 3, etc., équivalents monobasiques, le résidu se comportera comme un radical mono, bi, tri, ... basique. C'est sur ce fait qu'est fondée ma classification. Je commence par réunir les corps autour des radicaux qui leur servent de lien, puis je classe ces radicaux, ce qui me procure l'avantage d'avoir moins d'objets à classer, et ensuite, opérant sur les radicaux, êtres hypothétiques, celui de n'avoir pas à me préoccuper des conditions d'existence ou de non-existence de ces radicaux.

Les radicaux organiques ne contenant, outre le carbone, que de l'oxygène ou de l'hydrogène, sauf un (le cyanogène), je prendrai pour les classer une série d'hydrocarbures homologues et existants, c'est-à-dire neutres, puis leur enlevant successivement 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène, j'obtiendrai ainsi tous les radicaux hydrocarbonés. Remplaçant ensuite dans chacun d'eux l'hydrogène successivement par une quantité équivalente d'oxygène, j'obtiendrai ainsi tous les radicaux oxygénés. Tous les radicaux dérivés d'un même hydrocarbure formeront une série, et tous les composés renfermant un même radical formeront un groupe.

Je prends comme types les hydrocarbures homologues C^nH^{2n+2} .

Ainsi la première série sera :



Le cyanogène peut se déduire du méthyle par remplacement de H³ par son équivalent N.



pond au chloroforme $\text{CH}^{\text{m}}\text{Cl}^3$ (par KO alcoolique donne chlorure et formiate) ou sous-formiate d'éthyle $\left. \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}^{\text{m}}} \\ 3(\text{C}^2\text{H}^3) \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ et à une base de M. Hofmann $2\left(\begin{matrix} \text{C}^{\text{H}^{\text{m}}} \\ \text{H} \end{matrix} \right) \text{N}^3$.

C^{IV} , 2^e radical carbonique (acide carbonique $\text{CO}^{\text{r.}}\text{O}$, ou $\text{C}^{\text{IV}}\text{O}^3$) correspond à CCl^4 (par KO alcoolique donne chlorure et carbonate) et à une base de M. Hofmann $3\left(\begin{matrix} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right) \text{N}^3$.

La seconde série sera :

C^2H^6			C^2H^6		
C^2H^5	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^{\text{r}}$	C^2HO^2	C^2H^5	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^{\text{r}}$	C^2HO^2
C^2H^4	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^{\text{r}}$	C^2O^2	Éthyle.	1 ^{er} r. acétique.	1 ^{er} rad. glyoxyl.
C^2H^3	$\text{C}^2\text{HO}^{\text{r}}$		C^2H^4	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^{\text{r}}$	C^2O^2
C^2H^2	$\text{C}^2\text{O}^{\text{r}}$		Éthylène.	1 ^{er} rad. glycol.	1 ^{er} rad. oxalique.
C^2H			C^2H^3	$\text{C}^2\text{HO}^{\text{r}}$	
C^2			2 ^o rad. acétique.	2 ^o rad. glyoxyl.	
			C^2H^2	$\text{C}^2\text{O}^{\text{r}}$	
			2 ^o rad. glycolique.	2 ^o rad. oxalique.	
			C^2H		
			2 ^o rad. glyoxylique.		
			C^2		
			3 ^o rad. oxalique.		

Ces radicaux correspondent aux formules suivantes :

Acide acétique	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^{\text{r}} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^{\text{r}} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	
Acide glycolique	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^{\text{r}} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^{\text{r}} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$	
Acide glyoxylique	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{HO}^2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{HO}^2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^{\text{v}} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^3$
Acide oxalique	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{O}^{\text{r}} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$	$\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{O}^{\text{r}} \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^4$

On voit que la transformation de l'acide acétique en acide glycolique, sur laquelle on a tant discuté, n'est autre chose que la transformation de l'éthyle en éthylène ou de l'acide glyoxylique en acide oxalique ; c'est l'enlèvement d'un équivalent d'hydrogène qui rend le radical restant bibasique. Cela est bien facile à voir dans le dernier cas, car cet enlèvement peut se faire par l'acide azotique ; seulement, dans le cas de l'acide acétique, le chlorure d'acétyle chloré et le chlorure de glycolyle sont identiques, ou un seul des deux peut exister à l'état de liberté, tandis que le chlorure d'éthyle chloré et le chlorure d'éthylène existent tous deux et sont isomères.

C^{2v} correspond bien à l'acide oxalique; car on connaît C^2Cl^6 , qui par la potasse alcoolique donne du chlorure et de l'oxalate.

Ces deux exemples suffisent pour montrer comment de chaque hydrocarbure on peut déduire la série qui lui correspond. On remarquera que le nombre des groupes s'accroît à chaque série. En continuant ainsi jusqu'à $C^{30}H^{62}$, qui correspond à l'acide mélassique, on aura un premier ordre de séries comprenant les acides gras à 2 équivalents d'oxygène.

Ce premier ordre renferme déjà la plus grande partie des composés organiques, mais il existe encore d'autres ordres de séries.

Les radicaux organiques, comme les radicaux minéraux, peuvent avoir plusieurs degrés de basicité, et l'on constate en chimie organique que ces basicités sont toujours de même parité. Ainsi un radical monobasique pourra devenir tri et pentabasique, mais non bibasique; un radical bibasique deviendra tétrabasique ou neutre (O est pair), mais non monobasique.

Si l'on prend les composés où les radicaux précédents ont une basicité moindre de deux unités, on aura le second ordre de séries.

Les hydrocarbures C^nH^{2n} , précédemment bibasiques, deviennent neutres et forment les types des séries.

L'éthylène libre appartient à ce second ordre, car son équivalent, rapporté à 2 volumes, est C^2H^4 neutre, et non $C^2H^{4'}$, $C^2H^{4''}$, comme $O''O''$.

C^2H^3 , tribasique dans l'acide acétique et le chlorure d'éthyle chloré, devient monobasique dans l'aldéhyde, rapportée au type eau (acide acéteux $\left. \begin{matrix} C^2H^{3'} \\ H \end{matrix} \right\} O$) et dans le chlorure d'aldéhydène C^2H^3Cl .

C^2 , sexbasique dans C^2Cl^6 , devient quadribasique dans C^2Cl^4 .

C^3H^5 , tribasique dans la glycérine, devient monobasique dans l'alcool allylique, etc.

A ces séries appartiennent les acides acrylique, crotonique, angélique, oléique, les aldéhydes, etc.

Le nombre et la basicité des radicaux d'une série ne dépendant que du nombre d'équivalents d'hydrogène contenus dans l'hydrocarbure type, on voit que l'on pourra obtenir immédiatement chaque série secondaire en ajoutant C à tous les termes de la série primaire immédiatement inférieure.

Des séries secondaires on pourra déduire de même des séries de troisième ordre dérivées des hydrocarbures C^nH^{2n-2} .

On y rencontre l'acide sorbique, le camphol, l'acide camphique, etc.

Les séries de quatrième ordre C^nH^{2n-4} renferment l'essence de térébenthine, la quinone chlorée et ses dérivés, etc.

Les séries de cinquième ordre C^nH^{2n-6} renferment les acides aromatiques et leurs dérivés.

Les séries de sixième ordre C^nH^{2n-8} renferment la styrone, l'acide cinnamique, la cholestérine, etc.

Les séries de septième ordre C^nH^{2n-10} renferment l'acide camphorique, l'acide camphorique, les bichlorures de naphthaline, etc.

Les séries de huitième ordre C^nH^{2n-12} renferment la naphthaline et ses dérivés chlorés.

Etc., etc.

Ces séries présentent de nombreuses lacunes; mais je pense qu'une fois signalées, elles disparaîtront peu à peu.

Pour classer un corps on comprend qu'il suffit de chercher quel radical il peut contenir, de remplacer dans ce radical l'oxygène par une quantité équivalente d'hydrogène, ce qui donne le radical hydrocarboné correspondant, puis de neutraliser ce radical par autant d'équivalents d'hydrogène qu'il est nécessaire; on obtient ainsi l'hydrocarbure type de la série à laquelle le corps appartient.

Ces différents ordres de séries paraissent être limités supérieurement par les séries de premier ordre, et latéralement par les séries à 4 équivalents d'hydrogène. Il y aurait quelque intérêt à chercher des corps en dehors de ces limites. L'oxyde de carbone, $CO = 2$ vol., ne paraît pas y rentrer, car il correspondrait à CH^2 , série secondaire précédant la série C^2H^4 .

M. Naquet fait la communication suivante :

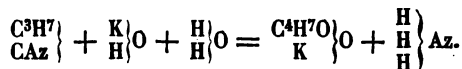
Action des sels d'argent sur les nitriles des acides monobasiques,
par M. ANRED NAQUET.

On sait que les nitriles des acides monobasiques représentent les cyanures des radicaux alcooliques placés dans la série au-dessous. C'est ainsi que le butyronitrile C^4H^7Az (1) représente de l'éther propylecyanhydrique $C^3H^7.CAz$.

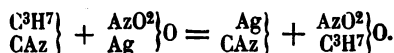
On sait en outre que les éthers cyanhydriques, au lieu de se saponifier par les alcalis, donnent, sous l'influence de ces réactifs, le sel

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

alcalin de l'acide de la série supérieure, ainsi que de l'ammoniaque, en fixant 2 atomes d'eau.



J'avais pensé qu'en faisant agir sur les éthers cyanhydriques l'azotate d'argent dissous dans l'alcool, et cela à une pression supérieure à celle de l'atmosphère, je pourrais produire du cyanure d'argent et de l'azotate du radical alcoolique combiné au cyanogène, d'après l'équation :



Si la réaction s'était produite dans le sens indiqué par ces formules, il m'eût été facile d'obtenir les alcools correspondants aux éthers cyanhydriques, puisque les éthers azotiques sont saponifiables par les alcalis, et j'aurais pu ainsi, étant donné l'acide le plus élevé dans la série, préparer tous les alcools, et par suite tous les acides des séries inférieures.

Malheureusement le succès n'a pas répondu à mes tentatives.

J'ai laissé exposé à la température d'un bain-marie pendant deux mois un mélange de 0^{gr},79 de cyanure d'éthyle avec 4^{gr},5 d'azotate d'argent dissous dans l'alcool; il s'est déposé dans ces conditions de l'argent métallique, et le cyanure d'éthyle n'a pas été sensiblement altéré.

En remplaçant l'azotate d'argent par une solution alcoolique de bromure de palladium, j'ai obtenu un précipité qui contenait des traces de cyanure palladeux. Toutefois, il y en avait trop peu pour qu'on puisse espérer de préparer jamais un alcool quelconque à l'aide de ce procédé.





BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 27 AVRIL 1860.

Présidence de M. Pasteur.

Action de l'acide acétique et de son anhydride sur l'éther triatomique
C⁷H¹⁶O³, par M. Valérien SAWITSCH.

M. Sawitsch expose les résultats suivants :

En traitant l'alcoolate de soude par le chloroforme, M. Kay a obtenu un liquide bouillant à 145° environ et ayant pour formule C⁷H¹⁶O³ (1). M. Williamson, en communiquant ce résultat (2), a énoncé qu'on peut envisager ce corps comme le chloroforme, dont tous les 3 atomes de chlore sont remplacés par autant d'atomes du groupe C²H⁵O, ou bien comme un dérivé de 3 molécules d'alcool où 3H sont remplacés par le radical CH. On est autorisé à y admettre le radical triatomique CH, aussi bien par la réaction où ce corps prend naissance, que par la possibilité de l'éliminer, à l'état de chlorure CH₂Cl³, par l'action du perchlorure de phosphore sur le composé en question; aussi M. Wurtz (3) a-t-il représenté ce dernier par la formule $\left. \begin{array}{c} \text{C H} \\ (\text{C}^2\text{H}^5) \end{array} \right\} \text{O}^3$, en le regardant comme l'éther éthylique de l'alcool $\left. \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \text{O}^3$.

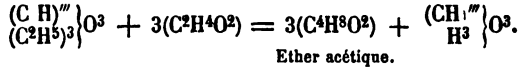
J'ai essayé d'isoler cet alcool triatomique en faisant agir sur son

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

(2) London, *Roy. Soc. Proceedings*, t. VII, p. 135. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 346.

(3) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 478.

éther l'acide acétique cristallisable; j'espérais que la réaction entre ces deux substances s'établirait dans le sens de l'équation :



A cet effet, j'ai chauffé au bain-marie environ 13 grammes de cette substance avec 3 équivalents d'acide acétique dans un tube scellé. Au bout de 12 heures le tube a été ouvert et le liquide, qui était devenu un peu brun, a été soumis à la distillation. Il a passé entre 65° et 130° à peu près, et il n'est resté dans le matras que quelques gouttes d'une substance sirupeuse brune, présentant une odeur particulière, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais insoluble dans l'eau. Au moyen de la distillation fractionnée, je suis parvenu à isoler une certaine quantité d'un liquide bouillant à 55°,5 — 56° et présentant l'odeur d'éther formique.

0^{gr},2377 de la substance ont donné 0,4225 d'acide carbonique et 0,1832 d'eau.

En centièmes :

	C ² H ⁶ O ²
C — 48,5	C — 48,6
H — 8,5	H — 8,1

Une notable quantité de cet éther, mélangé à de l'acétate d'éthyle, a passé entre 68° et 70°.

L'acétate d'éthyle, obtenu comparativement en assez grande quantité, n'a pas pu cependant être purifié entièrement, ainsi que le démontre le résultat des deux analyses suivantes :

I. 0^{gr},2328 du liquide distillé entre 70° — 73°, lavé à l'eau et rectifié sur du chlorure de calcium, ont donné 0,4603 d'acide carbonique et 0,2025 d'eau.

II. 0^{gr},2399 du liquide qui a passé entre 73° — 93°, puis lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium, ont donné 0,471 d'acide carbonique et 0,2075 d'eau :

Expériences.		
I.	II.	Théorie.
C — 53,9	C — 53,5	C — 54,5
H — 9,6	H — 9,6	H — 9,1

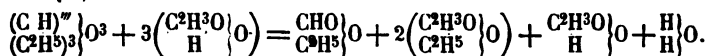
Le corps analysé possédait du reste l'odeur caractéristique de l'éther acétique et représentait, comme ce dernier, une liqueur huileuse plus légère que l'eau.

La portion du liquide qui a distillé à 113° — 116° était de l'acide acétique mélangé à une petite quantité d'eau : les nombres trouvés pour le carbone et l'hydrogène correspondent à peu près à un mélange de 3 équivalents d'acide avec 1 équivalent d'eau :

Trouvé :	3(C ² H ⁴ O ²) + H ² O exige :
C — 35,9	C — 36,3
H — 7,0	H — 7,0

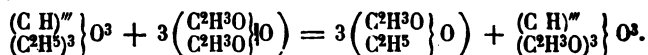
Enfin, ce qui a passé à 116° — 118° est de l'acide acétique presque pur.

La réaction, qui a lieu entre 1 équivalent de l'éther triatomique C⁷H¹⁶O³ et 3 équivalents d'acide acétique, peut être représentée par l'équation suivante :



Il paraît donc que le corps CH⁴O³ ne peut pas exister à l'état libre.

J'ai essayé de remplacer dans la combinaison $\left(\begin{array}{c} \text{C H} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right) \text{O}^3$ les trois radicaux C²H⁵ par autant de radicaux d'acides et j'ai fait agir 3 équivalents d'anhydride acétique sur 1 équivalent de ce composé, espérant obtenir par là un corps $\left(\begin{array}{c} \text{C H} \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{array} \right) \text{O}^3$ analogue à la triacétine de M. Berthelot :



L'expérience a été entreprise avec 6 grammes d'éther C⁷H¹⁶O³ et 12 grammes $\frac{1}{2}$ d'anhydride acétique dans un tube scellé, qui a été chauffé pendant près de 13 heures au bain-marie. La liqueur s'est colorée un peu, et, étant soumise à la distillation, elle a passé entre 60° et 170° environ ; il n'est resté dans la fiole qu'une trace d'un corps brun, résineux, qui la colorait primitivement. La plus grande partie du liquide consistait en acétate d'éthyle et en anhydride acétique ; il contenait, en outre, un peu de formiate d'éthyle, une petite quantité de la substance C⁷H¹⁶O³ qui a échappé à la réaction, et enfin un liquide qui distillait à la température de 150° à 170°. Ce dernier a été redistillé, et le produit, bouillant de 150° à 160°, a été recueilli à part et analysé, ainsi que celui qui avait passé entre 160° et 170°.

Voici les résultats :

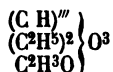
I. 0^{gr},4726 de la première portion (150° — 160°) ont fourni 0,324 d'acide carbonique et 0,1175 d'eau.

II. 0^{gr},276 du liquide bouillant à 160° — 170° ont donné 0,5147 d'acide carbonique et 0,2015 d'eau.

En centièmes :

I.	II.
C — 51,2	C — 50,8
H — 7,6	H — 8,1

Ces nombres m'ont porté à croire qu'il s'était formé une petite quantité du produit

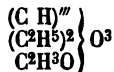


(carbone = 51,8, hydrogène = 8,6) contenant, à l'état de mélange, de l'anhydride acétique (C = 47,0, H = 5,9). J'ai donc répété l'expérience sur une plus grande échelle, espérant obtenir une quantité suffisante de produit pour pouvoir l'étudier. Comme l'essai préalable que je viens de décrire m'a montré que 13 heures ne suffisaient pas pour la transformation complète du corps C⁷H¹⁶O³ à la température de 100°, j'ai chauffé cette fois 60 grammes de cet éther deux fois plus longtemps avec de l'anhydride acétique au bain-marie, après quoi le matras scellé a été ouvert; le liquide jaunâtre, soumis à la distillation, a passé tout entier entre 63° et 142°, en laissant comme résidu une quantité insignifiante d'une résine brune. Ce liquide, devenu entièrement incolore, était constitué par un mélange d'éther formique et d'acétate d'éthyle avec de l'anhydride acétique et une trace de l'éther triatomique C⁷H¹⁶O².

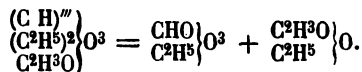
D'après ce résultat, la réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



Cette seconde expérience démontre que si le composé



existe réellement, il doit être bien instable et, par une ébullition prolongée, se scinder en formiate et en acétate d'éthyle :



Le produit C⁷H¹⁶O³, dont la préparation en quantité un peu grande exige un temps considérable, venant à me manquer complètement,

je ne suis pas en état de continuer mes recherches afin d'éclaircir cette question entièrement.

J'ai trouvé plus commode de préparer le corps de M. Kay en faisant agir directement le sodium sur le mélange du chloroforme avec un excès d'alcool absolu dans un matras qu'on refroidit; à mesure que le sodium se dissout, il se forme un précipité abondant de chlorure; à la fin de l'opération on sépare tout le liquide au moyen de la distillation, et, en le fractionnant, on isole le composé $C^7H^{16}O^3$. J'ai cherché à obtenir son homologue $C^8H^{18}O^3$, en opérant de la même manière avec le mélange d'alcool et du bromure $C^2H^3Br^3$, et je voulais ensuite soumettre le nouvel éther triatomique à l'action de l'acide et de l'anhydride acétiques. Dans l'expérience que j'ai entreprise dans ce but, il s'est formé une quantité notable de bromure de sodium; mais le liquide, qui consistait principalement en alcool, contenait une substance plus volatile que ce dernier, spontanément inflammable à l'air et brûlant avec une flamme pourpre. La réaction est donc entièrement différente de celle que je pensais obtenir. Je suis occupé maintenant à étudier, dans le laboratoire de M. Wurtz, où j'ai fait toutes ces expériences, la composition et les propriétés de ce corps inflammable.

M. Bauer communique les résultats suivants :

Sur le chlorure d'amyle trichloré, par M. A. BAUER.

Dans mes recherches sur l'oxyde d'amylène (1) j'ai annoncé que l'on obtient, en préparant l'amylène, comme produit accessoire, l'hydrure d'amyle $\left. \begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix} \right\}$.

Il n'est pas possible de séparer ce corps de l'amylène, parce que son point d'ébullition, qui est placé à 30° , est trop près de celui de l'amylène, situé à 35° . Mais quand on fait agir le brome sur le mélange d'amylène et d'hydrure d'amyle, et qu'on refroidit pendant cette opération, de refroidir la liqueur par un mélange refroidissant, le brome ne se combine qu'avec l'amylène, en produisant le bromure d'amylène bouillant à 170° , tandis que l'hydrure d'amyle reste inattaqué.

Pour le séparer du bromure d'amylène, on le fait distiller sur bain-marie et à soumettre le produit à plusieurs distillations fractionnées.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 18, p. 101, 1871.

de manière à ne recueillir que ce qui passe entre 30 et 35°. Ces distillations multiples sont nécessaires pour débarrasser l'hydrure d'amyle de l'amylène bromé C^5H^9Br , corps qui se produit toujours en faisant réagir le brome sur l'amylène, et qui est très-volatil. D'après ce procédé, j'ai obtenu une assez grande quantité d'hydrure d'amyle que j'ai soumis à l'action du chlore.

Quand on laisse passer un courant de gaz chloré sec dans l'hydrure d'amyle, une assez vive réaction se manifeste. La liqueur absorbe le chlore en le transformant en partie en acide chlorhydrique qui se dégage en grande quantité. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur suffisant pour porter le reste de la liqueur au point d'ébullition.

Pour ne pas perdre la plus grande partie de l'hydrure d'amyle, la fiole dans laquelle on a versé ce corps doit être bouchée à l'aide d'un bouchon à deux trous dont l'un porte le tube qui introduit le chlore dans la liqueur, et l'autre au contraire porte un tube courbé et plongeant dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

Ce deuxième tube, que je viens de mentionner, doit avoir une largeur de 4 à 5 millimètres au moins. Pour saturer toute la liqueur par le chlore, il faut coober de temps en temps la liqueur recueillie dans le ballon entouré de glace.

J'ai fait passer du chlore jusqu'à ce que j'aie remarqué qu'un excès de ce gaz se dégageait par l'appareil. Alors j'ai considéré la réaction comme accomplie, et j'ai soumis la liqueur chlorée à la distillation. Elle a commencé à bouillir vers 90°, et le thermomètre a monté presque uniformément jusqu'à 200° environ. En même temps le liquide a noirci et s'est décomposé en produisant de l'acide chlorhydrique.

J'ai analysé un produit qui avait passé de 100 à 110°. Voici les données de l'expérience :

0^{gr},772 de matière ont donné 1,5845 d'acide carbonique et 0,719 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	55,98	56,33
Hydrogène	10,35	10,33
Chlore	—	33,34
		<hr/>
		100,00

Ces nombres s'accordent assez bien avec ceux calculés pour la formule du chlorure $C^5H^{11}Cl$ }

Le chlorure d'amyle bout à 102°.

J'ai analysé aussi une liqueur qui a passé vers 200° ; mais cette liqueur ne contenait que 34,5 % de carbone et 4,5 % d'hydrogène, nombres qui, en prouvant que le produit analysé renferme beaucoup plus de chlore que le précédent, me portaient à croire que la réaction n'était pas encore terminée, et que ce n'est pas seulement un seul équivalent d'hydrogène qui, dans ces conditions, peut être remplacé par le chlore.

En effet, je n'avais obtenu qu'une très-petite quantité de la liqueur passant de 100 à 110°. J'ai donc soumis de nouveau le produit passant au-dessus de cette température à l'action prolongée du chlore, en le chauffant au bain-marie vers 100°, mais sans l'exposer aux rayons du soleil. J'ai remarqué pendant cette opération qu'il se produit dans le tube qui sert à condenser les vapeurs de l'hydrure d'amyle une assez grande quantité d'un corps solide et cristallisé ; il est donc nécessaire de choisir ce tube assez large pour empêcher qu'il ne se bouche par la masse des cristaux. Je n'ai pas pu déterminer la composition de ce corps cristallisé, qui prend naissance par l'action d'un grand excès de chlore sur l'hydrure d'amyle sous l'influence de la lumière.

Après avoir fait passer le chlore pendant plusieurs heures, j'ai soumis de nouveau à la distillation la liqueur devenue très-épaisse. Cette fois elle ne commença à bouillir qu'à 180° et le thermomètre monta très-vite à 230, se maintenant longtemps entre 230 et 240°. En chauffant davantage, la liqueur se noircit et se décompose complètement lorsque le thermomètre atteint 300°, en laissant un résidu de charbon.

Je n'ai pas pu soumettre à une nouvelle distillation la liqueur passée entre 230 et 250°, parce qu'elle se décompose par l'action de la chaleur en se colorant en noir et en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Cette liqueur, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},448 de matière ont donné 0,4645 d'acide carbonique et 0,158 d'eau.

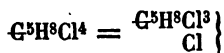
0^{gr},482 de matière ont fourni 1,329 de chlorure d'argent, contenant 0,329 de chlore.

II. 0^{gr},812 de matière ont donné 0,279 d'eau et 0,833 d'acide carbonique.

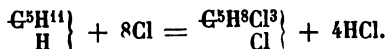
En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	28,27	27,96	C ⁵ — 28,57
Hydrogène	3,63	3,81	H ⁸ — 3,80
Chlore	68,21	—	Cl ⁴ — 67,61
	100,11	—	99,98

Ces nombres s'accordent avec la formule :



Ce corps est donc le chlorure d'amylo trichloré, qui se produit en vertu de l'équation suivante :



C'est un liquide incolore, doué d'une odeur particulière. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Plus lourd que l'eau, très-épais, il ne brûle que quand on le chauffe, et avec une flamme jaune et bordée de vert, comme tous les corps chlorés. Il bout vers 240° et se décompose partiellement par la distillation.

* Soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse, il donne beaucoup de chlorure de potassium et se convertit en un corps bouillant vers 200° qui, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

0^{gr},447 de matière ont donné 0,5655 d'acide carbonique et 0,1645 d'eau.

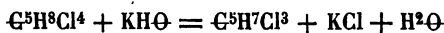
0^{gr},4580 de matière ont fourni 1,1515 de chlorure d'argent contenant 0,28487 de chlore.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	34,52	C ⁵ — 34,58
Hydrogène	4,09	H ⁷ — 4,04
Chlore	62,20	Cl ³ — 61,38
	<hr/> 100,81	<hr/> 100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule C⁵H⁷Cl³.

La réaction qui s'accomplit par l'action de la solution alcoolique de potasse sur le chlorure d'amylo trichloré est exprimée par l'équation suivante :



Les propriétés de ce corps, que l'on peut envisager comme l'amyloène trichloré, sont analogues à celles du chlorure d'amylo trichloré.

Le brome réagit également, mais seulement à une température de 100°, sur l'hydrure d'amylo, en produisant, selon toute vraisemblance, un corps analogue à celui qui prend naissance par l'action du chlore.

Le chlorure d'amylo trichloré est l'homologue du chlorure d'éthyle trichloré C²H²Cl³, Cl, corps obtenu par M. Regnault par l'action du chlore sur l'éther chlorhydrique.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

SÉANCE DU 11 MAI 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. Bauer communique le travail suivant :

Sur un nouveau corps isomérique avec l'aldéhyde, par M. A. BAUER.

M. Wurtz, dans ses recherches sur les glycols (1), a étudié l'action du chlorure de zinc sur ces corps, et notamment sur le glycol éthylique. Il a trouvé que le chlorure de zinc réagit, à une température élevée, d'une manière très-vive sur le glycol, en produisant de l'aldéhyde et plusieurs autres corps oléagineux et éthers dont il a obtenu de trop petites quantités pour pouvoir les séparer et déterminer avec certitude leur composition.

Parmi ces corps il y en avait un surtout qui méritait d'être étudié, parce qu'il se distingue par une saveur remarquablement âcre et piquante. M. Wurtz en a recueilli une petite quantité, et l'analyse qui en a été faite autorisait à croire que ce corps était isomérique avec l'aldéhyde.

J'ai étudié de nouveau la réaction du chlorure de zinc sur le glycol, pour déterminer avec certitude la composition de ce corps âcre que je viens de mentionner. J'ai traité le glycol par le chlorure de zinc, en suivant la méthode indiquée par M. Wurtz. La liqueur aqueuse produite par cette action ne contenait que très-peu d'aldéhyde; mais après avoir été traitée par quelques fragments de chlorure de calcium sec, une couche étherée insoluble s'est formée à la surface de la solution aqueuse. Après avoir séparé cette couche à l'aide d'un petit entonnoir, j'ai dissous une plus grande quantité de chlorure de calcium dans la liqueur et je l'ai soumise à la distillation, de manière à ne recueillir que ce qui a passé au-dessous de 100°. Avant cette température, j'ai recueilli une assez grande quantité d'un liquide presque identique avec celui qui formait la couche insoluble. La liqueur, après avoir été bien séparée de l'eau à l'aide du chlorure de calcium, a été distillée. Elle a passé à la distillation presque tout entière de 105 à 110°.

L'analyse a été faite avec des produits de deux différentes opérations.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. L, p. 226.

I. 0^{gr},3855 de matière ont donné 0,772 d'acide carbonique et 0,3235 d'eau.

II. 0^{gr},356 de matière ont fourni 0,7175 d'acide carbonique et 0,3035 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	54,6	54,9	C ² — 54,5
Hydrogène	9,3	9,4	H ⁴ — 9,0
Oxygène	—	—	O — 36,5
			100,0

D'après ces analyses, qui conduisent à la formule C²H⁴O, ce corps est isomérique avec l'aldéhyde. La densité de vapeur a été prise d'après la méthode de M. Dumas. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.	0,2425
Température de la balance.	12°
Température du bain.	185°
Baromètre.	778 ^{mm}
Capacité du ballon.	252 ^{cc}
Air restant.	0

La densité, calculée pour une condensation de quatre volumes, est de :

Expérience.	Théorie.
2,877	1,4543

On voit que la densité trouvée est le double de la densité calculée pour la formule C²H⁴O.

Il faut donc doubler celle-ci et l'écrire :



Cette formule m'avait fait croire que ce liquide pourrait être au glycol éthylénique ce que l'éther est à l'alcool, ou bien que ce corps serait au glycol diéthylénique ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol éthylénique.

Pour m'en assurer et pour régénérer le glycol avec le nouveau corps, j'ai fait chauffer ce dernier pendant un mois avec de l'acide acétique cristallisable d'un côté et avec de l'acide acétique anhydre de l'autre, sans que pendant ce temps aucune réaction ait eu lieu dans l'une ou dans l'autre expérience; il ne s'est pas formé de glycol acétique. Dès lors, ayant pensé qu'il n'était pas impossible que ce corps eût pris naissance par l'action du chlorure de zinc sur l'aldéhyde formée

elle-même par l'action du chlorure de zinc sur le glycol, j'ai chauffé au bain-marie de l'aldéhyde avec du chlorure de zinc; au bout de 24 heures, le tube a été ouvert et la liqueur soumise à la distillation. Il a passé d'abord de l'aldéhyde, et puis le thermomètre s'est élevé vers 110°, et le même liquide que j'avais obtenu avec le glycol a distillé. L'expérience a été faite une seconde fois, mais en chauffant l'aldéhyde avec le chlorure de zinc au bain d'huile vers 200°. Cette fois l'aldéhyde a disparu presque complètement, et a été transformée en ce corps âcre; mais en même temps, le contenu du tube s'est charbonné et il s'est produit de l'eau avec une petite quantité d'un corps oléagineux dont on a également remarqué la formation, lorsqu'on a fait réagir le chlorure de zinc sur le glycol.

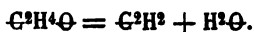
Dans la première opération, où j'ai chauffé l'aldéhyde avec le chlorure de zinc au bain-marie, la quantité du corps âcre produit était plus considérable que lorsque j'ai porté le mélange à une température plus élevée au bain d'huile; mais je n'en ai toujours obtenu qu'une très-faible proportion.

L'identité de ce corps avec celui qui se produit lorsque l'on fait réagir le chlorure de zinc sur le glycol a été constatée par l'analyse, par la détermination du point d'ébullition et par celle de la densité de vapeur. On est donc forcé d'admettre que le corps résultant de l'action du chlorure de zinc sur le glycol est dérivé de l'aldéhyde et non directement du glycol. Je nomme ce corps âcre *acraldéhyde*.

Il bout à 110°, est miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther en toutes proportions, et réduit la solution de nitrate d'argent ammoniacal instantanément; sa saveur est extrêmement âcre et piquante, son odeur pénétrante. Sa densité à 0° a été trouvée égale 1,033.

Le corps oléagineux qui se produit en même temps que l'acraldéhyde est d'autant plus riche en carbone qu'il bout à une température plus élevée, en s'approchant dans sa composition d'un hydrogène carboné nC^2H^2 .

Cet hydrogène carboné prend naissance par une déshydratation de l'aldéhyde, selon l'équation suivante :



Cette réaction se manifeste, comme chaque réaction chimique, par un mouvement moléculaire qui se communique à l'aldéhyde, corps qui, comme on sait, est si susceptible de se transformer. Ce mouvement moléculaire a pour effet de grouper dans un autre ordre les atomes de l'aldéhyde et de la transformer en acraldéhyde.

M. Riche expose les résultats suivants :

Action de l'acide sulfurique concentré sur le bioxyde d'hydrogène,
par M. Alfred RICHE, professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

L'eau oxygénée est sans contredit la substance qui fournit l'oxygène dans les circonstances les plus diverses; or il est à remarquer que, quel que soit l'agent employé pour en opérer la décomposition, on n'a pas encore réussi à en retirer de l'oxygène ozoné.

I. Obligé de préparer ce corps au maximum de concentration pour le service des cours de la Sorbonne, j'ai essayé sur lui l'action de l'acide sulfurique monohydraté.

On sait que cet acide étendu non-seulement ne détruit pas le bioxyde d'hydrogène, mais encore qu'il aide à sa conservation; il n'en est pas de même quand on emploie l'acide concentré; il se dégage immédiatement de l'oxygène; mais ce gaz n'est pas en entier à l'état ordinaire, car il répand l'odeur caractéristique de l'ozone et il bleuit immédiatement le papier ioduré amidonné.

L'appareil dont je me suis servi pour le recueillir se composait d'un matras d'assez faibles dimensions, suivi d'un très-petit tube laveur mis en communication avec une cuve à eau. On a rempli presque complètement le matras avec de l'acide sulfurique monohydraté, on a fait tomber à sa surface quelques gouttes de bioxyde d'hydrogène et on a chauffé.

Le gaz dégagé a été agité dans une éprouvette avec une solution d'iode de potassium, et mesuré avec soin avant et après l'action du réactif.

On a obtenu les résultats suivants :

I. 57 centimètres cubes de gaz se sont réduits à 55 centimètres cubes et demi.

II. 55 centimètres cubes se sont réduits à 53 centimètres cubes 7/10.

Mais je ne donne ces résultats qu'avec la plus grande réserve, parce que, quand j'ai songé à réaliser ces expériences, il ne me restait plus que quelques centimètres cubes d'une eau oxygénée commençant déjà à se décomposer; j'ai dû agir dès lors avec précipitation, me servir d'un appareil muni de bouchons de liège et employer de l'acide sulfurique distillé déjà depuis un certain temps.

Je me dispose du reste à reprendre ces essais, qui sont d'une exécution assez délicate.

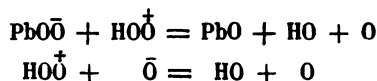
II. J'ai placé dans le même appareil une solution concentrée de po-

tasse caustique et la même quantité de bioxyde d'hydrogène que précédemment et j'ai chauffé; l'oxygène dégagé était tout entier à l'état d'oxygène ordinaire.

III. M. Schönbein a publié dernièrement une théorie très-ingénieuse où il envisage l'oxygène ordinaire comme formé par la juxtaposition de deux sortes d'oxygène actif; il nomme l'une antozone et la représente par le symbole $\overset{\dagger}{\text{O}}$; l'autre, qu'il figure par le signe $\bar{\text{O}}$, est l'ozone.

Selon lui, la deuxième molécule d'oxygène des bioxydes d'argent, de plomb, de manganèse est à l'état d'ozone, tandis qu'elle est sous forme d'antozone dans le bioxyde de barium et dans l'eau oxygénée.

On comprend alors aisément pourquoi le bioxyde de plomb et l'eau oxygénée d'une part, pourquoi l'eau oxygénée et l'ozone d'une autre part, en réagissant l'un sur l'autre, ne donnent que de l'oxygène ordinaire; on a en effet :



Mais il est difficile d'expliquer au moyen de cette théorie le dégagement d'ozone qui a lieu quand on attaque le bioxyde d'hydrogène par l'acide sulfurique concentré, puisqu'il n'y a dans l'eau oxygénée que de l'antozone, c'est-à-dire la modification d'oxygène active opposée à l'ozone. Le fait que j'ai découvert est donc en opposition avec les idées théoriques de M. Schönbein.

SÉANCE DU 25 MAI 1860.

Présidence de M. F. Boudet.

M. Bauer communique les observations suivantes :

Observations sur les mortiers, par M. A. BAUER.

On sait que dans la masse des mortiers il se produit à la longue, par l'action de l'air ainsi que par les décompositions mutuelles des substances qui les composent, des réactions chimiques très-compliquées. Beaucoup de chimistes ont voulu expliquer, à l'aide de ces réactions, ce fait que les anciens murs sont plus solides que les murs des bâtiments modernes. Plusieurs recherches qui ont été entreprises sur cette

question semblent confirmer cette opinion. Mais, d'un autre côté, bien des chimistes prétendent qu'il n'y a là qu'une action mécanique, et que les murs ne doivent leur résistance qu'à l'adhésion.

Les deux principales réactions qui se passent dans les mortiers sont: premièrement l'action de l'acide carbonique de l'air sur la chaux, et deuxièmement la formation du silicaté de chaux par l'action de la chaux sur la silice du sable que l'on a employé pour faire le mortier.

La transformation que subit la chaux dans les mortiers, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air atmosphérique, consiste dans la production du carbonate de chaux. Cette transformation de la chaux se fait quelquefois très-vite, quelquefois elle ne devient jamais complète; ainsi l'on sait qu'on a trouvé dans l'intérieur de murs même très-anciens de la chaux vive. Souvent, peut-être ordinairement, la chaux ne se combine qu'avec la moitié de la quantité de l'acide carbonique nécessaire pour former le carbonate de chaux, en produisant un carbonate basique de chaux $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{CO}^2$. Le mortier des bâtiments romains et grecs contient souvent cette combinaison, et en même temps souvent aussi des quantités notables de chaux vive. J'ai remarqué au contraire qu'on trouve dans des murs peu anciens de la chaux complètement transformée en carbonate neutre de chaux; j'ai analysé notamment le mortier d'un ancien bastion de Vienne, en Autriche, mortier qui date de 50 ans, et dans lequel la chaux était presque tout entière transformée en carbonate neutre.

Les circonstances dans lesquelles ce mortier se trouvait me portent à croire que pour la transformation complète en carbonate de chaux, la présence d'une certaine quantité d'eau est nécessaire. L'eau ou plutôt l'humidité agit ici comme moyen de dissolution, d'abord pour la chaux, et ensuite pour l'acide carbonique lui-même. L'acide carbonique, plus soluble que l'azote et l'oxygène de l'air, se dissout dans l'eau qui, de son côté, entrant par capillarité jusqu'à l'intérieur des murs, met l'acide carbonique dissous en contact avec la chaux; celle-ci entre elle-même en dissolution. Quand le carbonate est produit il se précipite, et l'eau peut de nouveau dissoudre et de la chaux et de l'acide carbonique.

On voit bien que, par son mode de formation, le carbonate de chaux qui se trouve dans les mortiers ne peut guère avoir beaucoup de résistance, et doit plutôt posséder les qualités de la craie que celles du marbre. Par conséquent le carbonate de chaux ainsi formé ne peut pas contribuer à la solidité des murs. Mais j'admets, d'après les travaux récents de M. Fuchs et d'autres chimistes, que le carbonate basi-

que, combinaison solide et même cristallisée, peut solidifier les murs.

Je dois ajouter que nulle part je n'ai trouvé des murs riches en acide carbonique (c'est-à-dire beaucoup plus riches qu'il est nécessaire pour former le carbonate basique) offrant en même temps beaucoup de résistance.

Une seconde réaction qui se manifeste dans les mortiers consiste, comme je l'ai dit plus haut, dans la formation du silicate de chaux. Cette combinaison se produit toujours quand le mortier a été fait avec du sable siliceux, avec du quartz par exemple.

L'action de la silice (quartz) sur la chaux est très-lente, et la quantité de silicate formée est en rapport direct avec l'âge du mortier, pourvu que l'acide carbonique ne puisse pas en même temps réagir avec beaucoup d'énergie (par l'humidité, comme je l'ai indiqué tout à l'heure) sur la chaux.

Pour prouver par un seul exemple ce que j'ai avancé sur le rapport direct dans lequel se trouve l'âge du mortier avec la quantité de silicate de chaux formée, je vais indiquer les quantités de silice en état de combinaison que M. Schrötter a trouvées dans trois mortiers dont on connaît l'ancienneté, et qui se trouvaient faits avec les mêmes matériaux et placés dans les mêmes conditions.

Un mortier datant de 662 ans contenait 10,40 % de silice combinée.

»	546	»	7,53	»	»
»	303	»	3,98	»	»

En mettant ces nombres en proportion on arrive à ceci :

Si un mortier de 303 ans contient 3,98 % de silice, un mortier de 546 ans devrait alors en contenir 7,1 % (on a trouvé 7,53 %); si un mortier de 546 ans contient 7,53 % de silice, un mortier de 662 ans devrait en contenir 9,1 % (on a trouvé 10,40 %). Dans les deux cas on a trouvé presque les nombres indiqués par le calcul.

Je n'ose pas tirer de là une conclusion irrévocable (quoique je puisse citer encore quelques autres faits analogues), et cela par la raison que, sans compter les impuretés des matériaux, il n'est guère permis d'asseoir une loi sur un si petit nombre d'exemples. Mais j'espère étudier mieux ce fait curieux en mettant en contact de la chaux pure avec de la silice pure.

Je dois faire remarquer cependant qu'on trouve souvent dans les murs très-âgés une quantité peu notable de silicate de chaux, quoique les mortiers aient été faits avec du quartz. Ces mortiers sont ceux qui sont très-riches en acide carbonique.

J'ai analysé entre autres un mortier provenant d'un château situé en Hongrie, et dont la construction date de plus de six siècles. Ce mortier ne contient que très-peu de silice, mais en revanche une quantité notable d'acide carbonique.

En voici l'analyse :

Eau	64,20 %
Sable	2,90
Chaux	10,69
Magnésie	4,60
Acide carbonique	14,05
Silice soluble	1,38
Alumine et oxyde de fer	1,20
Carbonate de soude et de potasse	0,50

En admettant que la potasse et la soude soient en combinaison avec l'acide carbonique (1), ainsi que la magnésie et la chaux (à l'exception de 2,23 % de chaux qui doivent être en combinaison avec les 1,38 % de silice), il reste encore un excédant de 1,75 % d'acide carbonique. On ne peut pas admettre que cet excédant forme avec une petite quantité de chaux du bicarbonate, parce que l'expérience a prouvé qu'il n'y a pas de bicarbonate dans ce mortier.

Je crois plutôt que ce surplus d'acide carbonique a déplacé la silice du silicate de chaux de manière que celle-ci se trouvait à l'état de liberté dans le mortier.

Les 2,23 % de chaux que j'ai considérés comme étant en combinaison avec la silice se combineraient avec 1,75 % d'acide carbonique. Il reste alors encore un excès presque inappréciable de 0,12 % d'acide carbonique.

Rien n'empêche d'admettre que la formation du silicate de chaux donne de la solidité aux murs; mais cette production n'est nullement nécessaire pour les rendre solides : car on peut faire d'excellents mortiers sans se servir de sable siliceux comme le quartz. La dolomie, par exemple, ou les briques pilées et mouillées (sans cela elles dessèchent les murs si vite que la solidification est impossible), peuvent très-bien servir pour la préparation des mortiers. Les Romains mêmes ont fait des mortiers sans silice, comme on peut s'en assurer en examinant les ruines des bains romains à Gelnhausen.

Du reste ce fait est connu de tous les architectes. Ils savent très-bien qu'il est beaucoup plus nécessaire d'avoir un sable très-anguleux, ou

(1) Ce mortier est fortement alcalin, malgré la grande quantité d'acide carbonique.

un sable mélangé avec du gravier, pour agrandir les surfaces de contact, plutôt que d'avoir un sable siliceux.

En définitive, il résulte de ces observations que la solidification lente des murs est surtout (sinon uniquement) un effet de l'adhésion, un effet tout à fait mécanique.

SÉANCE DU 8 JUIN 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. le président donne lecture de la note suivante :

Note sur la fermentation alcoolique, par M. L. PASTEUR.

M. Berthelot a soumis à l'Académie, dans sa séance du 28 mai dernier, une note intitulée : *Sur la fermentation glucosique du sucre de canne*, au sujet de laquelle j'ai besoin de présenter quelques observations.

Chacun sait que le sucre de canne mêlé à de la levûre de bière éprouve deux modifications : l'une qui le change en sucre déviant à gauche la lumière polarisée, c'est ce qu'on appelle l'inversion du sucre ; l'autre qui est la fermentation proprement dite, c'est-à-dire la production de l'alcool, de l'acide carbonique, de la glycérine...

La note de M. Berthelot a pour objet de montrer que l'extrait liquide de la levûre peut intervertir le sucre sans lui faire éprouver la fermentation proprement dite.

« L'extrait de levûre, dit-il, se borne à intervertir le sucre sans lui faire éprouver la fermentation alcoolique, et sans donner lieu au développement immédiat d'êtres organisés. »

Puis il ajoute :

« L'extrait de levûre renferme donc un ferment particulier, soluble dans l'eau, et capable de changer le sucre de canne en sucre interverti. »

Je rapporte les résultats de M. Berthelot tels qu'il les donne, sans en répondre autrement. J'y reviendrai.

On voit, dans tous les cas, par les paroles mêmes de M. Berthelot, qu'il appelle ici ferment des substances solubles dans l'eau capables d'intervertir le sucre. Or, tout le monde sait qu'il y a une foule de substances jouissant de cette propriété, par exemple tous les acides.

Pour moi, lorsqu'il s'agit de sucre de canne et de levûre de bière, je n'appelle ferment que ce qui fait fermenter le sucre, c'est-à-dire ce qui produit de l'alcool, de l'acide carbonique, etc. Quant à l'inversion, je ne m'en suis pas occupé. Relativement à la cause qui la détermine, je n'ai fait que proposer un doute en passant, dans une note du mémoire où je viens de résumer trois années d'observations sur la fermentation alcoolique.

Par conséquent, l'opposition que M. Berthelot croit trouver entre mes énoncés et les faits réels tient seulement à l'extension qu'il donne au mot ferment, tandis que je l'ai toujours et uniquement appliqué aux substances qui produisent la fermentation proprement dite.

SÉANCE DU 22 JUIN 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. Debray communique la note suivante au nom de MM. Loir et Drion :

Note sur la liquéfaction des gaz, par **MM. A. LOIR** et **Ch. DRION**,
Professeurs à la faculté des sciences de Besançon.

Le froid considérable que l'on obtient par l'évaporation rapide de liquides volatils, employé pour la première fois par M. Bussy pour liquéfier l'ammoniaque, permet de réaliser avec rapidité et sans inconvénients ni dangers la liquéfaction d'un grand nombre de gaz en quantités assez abondantes.

Nous avons entrepris, l'hiver dernier, en nous fondant sur ce fait, un travail ayant pour objet de déterminer les températures auxquelles il est nécessaire de refroidir les divers gaz pour les amener à l'état liquide sous la pression atmosphérique, ou sous des pressions plus considérables. Ces températures n'ont pas été, en général, indiquées avec une grande précision par les auteurs. Le plus souvent, ils se sont contentés de dire que tel gaz se liquéfie dans tel ou tel mélange réfrigérant, dont la température est bien inférieure à celle qu'il suffirait d'atteindre pour déterminer la liquéfaction. Il résulte de là qu'un grand nombre de personnes se représentent plusieurs des gaz qu'elles manient journellement dans leurs laboratoires comme beaucoup plus difficiles à liquéfier qu'ils ne le sont en réalité.

Les résultats auxquels nous sommes arrivés nous paraissent assez intéressants pour les faire connaître, dès à présent, à la Société, nous réservant de lui communiquer ultérieurement l'ensemble de nos expériences dans un travail complet.

En insufflant, à l'aide d'un soufflet de lampe d'émailleur, et par plusieurs tubes à la fois, un courant d'air desséché dans une masse d'éther (200 grammes environ), on arrive sans peine à atteindre une température de 34° au-dessous de 0° . Cette température, à laquelle on parvient au bout de 4 à 5 minutes, et qui se maintient très-sensiblement constante pendant 15 à 20 minutes au moins, est plus que suffisante pour obtenir un volume assez considérable de *cyanogène liquide*. En réglant convenablement la rapidité du courant d'air, on peut arriver à saisir la température à laquelle la liquéfaction commence ; nous l'avons trouvée d'environ -22° . Si l'on vient à souffler légèrement sur la surface du cyanogène liquide, à l'aide d'un soufflet ordinaire, on en détermine la congélation immédiate.

Une disposition analogue permet de liquéfier en fort peu de temps une très-grande quantité d'*acide sulfureux*.

Le *chlore* ne se condense pas à la température de l'éther refroidi à -34° . Mais si, dans l'appareil précédent, on remplace l'éther par l'acide sulfureux liquide, on réussit en quelques instants à liquéfier des quantités très-notables de chlore.

L'*ammoniaque* s'obtient également à l'état liquide au moyen de l'acide sulfureux refroidi. La température minimum que nous avons atteinte par l'évaporation de ce dernier liquide est en effet de -50° ; celle de l'ébullition de l'ammoniaque à l'air libre n'est que de $-35^{\circ},7$.

Enfin, en employant comme agent de refroidissement l'ammoniaque liquide dont nous déterminions l'évaporation rapide, en présence de l'acide sulfurique, au moyen de la machine pneumatique, nous avons atteint une température de -87° environ; la limite d'abaissement du thermomètre était déterminée par la congélation totale de l'ammoniaque. Cette température a été suffisante pour nous permettre de liquéfier l'*acide carbonique sous la pression de l'atmosphère*; résultat que nous avons obtenu en moins d'une heure en partant de l'éther et passant par l'acide sulfureux et l'ammoniaque, sans employer de glace et sans recourir à une élévation de pression.

Du reste, en nous aidant d'un très-léger excès de pression, nous sommes arrivés facilement à obtenir plusieurs centimètres cubes d'acide carbonique liquide dans un tube de verre scellé à la lampe, dont l'une des branches contenait du bicarbonate de soude. Cette ex-

périence peut se répéter dans les cours sans la moindre difficulté et ne présente d'ailleurs aucun danger, le carbonate de soude formé réabsorbant l'acide carbonique.

Nous n'avons pas réussi, jusqu'à présent, à liquéfier le protoxyde d'azote sous la pression atmosphérique.

Nous nous occupons en ce moment de disposer des appareils qui puissent nous permettre de liquéfier, sous des pressions très-peu supérieures à celle de l'atmosphère, des quantités d'acide carbonique et de protoxyde d'azote suffisantes pour exécuter devant un auditoire, et dans des conditions très-favorables de visibilité, toutes les expériences qu'on n'a pu faire jusqu'ici qu'à l'aide d'appareils toujours fort coûteux, et dont l'usage n'est malheureusement pas exempt de dangers réels.

Nous espérons ainsi parvenir à donner aux physiciens quelques notions exactes sur la densité, la dilatibilité, le point d'ébullition, etc., d'un grand nombre de gaz amenés à l'état liquide; nous serons à même d'étudier également les propriétés chimiques de ces corps à des températures très-basses. On sait que les affinités sont, en général, considérablement diminuées dans ces conditions; nous nous bornerons à citer un nouvel exemple: 20 centimètres cubes environ de gaz ammoniac liquéfié et refroidi vers -65° ayant été versés sur une grande masse d'acide sulfurique concentré, les deux liquides sont restés superposés, sans manifester la moindre affinité l'un pour l'autre; peu à peu, cependant, l'action chimique s'est déclarée et la combinaison s'est faite, mais avec bien moins de violence qu'on aurait dû s'y attendre au premier abord.

Les températures que nous indiquons dans cette note, à titre provisoire seulement, ont été prises sur un thermomètre à alcool absolu, à division arbitraire. On avait déterminé sur l'échelle le point correspondant à la glace fondante et celui de la fusion de 900 grammes de mercure congelé. Nous avons admis, sauf à le vérifier plus tard avec le thermomètre à air, que cette dernière température correspond à -40° centigrades.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 13 JUILLET 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. L. Schischkoff fait la communication suivante :

Sur la formule rationnelle de l'acide fulminique,
par M. LÉON SCHISCHKOFF.

On a proposé dans ces derniers temps deux formules différentes pour l'acide fulminique, savoir :



$CAz, CH^2(AzO^2)$.
Cyanure de méthyle mononitré.

Par la première, on exprimait une addition de 2 équivalents d'acide cyanique à de l'acétonitrile mononitré.

La seconde formule, donnée par M. Kekulé, représentait l'acide fulminique comme un cyanure de méthyle mononitré.

On voit que dans l'une et l'autre formule l'acide fulminique est envisagé comme un corps nitré, mais avec cette différence que dans la première on admettait pour 4 équivalents de carbone une fois le groupe AzO^2 , et dans la seconde pour 2 équivalents seulement de carbone, la même quantité du groupe nitré.

En même temps, la première formule attribuait à l'acide fulmini-

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

que un équivalent double de celui qui lui était donné dans la seconde.

Les deux formules ont été proposées à la suite de deux travaux tout à fait indépendants l'un de l'autre et publiés à la même époque, le même jour.

Dans le premier de ces travaux il s'agissait principalement du dédoublement de l'acide fulminique en acide isocyanurique et cyanique et de l'étude des décompositions de l'acide isocyanurique. On y démontrait que l'acide isocyanurique était un corps nitré, et que d'après ses réactions on pouvait l'envisager comme une combinaison d'acide cyanique avec de l'acétonitrile mononitré.



En effet, comme je l'ai démontré, si l'on chauffe l'isocyanurate de potasse, il en résulte du cyanate de cette base, et par l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique, on obtient les produits de la décomposition de l'acide cyanique, savoir : de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Quant au groupe acétonitrile mononitré il échange ses 2 équivalents d'hydrogène pour deux fois le groupe AzO^2 , et donne ainsi lieu à la formation de l'acétonitrile trinitré $C^2(AzO^2)^3Az$.

Considérant alors le dédoublement de l'acide fulminique en acides isocyanurique et cyanique, j'ai proposé d'admettre dans les acides fulminique et isocyanurique un groupe nitré $C^2(AzO^2)H^2Az$ commun; dans l'acide fulminique ce groupe serait combiné à 2 équivalents d'acide cyanique, tandis que, dans l'acide isocyanurique, il n'y aurait qu'un seul équivalent d'acide cyanique.

En même temps que je proposais cette formule, qui semblait se prêter parfaitement à l'explication de toutes les propriétés alors connues des fulminates, M. Kekulé étudiait l'action du chlore sur le fulminate de mercure. Nous arrivâmes tous deux à la conviction que l'acide fulminique est un corps nitré, mais nous ne fûmes pas d'accord sur la manière dont le cyanogène fait partie de l'acide fulminique.

N'ayant pas obtenu des résultats bien décisifs dans l'action du chlore sur le fulminate de mercure, M. Kekulé étudia bientôt après l'action du brome sur le même corps et obtint un beau produit cristallisé dont la composition était exprimée par la formule :



En même temps que ce corps, M. Kekulé obtenait aussi du brome de cyanogène.

Dans la réaction du chlore sur le fulminate de mercure il avait ob-

teau pareillement du chlorure de cyanogène, et en outre des produits huileux rappelant la chloropicrine.

Il admettait que le produit bromé mentionné plus haut était un dérivé direct du fulminate de mercure, par substitution de 2 équivalents de brome à 2 équivalents de mercure. Quant à la formation du bromure de cyanogène, il l'attribuait à une action secondaire du brome sur le composé bromé $C^2(AzO^2)Br^2Az$, ce dernier pouvant être envisagé comme un cyanure de méthyle bibromé et mononitré



La formule proposée par M. Kekulé avait pour elle sa simplicité, ainsi que ce fait de la formation du composé bromé, qui semblait être un dérivé direct de l'acide fulminique par substitution.

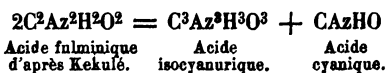
Deux autres faits parlaient encore en sa faveur ; ce sont les suivants :

Quand on chauffe le fulminate de mercure avec de la chaux sodée, on obtient une quantité d'ammoniaque qui correspond plutôt à cette formule qu'à la mienne.

En second lieu, les isocyanurates dégagent sous l'influence du brome bien plus facilement de l'acide carbonique que les fulminates.

Cette dernière circonstance porta M. Kekulé à admettre pour l'acide isocyanurique une composition plus complexe que pour l'acide fulminique.

Quant au dédoublement de l'acide fulminique en acides isocyanurique et cyanique, M. Kekulé, pour pouvoir l'expliquer au moyen de sa formule, devait admettre qu'il y a 2 équivalents d'acide fulminique qui entrent en réaction ; car l'acide isocyanurique contient 3 équivalents de carbone, tandis que l'acide fulminique n'en contient d'après lui que 2 équivalents.



C'est au même système de doublement qu'il faut avoir recours pour expliquer la décomposition que subit l'acide fulminique dans l'action de l'acide sulfurique dilué sur le fulminate de mercure. En effet, on voit, dans ce cas, se produire de l'oxalate d'oxydure de mercure renfermant en combinaison à peu près tout le mercure du fulminate, tandis que l'autre moitié du carbone se dégage sous forme d'acide carbonique.

Dans cet état de choses, je repris mes recherches sur la nature de l'acide fulminique ; je me proposais :

1° D'étudier comparativement l'action des réactifs sur les fulminates, les isocyanurates et les cyanates ;

2° De reprendre l'étude de l'action du brome sur le fulminate de mercure, et de voir si en effet le composé bromé de Kekulé peut être envisagé comme un dérivé direct de l'acide fulminique.

Relativement à la première question, j'ai pu bientôt me convaincre que l'acide fulminique possédait un groupement moléculaire très-différent de celui de l'acide isocyanurique ; c'est ainsi qu'en faisant agir le brome sur du cyanate d'argent on n'obtient pas trace de bromure de cyanogène ; avec l'isocyanurate on en obtient, quoique difficilement, tandis qu'avec les fulminates on obtient immédiatement des quantités considérables de ce corps.

En outre, l'hydrogène sulfuré et les sulphydrates n'agissent pas du tout sur les isocyanurates, tandis qu'avec les fulminates on observe une forte réaction.

Il est clair que toutes ces différences ne pouvaient pas dépendre d'un groupe d'acide cyanique en plus, comme je l'admettais provisoirement dans mon premier travail.

Il fallait donc chercher à exprimer d'une autre manière la différence qui existe entre le groupement des éléments dans les acides fulminique et isocyanurique.

La formation facile du bromure de cyanogène par l'action du brome sur le fulminate de mercure me donna l'idée qu'on pourrait peut-être admettre dans la composition des fulminates un cyanure métallique.

En d'autres termes, je fis la supposition que le fulminate renferme un cyanure combiné à un groupe nitré.

Pour m'en assurer, je fis agir sur le fulminate de mercure les réactifs ordinairement employés pour découvrir la présence d'un cyanure quelconque.

En premier lieu venait l'acide chlorhydrique, lequel dégage avec les cyanures de l'acide cyanhydrique.

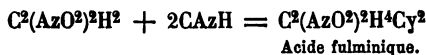
Pour le fulminate d'argent, ce dégagement d'acide cyanhydrique sous l'influence de l'acide chlorhydrique était un fait déjà établi ; j'essayai la même réaction avec le fulminate de mercure, et fus d'abord très-surpris de ne pouvoir constater un résultat analogue.

J'attribuai cette différence à la formation, dans ce cas, d'un composé mercuriel de nature inconnue, ayant la propriété de retenir en combinaison l'acide cyanhydrique.

En effet, si l'on ajoute préalablement un peu de sulfate ferreux à

désigner des composés doubles réunis par des affinités faibles. J'admets en effet que l'acide cyanhydrique, s'étant combiné au groupe nitré précédent, a conservé ses propriétés essentielles, et que ces propriétés ne se sont pas modifiées autrement que cela a lieu dans les sels doubles. C'est ainsi que le cyanure de mercure a perdu de sa solubilité en s'associant au composé nitré, et que le sel d'argent, au contraire, a gagné en solubilité.

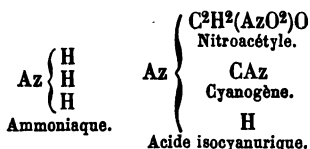
Si l'on admettait qu'il y a effectivement addition entre ces deux groupes, on arriverait à une formule qui représenterait l'acide fulminique comme un dérivé direct de l'alcool éthylique par substitution du cyanogène à l'oxygène, et de 2 équivalents du groupe AzO^2 à 2 équivalents d'hydrogène.



Acide fulminique.

Alcool éthylique C^2H^6O .

Quant à l'acide isocyanurique, je crois que sa composition peut être représentée comme celle d'une amide de l'acide nitroacétique, renfermant à la place de 1 équivalent d'hydrogène 1 équivalent de cyanogène.



Je m'occupe maintenant à réunir des faits à l'appui de cette hypothèse. Dans ce but, je fais agir le chlorure d'acétyle sur la cyanamide, et dans le cas où je réussirais à obtenir l'acétocyanamide, il ne me restera peut-être qu'à le traiter par de l'acide nitrique pour réaliser la synthèse de l'acide isocyanurique.

En admettant la nouvelle formule pour l'acide fulminique, on explique assez facilement la formation des fulminates par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool éthylique.

On sait, en effet, qu'il se forme toujours dans ce cas une masse considérable d'acide cyanhydrique ; j'admets, en outre, qu'il se forme de l'éthylène binitré et que ces deux produits se combinent pour constituer l'acide fulminique.

Dans cette supposition il faut admettre que l'éthylène devient un acide bibasique après la substitution de 2 équivalents du groupe AzO^2 à 2 équivalents d'hydrogène.

Un fait de cet ordre ne présenterait rien de nouveau, car le nitroforme dérivant de la même manière du gaz des marais par la substitution de trois fois le groupe AzO^2 à 3 équivalents d'hydrogène, devient par cela même un acide très-énergique (1).

Toutes les autres propriétés des fulminates se laissent expliquer avec la même facilité. Les propriétés explosives sont la conséquence d'une association d'un composé très-peu stable et très-riche en oxygène avec un autre corps très-combustible.

La poudre à canon nous présente un cas analogue, mais avec la différence que le comburant et le combustible ne s'y trouvent réunis qu'à l'état de mélange mécanique, tandis que dans les fulminates il existe une véritable combinaison chimique entre le cyanure comme combustible et le corps nitré comme comburant.

On comprend maintenant pourquoi on ne parvient pas à obtenir des fulminates à base alcaline. On sait que les cyanures alcalins ont bien plus d'affinité pour l'oxygène que les cyanures d'argent, de mercure, etc.

Dans le cas de remplacement de ces métaux par le potassium, le sodium, l'ammonium, etc., on voit immédiatement le groupe fulminique se décomposer à la suite de la transformation du cyanure alcalin en cyanate aux dépens de l'oxygène du groupe nitré.

Ce fait peut être démontré par quatre réactions différentes :

1° Dans la réaction de Gladstone, où l'on fait agir de l'hydrogène sulfuré sur le fulminate double de cuivre et d'ammonium, on obtient de l'urée et de l'acide sulfocyanique.

2° En faisant agir de l'iodure de potassium sur le fulminate de mercure, on obtient de l'isocyanurate et du cyanate de potasse.

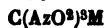
3° La potasse caustique, en agissant sur le fulminate de mercure, donne lieu à la formation de cyanate de potasse.

4° En traitant le fulminate de mercure par une dissolution de sulfite de potasse, on transforme le fulminate en sulfite double de mercure et de potassium, et la liqueur contient à la suite de ce traitement une quantité considérable de cyanate de potasse.

Le cyanate de potasse obtenu dans les réactions 2, 3 et 4, peut être facilement transformé en urée par la méthode ordinaire.

On sait que dans le fulminate d'argent on peut remplacer la moitié du métal par un métal alcalin et même par de l'hydrogène, tandis

(1) C'est une chose remarquable que dans le nitroforme l'hydrogène, remplaçable par tous les métaux, peut aussi être remplacé par du brome.



que l'autre moitié de l'argent résiste à ce déplacement. Cette propriété trouve aussi son explication si l'on admet que les fulminates sont des sels doubles appartenant à deux acides différents.

On peut même prévoir, d'après ce qui a été dit précédemment, que c'est l'hydrogène du groupe éthylène binitré qui se laisse remplacer par les métaux alcalins et non celui des cyanures; car si cette substitution avait lieu pour l'hydrogène du cyanure, ce dernier se serait changé infailliblement en cyanate et le fulminate cesserait d'exister.

De tout ce qui vient d'être exposé on peut, il me semble, tirer cette conclusion que l'acide fulminique est véritablement un dérivé direct de l'alcool éthylique, et qu'une fois que l'éthylène binitré sera obtenu d'une manière directe ou indirecte, on n'aura plus qu'à le combiner avec de l'acide cyanhydrique pour faire la synthèse de l'acide fulminique. Il se peut bien que l'acide fulminique soit un corps aussi peu stable que les fulminates à base alcaline et qu'on ne réussisse à obtenir ainsi que les fulminates de mercure, d'argent, de plomb, etc.

Avant de finir, je crois devoir ajouter que j'étudie maintenant des produits nitrés d'une nature analogue à celle de l'éthylène binitré. Ces produits, lorsqu'ils ont été saturés avec de l'oxyde de mercure, peuvent être combinés au cyanure de mercure et donnent dans ce cas des composés très-explosifs et possédant les propriétés essentielles des fulminates.

M. Wurtz fait la communication suivante :

Transformation du gaz oléfiant en acides organiques complexes,
par M. AD. WURTZ.

Ayant réussi à transformer le glycol en acide glycolique et en acide oxalique, et le propylglycol en acide lactique, j'ai émis l'opinion, dans mon mémoire sur les glycols, que ces derniers composés pouvaient être envisagés comme les alcools des acides diatomiques.

Les faits que je vais exposer apportent une confirmation nouvelle et un développement inattendu à cette manière de voir. J'espère qu'ils jetteront quelque lumière sur la constitution des acides végétaux complexes, que l'organisme des plantes a eu jusqu'ici le pouvoir exclusif de former par voie de synthèse.

Les acides glycolique, lactique, oxalique, qui dérivent des glycols

par des réactions analogues à celles qui transforment l'alcool en acide acétique, sont des acides simples dans leur constitution. Tels ne sont point ceux que je viens d'obtenir en soumettant à des réactions oxydantes les glycols compliqués que j'ai nommés alcools polyéthyléniques.

En soumettant l'alcool diéthylénique $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$ à des réactions oxydantes, je l'ai transformé en un acide isomérique à l'acide malique. Dans les mêmes circonstances, j'ai converti l'alcool triéthylénique $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^4$ en un acide plus compliqué encore.

Lorsqu'on mêle l'alcool diéthylénique à 3 fois son volume d'acide nitrique du commerce et qu'on chauffe doucement, une réaction très-violente se manifeste aussitôt et des torrents de vapeurs rouges se dégagent. Quand ce dégagement de vapeurs rouges a cessé, on évapore la liqueur au bain-marie. Elle doit se prendre en une masse cristalline; sinon on la traite de nouveau par l'acide nitrique et on évapore de nouveau. Le résidu cristallin est dissous dans l'eau et la solution est saturée par un lait de chaux. Portée à l'ébullition et filtrée, la liqueur laisse déposer par refroidissement un magnifique sel de chaux cristallisé en aiguilles brillantes. Ce sel a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

1^{er}, 020 de matière, séchés d'abord à l'étuve, puis à 180°, ont perdu 0,3915, soit 38,8 % d'eau. Le nombre 38,5 % répond à une perte de 6 atomes d'eau.

1^{er}, 322, chauffés à 160°, ont perdu 0,494, soit 37,2 % d'eau.

I. 0,4395 du sel sec, brûlés avec le chromate de plomb, ont donné 0,099 d'eau et 0,444 d'acide carbonique.

II. 0,3295 du sel séché à 180° ont donné 0,082 d'eau et 0,336 d'acide carbonique.

III. 0,361 du sel séché à 180°, ont donné 0,083 d'eau et 0,365 d'acide carbonique.

IV. 0,219 du sel séché à 160° ont donné 0,1695 de sulfate de chaux.

V. 0,2425 du sel séché à 180° ont donné 0,190 de sulfate de chaux.

Ces nombres donnent en centièmes, pour la composition du sel sec :

Expériences.				
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	27,54	27,80	27,57	$C^4 = 27,91$
Hydrogène	2,50	2,76	2,82	$H^4 = 2,32$
Calcium	"	22,76	23,04	$Ca^2 = 23,25$
Oxygène	"	"	"	$O^5 = 46,52$
				<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
				100,00

On voit, d'après ces nombres, que le sel de chaux sec offre exactement la composition du malate de chaux. Il est presque insoluble dans l'eau froide, mais se dissout, quoique assez difficilement, dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en longues aiguilles.

Sa dissolution saturée bouillante est précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité se redissout d'abord, mais devient permanent lorsque la quantité de sel argentique est suffisante. Il augmente par le refroidissement. Il est incolore et grenu. Chauffé, il fond, noircit, se boursoufle et laisse, lorsqu'on le calcine en présence de l'air, un résidu d'argent métallique.

Voici son analyse :

- I. $\left\{ \begin{array}{l} 0,6925 \text{ de matière ont donné } 0,090 \text{ d'eau et } 0,341 \text{ d'acide carbonique.} \\ 0,364 \text{ de matière ont laissé } 0,2265 \text{ d'argent.} \end{array} \right.$
- II. 0,491 brûlés dans un courant d'oxygène ont donné 0,055 d'eau et 0,2435 d'acide carbonique, et ont laissé 0,303 d'argent métallique.
- III. 0,780 brûlés dans un courant d'oxygène ont donné 0,080 d'eau, 0,401 d'acide carbonique, et ont laissé 0,483 d'argent métallique.

En centièmes :

Expériences.				
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	13,41	13,52	14,01	$C^4 = 13,79$
Hydrogène	1,44	1,24	1,13	$H^4 = 1,14$
Argent	62,22	61,71	61,92	$Ag^2 = 62,09$
Oxygène	"	"	"	$O^5 = 22,98$
				<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
				100,00

Le sel d'argent offre, comme on voit, la même composition que le malate d'argent. Lorsqu'on le délaye dans l'eau et qu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient, après filtration, une liqueur incolore et très-acide. Celle-ci, convenablement concentrée, laisse déposer de volumineux cristaux dont voici l'analyse :

I. 0,818 de matière ont perdu dans le vide 0,102 d'eau, soit 12,2 0/0.
 Pour 1 atome d'eau de cristallisation le calcul exige 11,8 0/0.

II. 0,313 de matière, brûlés dans un courant d'oxygène, ont donné 0,127 d'eau et 0,408 d'acide carbonique.

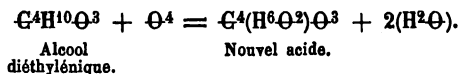
III. 0,4015 brûlés dans un courant d'oxygène ont donné 0,162 d'eau et 0,523 d'acide carbonique.

IV. 0,381 brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,166 d'eau et 0,503 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	II.	III.	IV.	Théorie.
Carbone	35,54	35,52	36,00	$C^4 = 35,82$
Hydrogène	4,46	4,47	4,83	$H^6 = 4,47$
Oxygène	»	»	»	$O^5 = 59,71$
				<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
				100,00

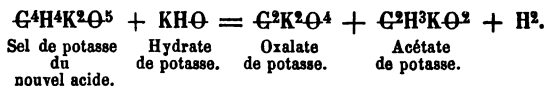
La formule $C^4H^6O^5$, qui exprime la composition du nouvel acide, est aussi celle de l'acide malique. Elle permet de se rendre compte de la transformation qu'éprouve l'alcool diéthylénique sous l'influence de l'acide nitrique, et qui consiste dans le remplacement de 4 atomes d'hydrogène par 2 atomes (c'est-à-dire par une quantité équivalente) d'oxygène.



Le nouvel acide cristallise en beaux prismes rhomboïdaux, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent en perdant 1 atome d'eau de cristallisation. Cette eau se dégage rapidement dans le vide ou lorsqu'on expose les cristaux à l'action d'une température de 100°.

L'acide sec fond vers 148° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Chauffé à une température plus élevée, il commence à se décomposer entre 250 et 270°, en dégageant un mélange de gaz qui ne renferme qu'une petite quantité d'acide carbonique et qui, dépouillé de ce gaz, brûle avec une flamme bleue, indice de la présence de l'oxyde de carbone. Il passe en même temps une petite quantité d'un liquide très-acide et très-âcre, et il reste une masse brune sirupeuse et acide. Celle-ci, distillée à feu nu, émet des vapeurs qui se condensent en un liquide épais. Ce liquide ne tarde pas à se prendre tout entier en une masse cristalline, véritable acide pyrogéné que je me propose d'étudier. Il reste dans la cornue un charbon léger et brillant.

La forme du nouvel acide, l'eau de cristallisation qu'il renferme et qu'il perd en s'effleurissant, la manière dont il se comporte lorsqu'on le chauffe, tous ces caractères le distinguent suffisamment de l'acide malique. Mais voici une propriété qui le rapproche de cet acide. Chauffé avec un excès d'hydrate de potasse, il se dédouble en acide oxalique et en acide acétique, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.



Lorsqu'on sature une solution du nouvel acide par l'acide iodhydrique et qu'on chauffe au bain d'huile vers 140°, l'acide iodhydrique est réduit. L'acide malique éprouve, comme on sait, une réduction analogue, en se transformant en acide succinique, comme on le sait par la belle expérience de M. R. Schmitt, confirmée par celle de M. Dessaignes. J'ai séparé une quantité notable d'iode du liquide fortement coloré que j'ai obtenu dans mon expérience, mais je n'ai pas remarqué la production de l'acide succinique. Il est vrai que je n'ai pu opérer que sur 2 grammes du nouvel acide. Je compte reprendre cette expérience.

Lorsqu'on divise en deux parties une solution moyennement concentrée du nouvel acide, qu'on neutralise une portion par la potasse et qu'on ajoute ensuite l'autre portion, on obtient un précipité cristallin qui constitue un sel de potasse acide. Ce sel a été purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, dont il se dépose en petits cristaux brillants, anhydres, qui renferment $\text{C}^4\text{H}^4\text{K}\text{O}^5$. Cette formule est donnée par les analyses suivantes :

I. 0,348 de matière ont donné 0,1745 de sulfate de potasse.

II. 0,367 de matière brûlés dans une nacelle de platine, au milieu d'un courant d'oxygène, ont donné 0,099 d'eau et 0,3355 d'acide carbonique (1). A cet acide carbonique il faut ajouter (0^{sr},0419) celui qui est resté en combinaison avec la potasse dans la nacelle de platine.

III. 0,4665 de matière ont donné 0,138 d'eau et 0,4035 d'acide car-

(1) Il est très-difficile d'obtenir un résidu de carbonate de potasse parfaitement blanc dans cette analyse. J'ai cru nécessaire, pour brûler les traces de charbon qui restent dans ce carbonate de potasse, de retirer la nacelle du tube après avoir fait passer le courant d'oxygène pendant quelque temps, de saupoudrer rapidement le résidu avec une petite quantité de chlorate de potasse, d'introduire de nouveau la nacelle dans le tube à combustion, et de la chauffer pour terminer l'opération. Si l'on voulait doser la potasse dans la nacelle, il faudrait remplacer le chlorate de potasse par le chlorate de soude.

bonique, plus 0,0538 d'acide carbonique du carbonate de potasse.
Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	28,04	28,31	$C^4 = 27,90$
Hydrogène	2,99	3,28	$H^5 = 2,89$
Potassium	22,47	»	$K = 22,67$
Oxygène	»	»	$O^5 = 46,54$
			100,00

L'oxydation de l'alcool triéthylénique par l'acide nitrique s'accomplit avec autant d'énergie que l'oxydation de l'alcool diéthylénique. En évaporant la liqueur à siccité au bain-marie, dissolvant de nouveau dans l'eau, et traitant par un lait de chaux, j'ai obtenu 2 sels de chaux. L'un a cristallisé par refroidissement de la liqueur neutre filtrée bouillante; l'autre, plus soluble, a été séparé des eaux mères du premier.

Celui-ci s'est montré identique par ses propriétés et sa composition au sel de chaux précédemment décrit. L'acide qu'il renferme a été formé soit par le dédoublement de la molécule de l'alcool triéthylénique, par suite de l'énergie de la réaction, soit aux dépens de l'alcool diéthylénique que le premier alcool pouvait renfermer. Le sel de chaux plus soluble s'est déposé par l'évaporation de l'eau mère, sous forme d'une masse épaisse, comme feutrée, formée par l'enchevêtrement d'une foule de cristaux semblables à l'amiante. Il a été séparé des eaux mères par expression et purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

Voici les analyses du sel sec :

I. 0,354 de matière brûlés par le chromate de plomb ont donné 0,128 d'eau et 0,430 d'acide carbonique.

II. 0,356 de matière ont donné 0,432 d'acide carbonique; l'eau a été perdue.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	33,12	33,09	$C^6 = 33,33$
Hydrogène	4,01	»	$H^8 = 3,70$
Calcium	»	»	$Ca^2 = 18,51$
Oxygène	»	»	$O^6 = 44,46$
			100,00

Ils s'accordent avec à la formule $C^6H^8Ca^2O^6$, qui a été vérifiée par l'analyse du sel d'argent.

Ce dernier sel a été obtenu sous forme d'un précipité parfaitement blanc, en ajoutant à la solution du sel de chaux du nitrate d'argent. Il n'est point tout à fait insoluble dans l'eau.

Voici son analyse :

I. 0^{gr},4297 de matière ont donné 0,073 d'eau et 0,277 d'acide carbonique.

II. 0,220 de matière ont donné 0,120 d'argent.

III. 0,3105 ont donné 0,169 d'argent.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	18,80	»	»	$C^6 = 18,42$
Hydrogène	2,40	»	»	$H^8 = 2,04$
Argent	»	54,54	54,42	$Ag^2 = 55,01$
Oxygène	»	»	»	$O^6 = 24,53$
				<hr/>
				100,00

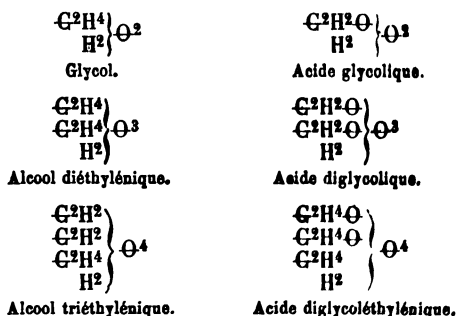
Les analyses du sel de chaux et du sel d'argent qui viennent d'être indiquées conduisent, pour l'acide que ce sel renferme, à la formule $C^6H^{10}O^6$. Néanmoins, comme les analyses du sel d'argent ne sont pas entièrement correctes, je dois faire quelques réserves en ce qui concerne cette formule.

Le sel d'argent qui vient d'être décrit, délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une liqueur fortement acide. Celle-ci, évaporée au bain-marie, laisse un sirop incolore, épais, incristallisable.

Quand on compare la composition des acides qui viennent d'être décrits à celle des alcools polyéthyléniques dont ils dérivent, on constate entre ces corps des relations de composition très-simples et analogues à celles qui existent entre l'alcool et l'acide acétique : une certaine quantité d'hydrogène disparaît dans l'alcool polyéthylénique et est remplacée dans l'acide par une quantité équivalente d'oxygène. On peut supposer que cette substitution d'oxygène à de l'hydrogène n'altère pas la structure moléculaire des corps dans lesquels elle s'accomplit. Lorsque le glycol ou l'alcool éthylénique se convertit, en s'oxydant, en acide glycolique, on peut admettre que le radical éthylène C^2H^4 se transforme en glycolyle C^2H^2O . De même, lorsque l'alcool diéthylénique s'oxyde, il est naturel de penser que les 2 radicaux éthylène qu'il renferme se convertissent l'un et l'autre en glycolyle. L'al-

cool diéthylénique devient ainsi *acide diglycolique*. Enfin dans l'oxydation de l'alcool triéthylénique 2 radicaux éthylène se convertiraient en glycolyle, tandis que le troisième resterait intact. L'alcool triéthylénique se convertit ainsi en *acide diglycoléthylénique*.

Les formules suivantes font voir ces relations :



Cette hypothèse concernant la nature et la constitution des acides diglycolique et diglycoléthylénique, se recommande par une grande simplicité; mais elle n'est point la seule qu'on puisse appliquer à ces acides : à la place de 2 radicaux glycolyle, ceux-ci pourraient renfermer 1 radical éthylène et 1 radical oxalyle, comme le montrent les formules suivantes :



Une étude attentive des propriétés de ces acides fixera le choix entre ces différentes formules. Quoi qu'il en soit, le mode de dérivation de ces acides, tel qu'il est exprimé par les formules précédentes, fait voir que le premier est triatomique et bibasique, que le second est tétraatomique et bibasique : tant il est vrai, comme je l'ai déjà fait observer antérieurement, que la capacité de saturation d'un acide ne donne pas nécessairement la mesure de sa complication moléculaire, ou que sa basicité ne répond pas toujours à son atomicité, si l'on peut s'exprimer ainsi.

Quoi qu'il en soit, on conçoit que d'autres acides puissent se former par l'acide nitrique ou des réactifs oxydants en général sur les alcools polyéthyléniques. Ceux que je viens de décrire possèdent les principaux caractères et la complication moléculaire des acides végétaux proprement dits. Je fais remarquer en terminant qu'ils ont été obtenus

nus par voie de synthèse à l'aide du gaz oléfiant. Celui-ci a été transformé successivement en bromure d'éthylène, en glycol, en oxyde d'éthylène. Par condensation de tous leurs éléments, le glycol et l'oxyde d'éthylène ont été transformés en alcools polyéthyléniques, et ceux-ci finalement en acides diglycolique et diglycoléthylénique (1).

(1) Cette communication était faite à la Société chimique lorsque j'ai eu connaissance d'un travail intéressant de M. Heintz, récemment publié dans les *Annales de Poggendorff* (t. cix, p. 470, 1860. N° 3), et dans lequel ce chimiste décrit le sel de baryte et le sel ammoniacal acide d'un acide obtenu comme produit accessoire de la préparation de l'acide glycolique au moyen de l'acide monochloracétique et de l'éthylate de soude. L'acide que renferment ces sels et que M. Heintz désigne sous le nom d'acide paramalique, me paraît identique ou tout au moins isomérique avec l'acide diglycolique que j'ai décrit dans les pages précédentes. Pour se prononcer à cet égard, il convient d'attendre les nouvelles expériences de M. Heintz, qui n'a pas encore isolé son acide.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 27 JUILLET 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. Bauer fait la communication suivante :

Lorsqu'on prépare le bromure de propylène en faisant passer dans le brome du propylène (obtenu par la décomposition des vapeurs d'alcool amylique par la chaleur), on obtient, comme on le sait par les travaux de M. Wurtz, un mélange de plusieurs bromures dont on sépare le bromure de propylène par la distillation fractionnée.

Dans la distillation de ce mélange de bromures on remarque que le thermomètre se maintient longtemps stationnaire entre 134 et 135°, température intermédiaire entre les points d'ébullition du bromure de propylène et du bromure d'éthylène. La liqueur qui passe à cette température est un mélange en quantités équivalentes de bromure de propylène et de bromure d'éthylène, qu'il est impossible de séparer par la distillation. J'ai eu à ma disposition plus d'un kilogramme de cette liqueur, et j'ai constaté en la distillant que les parties qui passent au commencement ont la même composition que celles qui passent à la fin.

Je n'ai pas pu séparer les deux bromures par le refroidissement des liqueurs. A une température au-dessous de zéro, des cristaux abondants se sont formés dans la liqueur; mais après les avoir séparés du liquide et analysés, on a trouvé que la composition du liquide était la même que celle des cristaux. Ce n'est qu'en chauffant le mélange avec une solution alcoolique d'acétate de potasse que je suis parvenu

.

à séparer ces deux bromures. En transformant de cette manière le bromure d'éthylène en glycol diacétique, le bromure de propylène n'est presque pas attaqué par l'acétate de potasse.

Je dois ajouter que quand on fait un mélange en quantités équivalentes des deux bromures en question et qu'on le distille, on ne parvient plus à les séparer. Les quantités équivalentes des deux corps se combinent pour ainsi dire et passent ensemble à la température de 134°.

Un excès de l'un ou de l'autre bromure n'est pas retenu de même et se sépare facilement par la distillation.

M. Willm fait la communication suivante :

Note sur les dérivés colorés de l'aniline, par M. E. WILLM.

La préparation du violet d'aniline a déjà été l'objet de différentes notes; la présente communication a pour but de donner quelques indications relatives à la composition et à la constitution de ce corps, qui occupe depuis quelque temps une si grande place dans l'industrie des toiles peintes. Je n'insisterai pas non plus sur son mode d'application; tout le monde sait que cette matière colorante, ainsi que les autres dérivés colorés de l'aniline, se combine directement à la laine et à la soie, mais qu'elle ne s'unit à la fibre du coton que par l'intermédiaire des mordants organiques, tels que l'albumine.

Le violet d'aniline ou *anilène*, dont j'ai eu l'occasion de faire des analyses, a été préparé par M. Camille Kœchlin, de Mulhouse, qui a bien voulu en mettre à ma disposition. Ce produit était déjà amené à un assez grand degré de pureté; néanmoins il retenait encore des matières minérales et de la résine; on l'a débarrassé de ces matières étrangères par des dissolutions dans l'alcool faible, et enfin par des dissolutions répétées dans l'alcool absolu. Après ce traitement, il ne laissait plus de résidu à l'incinération.

Voici les chiffres qui m'ont été fournis par les analyses de ce corps :

- I. 0^{gr},2495 ont donné 0,695 d'acide carbonique et 0,1355 d'eau.
- II. 0^{gr},2695 ont donné 0,734 d'acide carbonique et 0,140 d'eau.
- III. 0^{gr},311 ont donné 0,850 d'acide carbonique et 0,164 d'eau.
- IV. 0^{gr},3575 de matière, calcinée avec de la chaux sodée, ont donné 0^{gr},351 de platine.

Voici la composition centésimale déduite de ces nombres :

	I.	II.	III.	IV.	Moyens.
Carbone	74,87	74,29	74,84	»	74,86
Hydrogène	5,94	5,77	5,86	»	5,86
Azote	»	»	»	13,90	13,90
Oxygène	»	»	»	»	5,68

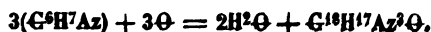
Ces nombres répondent assez exactement à la formule :



qui exige les nombres suivants :

Carbone	74,23
Hydrogène	5,86
Azote	14,41
Oxygène	5,50

Ce corps serait le résultat de l'action de 3 atomes (doubles) d'oxygène sur 3 molécules d'aniline, avec élimination de 2 molécules d'eau, suivant l'équation :



Ces analyses n'ont pas été faites sur la même masse, mais sur deux produits distincts préparés par le même procédé. Il resterait à voir si les produits préparés par les différents procédés en usage donnent les mêmes résultats. M. Scheurer-Kestner, qui a répété mes analyses, a trouvé par le carbone et l'hydrogène des chiffres s'accordant avec les miens, mais il a trouvé pour l'azote un nombre inférieur. Je ne sais si son procédé de préparation est le même que celui de M. C. Kœchlin. Le violet d'aniline pur et sec est d'un beau vert, ressemblant beaucoup à la murexide. Il colore l'eau d'une manière très-intense, quoique sa solubilité dans ce véhicule soit très-faible. Une très-petite quantité de carbonate de soude et de quelques autres sels le précipite entièrement de sa solution aqueuse. Les meilleurs dissolvants de l'aniléine sont l'alcool, l'acide acétique et la glycérine.

C'est un corps qui paraît jouir d'une grande stabilité ; les agents réducteurs sont sans action sur lui. Les agents oxydants le modifient ; le chlore et l'acide nitrique le décolorent ; mais si l'action n'a pas été trop énergique, la couleur peut de nouveau apparaître par l'addition de sulfite de soude.

En solution acétique, et traitée par le bioxyde de plomb, l'aniléine se détruit, et l'on obtient une solution rouge qui contient peut-être de l'acide rosolique C^6H^6O .

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

La réaction caractéristique de l'anilène est de virer au bleu par les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés; mais l'addition d'une certaine quantité d'eau rétablit la couleur violette. Cette réaction peut servir à distinguer le violet d'aniline du violet d'orseille, qui, sous la même influence, passe au rouge.

Outre le violet d'aniline, les matières oxydantes peuvent encore donner lieu à d'autres produits. Ainsi lorsqu'on traite le chlorhydrate d'aniline par une petite quantité de chlorate de potasse, il se produit un précipité vert en suspension dans une liqueur brune. Si l'on arrête l'action du chlorate de potasse lorsque le précipité s'est formé, la liqueur filtrée jouit d'une propriété assez remarquable: lorsqu'on en imprègne un tissu ou une feuille de papier et qu'on expose celui-ci à l'action de l'air et d'une température de 40 à 50°, il prend bientôt une belle nuance vert foncé. On voit que c'est un phénomène tout à fait analogue à celui de l'oxydation de l'indigo blanc; seulement l'action de l'air est plus lente. En poussant l'action du chlorate de potasse plus loin, on donne naissance à du violet d'aniline, et enfin à de la chloranile ou quinone perchlorée.

Lorsqu'on traite l'aniline par le chlore, on obtient aussi du violet d'aniline, mais cette production n'est pas immédiate; l'aniline se colore d'abord en bleu intense, et si l'on opère en présence de l'air, les parties du liquide exposées à l'action de l'oxygène se colorent en vert foncé. On retrouve donc ici ce même phénomène d'oxydation cité plus haut.

Je terminerai en disant quelques mots relatifs aux dérivés rouges de l'aniline, connus sous le nom de *fuchsine* et d'*azaléine*. L'histoire de ces corps est très-obscur; le premier se produit sous l'influence des chlorures métalliques anhydres sur l'aniline; le second, sous l'influence des nitrates et aussi de l'acide nitrique.

Il est clair que la fuchsine ne peut pas contenir d'oxygène; son mode même de préparation ne permet pas de le supposer. C'est sans doute une base particulière combinée à de l'acide chlorhydrique, car tout le chlore qu'elle contient est précipitable par l'azotate d'argent.

Voici quelques déterminations de carbone et d'hydrogène :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	69,63	69,54	69,16	66,84	60,00
Hydrogène	5,86	6,72	6,01	5,99	5,75

En présence de ces résultats, il m'a été impossible de tirer une conclusion relative à la composition de la fuchsine. La quantité de chlore

est de 9,50 %, que la détermination ait été faite par la chaux ou directement par l'azotate d'argent.

L'azote doit être déterminé par la méthode des volumes, car par la distillation avec la chaux sodée on obtient toujours une certaine quantité d'aniline qui, ne donnant pas de chloroplatinate stable, entrave beaucoup le dosage de l'azote. La quantité de cet élément est d'environ 10 %. En somme, les résultats sont toujours très-discordants.

L'*azaléine* préparée par M. Gerber, de Mulhouse, diffère de la fuchsine d'abord par le mode de préparation, puis en ce qu'elle ne renferme pas de chlore, mais probablement bien de l'acide nitrique. Il est très-probable que ces deux corps sont le chlorure et le nitrate d'une même base.

M. Lourenço fait la communication suivante :

Note concernant l'action du bromure d'éthylène sur le glycol,
par M. LOURENÇO.

L'action du bromure d'éthylène sur le glycol donne naissance non-seulement à l'alcool diéthylénique, mais aussi aux alcools de condensation supérieurs décrits par M. Wurtz, si on a le soin de soumettre le mélange des deux liquides à une température de 110 à 120° pendant quatre à cinq jours. Si au contraire on élève la température au-dessus de 130°, en prolongeant convenablement l'action des deux liquides, on ne trouve que les éthers bromhydriques des mêmes alcools, formés par la combinaison d'une ou de deux molécules d'acide chlorhydrique, avec élimination d'une ou de deux molécules d'eau. On trouve en outre deux composés non bromés; l'un bouillant vers 95° : son analyse conduit très-approximativement à la formule C^2H^4O isomère de l'oxyde d'éthylène, que M. Lourenço pense être l'éther du glycol $C^4H^8O^2$, formé par la décomposition de ces chlorhydrines supérieures.

L'autre composé est un acide bouillant entre 90 et 110°. Sa composition n'a pas encore été déterminée, tant à cause de la petite quantité qu'on en a obtenue jusqu'à présent, que de la difficulté de le purifier. M. Lourenço s'occupe actuellement de ces recherches.

SÉANCE DU 10 AOUT 1860.

Présidence de M. Cloëz.

M. Wurtz expose au nom des auteurs, MM. Kekulé, Foster, Boullé et Beilstein, les résultats des travaux suivants :

Note sur l'action du brome sur l'acide succinique et sur la transformation des acides succiniques bromés en acides tartrique et malique ; par M. Aug. KEKULÉ, professeur à l'Université de Gand.

Parmi les problèmes qui ont provoqué les recherches des chimistes dans ces derniers temps, il y en a un qui a surtout attiré l'attention de ceux qui s'occupent de chimie organique : c'est la transformation d'un acide organique en un autre acide d'*atomicité* différente, mais contenant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène et ne différant que par la quantité d'oxygène.

J'ai fait connaître, en 1858, le premier fait de ce genre, à savoir la transformation de l'acide acétique en acide glycolique par l'intermédiaire de l'acide monochloracétique. Peu de temps après, et indépendamment de mes expériences, MM. Perkin et Duppa ont découvert la même transformation en employant l'acide bromacétique au lieu de l'acide chloracétique. La réaction inverse, réaction d'un acide organique, a été réalisée pour la première fois par M. Ulrich (1859) : c'est la transformation de l'acide lactique en acide propionique par l'action de l'eau et du zinc sur le produit que M. Wurtz avait obtenu peu de temps auparavant en distillant le lactate de chaux avec le perchlorure de phosphore. En 1860 (février), M. Lautemann fit voir que la même réaction peut s'effectuer d'une manière directe par l'action de l'acide iodhydrique. Le même réactif permit à M. Schmitt (1860, avril) de transformer l'acide tartrique et l'acide malique en acide succinique. Dans ces derniers temps enfin, MM. Perkin et Duppa ont démontré (1860, avril) que l'acide succinique peut se transformer par oxydation indirecte en acide tartrique.

J'avais continué, de mon côté, des expériences de ce genre, et j'avais tenté à différentes reprises d'obtenir les acides succiniques bromés, pour les transformer ensuite en acide tartrique et en acide malique. L'action du brome sur l'acide succinique ne m'ayant pas donné des résultats bien nets, j'ai eu recours à d'autres réactions. J'ai essayé, entre autres, de préparer les acides succiniques bromés par l'action du

brome sur le succinate d'argent. On sait que M. Peligot a obtenu, par une réaction analogue, l'acide bromobenzoïque. Le brome réagit en effet facilement, et à la température ordinaire, sur le succinate d'argent, quand on place ces deux corps dans un flacon bouché. Tout l'argent est éliminé sous forme de bromure d'argent, mais il ne se forme pas d'acide bromé. Le produit extrait par l'eau donne, au contraire, de l'acide succinique parfaitement pur (1).

On sait que MM. Perkin et Duppa, pour obtenir l'acide bibromosuccinique, préparent d'abord le chlorure de succinyle; ils le transforment, par l'action du brome, en chlorure de bibromosuccinyle, qui ensuite se dédouble en présence de l'eau en donnant l'acide bibromosuccinique. Cette méthode, très-ingénieuse d'ailleurs, est longue et n'a pas permis jusqu'à présent de préparer l'acide monobromosuccinique. La méthode que j'ai employée est beaucoup plus simple, et elle permet de préparer à volonté l'acide monobromo- ou l'acide bibromo-succinique. Elle consiste à faire réagir le brome dans des conditions spéciales sur l'acide succinique.

On sait qu'en général les éléments chlore et brome réagissent par substitution quand ils ne sont pas en présence de l'eau qui puisse intervenir dans la réaction; on sait aussi qu'en présence de l'eau, il y a le plus souvent oxydation de la substance organique, avec formation d'acide chlorhydrique ou bromhydrique. L'acide succinique fait exception à cette règle : à sec, le brome ne donne pas de réaction nette; en présence de l'eau il y a substitution. Il paraît que la proportion d'eau mise en présence détermine surtout la formation de l'acide succinique bibromé ou celle de l'acide monobromé.

Acide bibromosuccinique. — La méthode qui m'a paru la plus avantageuse pour préparer cet acide consiste à chauffer, dans des tubes scellés à la lampe (à 150-180°), 12 parties d'acide succinique avec 33 parties de brome et 12 parties d'eau (2). (J'ai employé des tubes contenant 12 grammes d'acide succinique et 11 centimètres cubes de brome.) Après la réaction, toute la masse est transformée en petits cristaux grisâtres. Quand on ouvre le tube, il s'échappe beaucoup d'acide bromhydrique. Pour purifier le produit, il convient de le laver à l'eau dans le tube même, en ouvrant d'un côté du tube la pointe effilée, de manière

(1) L'analyse de cet acide m'a donné en centièmes :

L'acide succinique contient	C = 40,2	H = 5,19
	C = 40,6	H = 5,08

(2) La réaction s'accomplit, mais lentement, même à la température de l'ébullition de l'eau.

qu'il forme une espèce d'entonnoir. Le produit lavé est ensuite dissous dans l'eau bouillante et traité par le charbon animal. Par le refroidissement, on obtient de grands cristaux parfaitement blancs; les eaux-mères en donnent de nouveau par évaporation lente ou par le refroidissement des liquides concentrés à chaud.

Dans l'espoir d'obtenir l'acide monobromosuccinique, j'avais chauffé, dans quatre tubes, des mélanges de 20 grammes d'acide succinique avec 11 grammes de brome et 10 grammes d'eau. Une température de 130° avait suffi pour faire disparaître tout le brome. Il y avait dans les tubes deux espèces de cristaux. La partie supérieure contenait de grands cristaux presque blancs, la partie inférieure de petits cristaux d'une couleur brunâtre. Les premiers sont de l'acide succinique ordinaire (1), les autres de l'acide dibromosuccinique. (Voyez *Analyse* n° 3.) Je n'ai pas trouvé dans le produit de cette opération de l'acide monobromosuccinique. Il paraît donc que l'action du brome sur l'acide succinique, en présence d'une petite quantité d'eau, donne toujours naissance à l'acide dibromé, même quand on a employé les substances dans des proportions qui correspondent à la formation de l'acide monobromé.

Voici les résultats des analyses de l'acide dibromosuccinique :

I. 0^{gr},6064 ont donné 0,3860 d'acide carbonique et 0,0872 d'eau.

II. 0^{gr},5018 (d'une autre préparation) ont donné 0,3208 d'acide carbonique et 0,0720 d'eau ;

0^{gr},4882 ont donné 0,6720 de bromure d'argent.

III. 0^{gr},5218 (préparé avec un excès d'acide succinique) ont donné 0,3354 d'acide carbonique et 0,0742 d'eau ;

0^{gr},3848 ont donné 0,5278 de bromure d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

Calculé.			Trouvé.		
			I.	II.	III.
C ⁴	— 48 —	17,39	17,36	17,43	17,53
H ⁴	— 4 —	1,45	1,59	1,59	1,58
Br ²	— 160 —	57,99	"	58,56	58,37
O ⁴	— 64 —	23,17	"	"	"
		276			

MM. Perkin et Duppa ayant annoncé qu'ils ont étudié les propriétés de cet acide et de ses sels, je ne me suis pas arrêté sur ce sujet. J'ai

(1) 0,3436 grammes de cet acide succinique ont donné 0,5074 grammes d'acide carbonique et 0,1616 grammes d'eau. Ce qui donne en centièmes :

Trouvé	C = 40,27	H = 5,22
Calculé	C = 40,68	H = 5,08

constaté cependant la transformation du sel d'argent en bromure d'argent et en acide tartrique. Ce sel d'argent se précipite comme le succinate ordinaire; mais il se décompose avec une facilité telle, qu'on ne peut pas l'obtenir à l'état de pureté. Une ébullition peu prolongée, avec l'eau, suffit pour le décomposer en grande partie. Pour extraire l'acide tartrique du produit, j'ai suivi la marche suivante : La solution filtrée a été précipitée par l'acide sulfhydrique, filtrée de nouveau et évaporée pour chasser l'excès de ce réactif; on a ensuite neutralisé par l'ammoniaque, et, après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par évaporation, on a précipité par le chlorure de barium.

Le tartrate de baryte ainsi obtenu a été décomposé par l'acide sulfurique. Par l'évaporation de la solution, on obtient des cristaux d'acide tartrique. L'acide tartrique ainsi préparé ne paraît pas exercer d'action sur la lumière polarisée.

Acide monobromosuccinique. — Quand on chauffe de l'acide succinique et du brome avec une quantité plus considérable d'eau que celle que je viens d'indiquer pour la préparation de l'acide bibromé, on obtient l'acide monobromosuccinique. J'ai, en effet, obtenu cet acide en chauffant à 180° un mélange d'acide succinique et de brome dans les proportions nécessaires pour la formation de l'acide bibromé, mais en présence d'une quantité considérable d'eau. Le tube ne contenait pas de cristaux d'acide bibromosuccinique; il était rempli d'un liquide jaune, et il n'y avait que peu de cristaux bruns groupés en mamelons qui n'étaient que de l'acide monobromosuccinique. Il y avait une forte pression dans le tube, et le gaz qui s'échappait contenait beaucoup d'acide carbonique.

L'acide monobromosuccinique est incolore comme l'acide bibromé, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau, et se dissout même dans l'eau froide en quantité très-considérable. Il cristallise beaucoup moins facilement que l'acide bibromosuccinique, et les cristaux sont beaucoup plus petits.

L'analyse de l'acide monobromosuccinique m'a donné les résultats suivants :

0^{gr},4498 ont donné 0,4044 d'acide carbonique et 0,1088 d'eau;

0^{gr},2246 ont donné 0,2153 de bromure d'argent.

On en déduit :

	Calculé.	Trouvé.
C ⁴	— 48 — 24,37	24,52
H ⁵	— 5 — 2,54	2,68
Br	— 80 — 40,61	40,78
O ⁴	— 64 — 32,48	"
	197	

L'acide monobromosuccinique précipite le nitrate d'argent. Le sel précipité se décompose avec une facilité extrême, de sorte que la solution, filtrée immédiatement après la précipitation, se trouble tout de suite par le bromure d'argent formé. J'ai donc préféré, pour la transformation de cet acide en acide malique, de ne pas préparer le sel d'argent par précipitation. J'ai introduit de l'oxyde d'argent dans la solution de l'acide. Cet oxyde se transforme rapidement en un sel blanc, qui se décompose, même à froid, et surtout à la température de l'ébullition, avec formation de bromure d'argent. La solution contient de l'acide malique. Pour l'en extraire, j'ai précipité la solution filtrée par l'acide sulfhydrique, et je l'ai évaporée au bain-marie. Le résidu de cette évaporation était une masse solide imparfaitement cristallisée. Je l'ai redissoute dans l'eau et saturée exactement par l'eau de baryte. Le sel de baryte, ainsi préparé, a été évaporé par l'ébullition; un sel blanc amorphe, qui n'est autre que le malate neutre et anhydre de baryte, s'est précipité.

0^{gr},2330 de ce sel m'ont donné 0,2018 de sulfate de baryte.

Ce qui donne en centièmes	Ba = 50,92
La formule C ⁴ H ⁴ Ba ² O ⁵ exige	50,93

Ce sel est insoluble dans l'eau même à la température de l'ébullition; il se dissout facilement dans l'acide nitrique. Cette solution neutralisée par l'ammoniaque donne (après l'élimination de l'excès d'ammoniaque) les réactions du malate d'ammoniaque. Elle réduit le chlorure d'or, et donne, avec l'acétate de plomb, exactement le même précipité que le malate d'ammoniaque ordinaire.

Les relations mentionnées au commencement de cette note (transformation des acides tartrique et malique en acide succinique, et transformation inverse de l'acide succinique en acide tartrique et acide malique, et dont la dernière a été réalisée par les expériences que je viens de décrire) ne laissent pas de doute sur les liens de parenté qui rattachent ces deux acides à l'acide succinique, et, par suite, aux autres corps congénères des alcools. Les acides malique et tartrique trouvent donc maintenant leur place naturelle dans le système que beaucoup de chimistes ont adopté dans ces derniers temps, et dont j'ai résumé ailleurs les principes. Ce système est complété dans le tableau suivant, où l'on a placé, à côté des formulés générales, les formules de substances connues appartenant à ce groupe :

ALCOOLS.		ACIDES		
		MONORASIQUES.	BIRASIQUES.	TRIRASIQUES.
MONATOMIQUES.	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n+1} \\ H \end{array} \right\} O$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-1} O \\ H \end{array} \right\} O$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-2} O^2 \\ H \end{array} \right\} O$	
	$\left. \begin{array}{l} CH^3 \\ H \end{array} \right\} O$ Alc. méthylique. $\left. \begin{array}{l} C^2 H^5 \\ H \end{array} \right\} O$ Alc. éthylique. $\left. \begin{array}{l} C^3 H^7 \\ H \end{array} \right\} O$ Alc. propylique.	$\left. \begin{array}{l} CHO \\ H \end{array} \right\} O$ Ac. formique. $\left. \begin{array}{l} C^2 H^3 O \\ H \end{array} \right\} O$ Ac. acétique. $\left. \begin{array}{l} C^3 H^5 O \\ H \end{array} \right\} O$ Ac. propionique.	$\left. \begin{array}{l} C^3 H^3 O^2 \\ H \end{array} \right\} O$ Ac. pyruvique (?)	
ATOMIQUES.	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n} \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-2} O \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-4} O^2 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$	
	$\left. \begin{array}{l} C^2 H^4 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Glycol. $\left. \begin{array}{l} C^3 H^6 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Glyc. propylique.	$\left. \begin{array}{l} CO \\ K^2 \end{array} \right\} O^2$ Carbonates. $\left. \begin{array}{l} C^2 H^2 O \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Ac. glycolique. $\left. \begin{array}{l} C^3 H^4 O \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Ac. lactique.	$\left. \begin{array}{l} C^2 O^2 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Ac. oxalique. $\left. \begin{array}{l} C^3 H^2 O^2 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Ac. malonique. $\left. \begin{array}{l} C^4 H^4 O^2 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$ Ac. succinique.	
DIATOMIQUES.	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-1} \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-3} O \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-5} O^2 \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$	
	$\left. \begin{array}{l} C^3 H^5 \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$ Glycérine.	$\left. \begin{array}{l} C^2 HO \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$ Ac. glyoxylique (?) $\left. \begin{array}{l} C^3 H^3 O \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$ Ac. glycérique.	$\left. \begin{array}{l} C^3 HO^2 \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$ Ac. tartronique. $\left. \begin{array}{l} C^4 H^3 O^2 \\ H^3 \end{array} \right\} O^3$ Ac. malique.	
ATOMIQUES.	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-2} \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-4} \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-6} O^2 \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-8} O^3 \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$
		$\left. \begin{array}{l} C^6 H^8 O \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$ Mannitane (?)	$\left. \begin{array}{l} C^4 H^2 O^2 \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$ Ac. tartrique.	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^4 O^3 \\ H^4 \end{array} \right\} O^4$ Ac. citrique (?)
ATOMIQUES.	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-3} \\ H^5 \end{array} \right\} O^5$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-5} O \\ H^5 \end{array} \right\} O^5$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-7} O^2 \\ H^5 \end{array} \right\} O^5$	
		$\left. \begin{array}{l} C^6 H^7 O \\ H^5 \end{array} \right\} O^5$ Sucre (?)		
ATOMIQUES.	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-4} \\ H^6 \end{array} \right\} O^6$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-6} O \\ H^6 \end{array} \right\} O^6$	$\left. \begin{array}{l} C^n H^{2n-8} O^2 \\ H^6 \end{array} \right\} O^6$	
	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^8 \\ H^6 \end{array} \right\} O^6$ Mannite.		$\left. \begin{array}{l} C^6 H^4 O^2 \\ H^6 \end{array} \right\} O^6$ Ac. sacchariq. (?)	

J'ai ajouté les formules de plusieurs substances encore trop peu étudiées pour qu'on puisse les classer d'une manière certaine; ces substances sont marquées du signe (?).

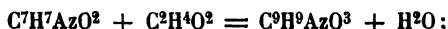
Je rappellerai à cette occasion que les substances appartenant au type eau et contenant des radicaux formés par le carbone et l'hydrogène seulement, sont des alcools et ne possèdent pas de caractères acides bien prononcés. Les substances contenant des radicaux oxygénés, au contraire, échangent facilement l'hydrogène du type contre des métaux et sont de véritables acides. Je ferai remarquer, en outre, que les acides contenant *un* atome d'oxygène dans le radical sont *monobasiques*; les acides contenant *deux* atomes d'oxygène dans le radical sont *bibasiques*; et ainsi de suite. De sorte que la *BASICITÉ* d'un acide ne dépend pas du nombre d'atomes d'hydrogène typique que le corps contient, mais du nombre d'atomes d'oxygène contenus dans le radical. La *basicité* d'un acide est donc indépendante de son *atomicité*.

Note sur l'acide acétoxybenzamique, par M. G. E. FOSTER.

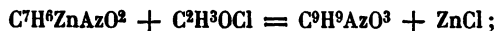
Si on envisage l'acide hippurique comme du glycolle dans lequel l'atome d'hydrogène est remplacé par le radical benzoyle, on est conduit à admettre qu'il doit exister un isomère de l'acide hippurique qui est de l'acide oxybenzamique (acide benzamique ou amidobenzoïque), dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le radical acétyle. L'expérience a confirmé cette supposition.

J'ai préparé cet isomère de l'acide hippurique de différentes manières :

1° En chauffant l'acide oxybenzamique avec de l'acide acétique dans un tube scellé à la lampe. A 130-140°, le mélange devient liquide et se solidifie de nouveau à 160°. La réaction a lieu d'après l'équation :



2° Par l'action du chlorure d'acétyle sur l'oxybenzamate de zinc, substance que l'on obtient facilement en précipitant l'oxybenzamate de chaux par le chlorure de zinc. La réaction a lieu à 100° :



3° En faisant réagir l'acide acétique sur l'oxybenzamate de zinc.

La première de ces méthodes est la plus avantageuse. On dissout le produit dans un alcali et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide acétoxybenzamique ainsi préparé se purifie facilement par deux ou trois cristallisations et par le noir animal.

L'analyse de l'acide acétoxybenzamique m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},3788 (préparés par l'acide acétique et l'acide oxybenzamique) ont donné 0,8382 d'acide carbonique et 0,1776 d'eau.

II. 0^{gr},2913 (préparés par le chlorure d'acétyle et le benzamate de zinc) ont donné 0,6396 d'acide carbonique et 0,139 d'eau.

III. 0^{gr},4363 (d'une autre préparation d'après la même méthode) ont donné 0,9677 d'acide carbonique et 0,1987 d'eau ;

0^{gr},4302 ont donné 0,2375 de platine ;

0^{gr},4442 ont donné 29^{cc},2 d'azote à 0° et 760, soit à 0^{gr},0367.

Ces nombres donnent en centièmes :

Calculé.		Trouvé.			
		I.	II.	III.	
C ⁹	— 108 — 60,33	60,36	59,88	60,49	»
H ⁹	— 9 — 5,03	5,02	5,23	5,06	»
N	— 14 — 7,82	»	»	7,80	8,25
O ⁵	— 48 — 26,82	»	»	»	»
	179 100,00				

L'acide acétoxybenzamique est une poudre blanche, formée par des cristaux microscopiques. Il est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'éther ; l'eau bouillante le dissout un peu, l'alcool bouillant en dissout beaucoup et le dépose presque complètement par le refroidissement. Il fond à 220-230° et se sublime en partie sans décomposition.

Il peut être bouilli avec de l'eau et avec des acides étendus sans se décomposer ; mais quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique étendu à 140°, il subit une décomposition en se dédoublant en acide oxybenzamique et en acide acétique.

J'ai fait l'analyse du chlorhydrate de l'acide oxybenzamique ainsi préparé, et j'ai constaté la formation de l'acide acétique par l'analyse de l'acétate de baryte.

L'acide acétoxybenzamique est décomposé de même par l'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool. On obtient de l'éther acétique et de l'éther oxybenzamique. Une partie de l'acide se décompose cependant en donnant de l'acide oxybenzamique, et je n'ai pas réussi à séparer complètement l'éther oxybenzamique de l'acide oxybenzamique.

J'ai essayé de préparer l'acide acétoxybenzoïque en faisant arriver de l'acide nitreux dans une solution bouillante d'acide acétoxybenzamique, ou bien encore en traitant par le deutoxyde d'azote un mélange d'acide acétoxybenzamique et d'acide azotique. Mais, dans les deux cas, je n'ai obtenu que des acides nitrés.

Sels de l'acide acétoxybenzamique. — Les sels de *potasse* et de *soude* sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; ils cristallisent difficilement. 0^{gr},468 de sel de soude desséché à 120° m'ont donné 0^{gr},1636 de sulfate de soude, ce qui correspond à 11,32 % de sodium; le calcul exige 11,44 pour la formule C⁹H⁸AzO³.

L'*acétoxybenzamate de baryte* est également très-soluble dans l'eau; par l'évaporation lente de sa solution, on l'obtient sous forme de fines aiguilles. Ces cristaux sont hydratés et perdent leur eau de cristallisation à 130°.

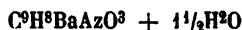
1^{gr},8858 desséchés dans le vide ont perdu à 130-145° 0^{gr},1812.

0^{gr},8776 desséchés de la même manière ont perdu 0,0887.

L'analyse du sel desséché m'a fourni les résultats suivants :

0^{gr},6464 ont donné 0,3027 de sulfate de baryte.
 0^{gr},3783 — 0,1774 —
 0^{gr},3918 — 0,1824 —
 0^{gr},9185 (brûlés par le chromate de plomb) ont donné
 1^{gr},4625 d'acide carbonique et 0,288 d'eau.

Ces résultats conduisent à la formule :



qui exige :

	Calculé.	Trouvé.	
Eau de cristallisation	9,87	9,60 — 10,11	
	Calculé.	Trouvé.	
C ⁹	— 108 — 43,81	»	» 43,43
H ⁸	— 8 — 3,25	»	» 3,48
Ba	— 68,5 — 27,79	27,54	27,32 27,42
Az	— 14 — 5,68	»	»
O ²	— 48 — 19,47	»	»
	246,5		

L'*acétoxybenzamate de chaux* est moins soluble que les sels précédents; il se dépose, par le refroidissement d'une solution aqueuse saturée à chaud, sous forme de cristaux qui contiennent de l'eau de cristallisation.

0^{gr},6428 desséchés dans le vide ont perdu à 130° 0^{gr},081.

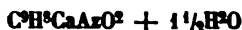
0^{gr},6300 desséchés dans le vide ont perdu à 130° 0^{gr},0781.

0^{gr},2978 de sel desséché ont donné 0,1039 de sulfate de baryte.

0^{gr},2087 ont donné 0,0722 de sulfate de baryte.

0^{gr},3420 ont donné 0,6786 d'acide carbonique et 0,1337 d'eau.

La formule



exige :

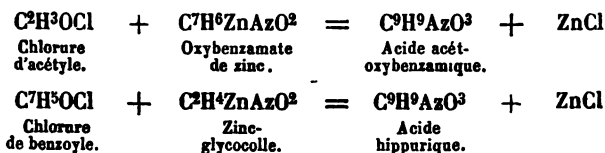
	Calculé.		Trouvé.	
Eau de cristallisation	12,0		12,6	12,4
	Calculé.		Trouvé.	
C ⁹ — 108	54,55		54,12	
H ⁵ — 8	4,04		4,34	
Ca — 20	10,10	10,26	10,17	
Az — 14	7,07			
O ³ — 48	24,24			

Éther acétoxybenzamique. — Comme on l'a déjà dit, ce corps ne se forme pas par la méthode qui a servi à M. Stenhouse pour préparer l'éther hippurique, et qui consiste à chauffer l'acide avec une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool. Quand on chauffe au contraire l'acide acétoxybenzamique avec de l'alcool seul dans un tube scellé à la lampe, une réaction se manifeste vers 150°, et on obtient un corps qui, d'après sa formation et ses propriétés, paraît être l'éther acétoxybenzamique. Je n'ai cependant pas réussi à l'obtenir à l'état de pureté.

J'ai encore fait réagir le chlorure de benzoyle sur l'oxybenzamate de zinc, dans l'espérance d'obtenir un acide benzoyl-acétoxybenzamique (1). Le produit de la réaction est en effet un acide qui est insoluble dans l'éther et dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et le chloroforme. Un dosage de l'azote d'après la méthode de M. Dumas, et les résultats de deux combustions, s'accordent sensiblement avec la composition de l'acide benzoyl-oxybenzamique. Les propriétés de cette substance sont cependant peu nettes.

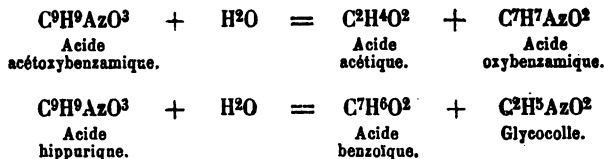
Il ne sera peut-être pas sans intérêt d'ajouter quelques observations sur les relations qui existent entre l'acide acétoxybenzamique et son isomère, l'acide hippurique, et sur la manière de formuler ces deux substances.

Il a été démontré que l'acide acétoxybenzamique se forme par une réaction qui est tout à fait analogue à celle qui donne naissance à l'acide hippurique. On a :



(1) Corps mentionné par M. Cahours sous le nom d'acide glycobenzamique.

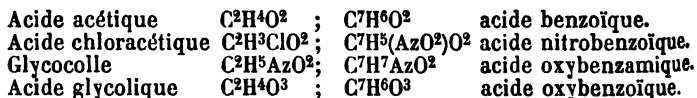
De même les deux acides se dédoublent sous l'influence de l'eau d'après les équations analogues :



La manière la plus simple d'exprimer ces analogies par des formules consiste certainement à écrire l'acide acétoxybenzamique comme un dérivé acétylé de l'acide oxybenzamique, c'est-à-dire comme de l'acide oxybenzamique dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le radical acétyle, et à représenter de même l'acide hippurique comme du glycocolle dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le radical benzoyle.

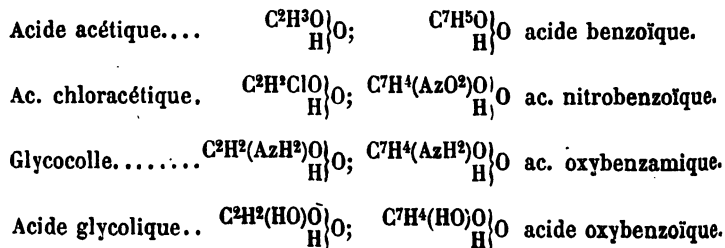
Or, dans cette manière de voir, une difficulté se présente, c'est de savoir par quelles formules rationnelles on doit représenter le glycocolle et l'acide oxybenzamique.

Les substances en question appartiennent à deux séries parallèles comprenant des corps analogues :

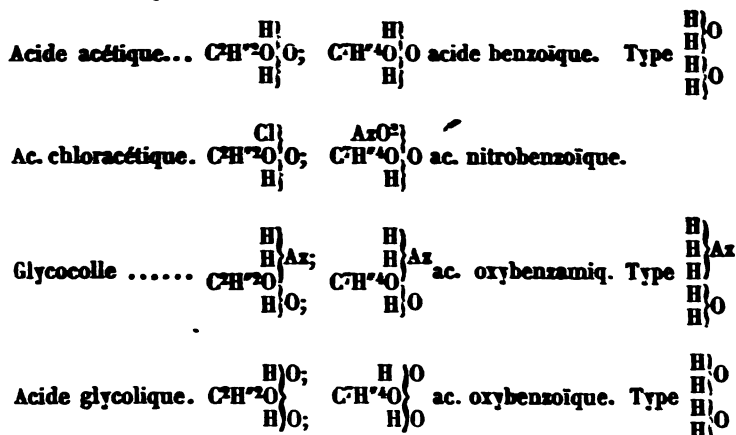


Pour représenter ces substances par des formules rationnelles, on peut adopter deux systèmes différents. On peut indiquer par les formules les relations de génération seulement, ou bien on peut donner à ces substances des formules telles, qu'elles indiquent non-seulement ces relations génériques, mais encore la fonction chimique du corps.

Dans le premier système, en écrivant les acides acétique et benzoïque comme appartenant au type eau, on aura :



Le second système donne les formules suivantes :



On voit facilement que dans les formules données en premier lieu c'est le type qui reste le même et le radical qui change. Dans les autres formules, au contraire, le radical reste constant, et c'est le type qui change.

On pourrait objecter que ces deux systèmes de formules sont essentiellement identiques et qu'il n'y a qu'une différence de forme, à savoir que dans le premier cas on écrit les éléments en ligne horizontale en remplaçant l'hydrogène du radical; dans le second cas, on sépare ces éléments en les écrivant les uns au-dessus des autres. Nous croyons en effet que les deux systèmes sont également admissibles, si toutefois on s'en sert dans le même sens. Il nous paraît cependant que l'on doit tenir compte des considérations suivantes :

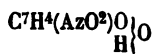
I. Le seul sens que l'on puisse attacher au mot *radical* ou la seule définition que l'on puisse donner d'un *radical* (composé) est celle-ci : Un radical est un groupe d'atomes qui se retrouve dans un nombre plus ou moins grand de composés, et qui ne disparaît pas dans les réactions qui transforment ces composés en d'autres; dès lors, on ne peut considérer des substances qui se transforment facilement l'une dans l'autre, comme contenant des radicaux différents.

II. Le seul but des formules typiques étant de représenter la fonction chimique des corps, c'est-à-dire la nature des transformations qu'ils peuvent subir, il nous paraît inadmissible de représenter comme appartenant au même type des substances qui possèdent des fonctions différentes et qui subissent des transformations différentes.

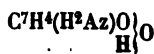
Considérons, par exemple, les formules :



Acide
benzoïque.



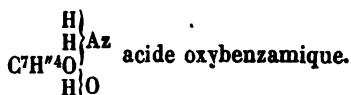
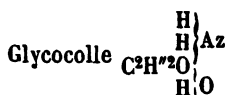
Acide
nitrobenzoïque.



Acide
oxybenzamique.

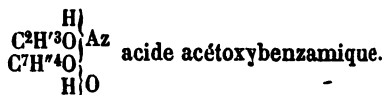
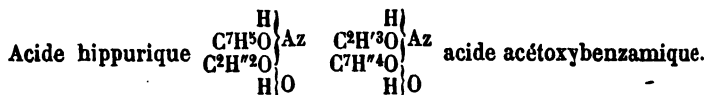
En écrivant ces trois substances comme appartenant au même type, on semble indiquer que ces corps doivent donner des produits analogues sous l'influence des chlorures (chlorure de benzoyle, chlorure d'acétyle, etc.). L'expérience a fait voir, au contraire, que les deux premiers corps donnent par cette réaction des anhydrides, et que le troisième donne un acide bien caractérisé. La même différence apparaît dans l'action des chlorures sur les sels de l'acide acétique et sur les sels du glycolle.

C'est pour cela qu'on a représenté le glycolle et l'acide oxybenzamique par les formules :



qui nous montrent ces deux corps comme des acides amidés de l'acide glycolique (acide oxyacétique) et de l'acide oxybenzoïque.

L'acide hippurique et l'acide acétoxybenzamique sont alors représentés par les formules :



La cause de l'isomérisie de ces deux acides peut alors être énoncée de la manière suivante : Dans l'acide hippurique le radical de la série acétique est bibasique, et le radical de la série benzoïque est monobasique; dans l'acide acétoxybenzamique, au contraire, le radical de la série benzoïque est bibasique, et le radical de la série acétique monobasique.

J'ajouterai, en terminant, que je ne prétends nullement revendiquer l'originalité de la formule que j'adopte pour l'acide hippurique. On sait que M. Gerhardt a déjà représenté l'acide hippurique comme du benzoyl-glycolle. Les formules du glycolle et de l'acide oxybenzamique ont été proposées par M. Kekulé, et la formule qu'il donne pour l'acide benzoglycolique (*Lehrb.*, 130) ne permet pas de douter qu'il n'eût écrit l'acide hippurique comme je viens de le faire, si l'occasion s'en était présentée.

Sur un dérivé méthylénique nouveau, par M. A. BOUTLEROW.

On sait, d'après mes précédentes recherches, que le gaz ammoniac sec réagit énergiquement sur le dioxyméthylène. Je viens d'étudier le produit de cette réaction, et je suis arrivé à un résultat tout à fait inattendu : le nouveau corps ne présente aucune analogie avec les bases oxygénées de M. Wurtz, comme on pouvait s'y attendre, en considérant le dioxyméthylène comme l'éther méthylénique. Les faits que j'ai observés établissent, au contraire, une certaine ressemblance entre le dioxyméthylène et le glyoxal de M. Debus; car le produit nouveau est une base analogue à la glycosine par sa composition et par son mode de formation.

Lorsqu'on fait arriver avec précaution du gaz ammoniac sec sur le dioxyméthylène réduit en poudre, la température s'élève; il se dégage de la vapeur d'eau qui se condense sur les parois sous forme de gouttelettes. En chauffant doucement, vers la fin de l'opération, on voit la poudre blanche de dioxyméthylène se transformer en une bouillie de cristaux grenus. Repris par l'alcool bouillant, ce produit fournit une dissolution qui, après avoir été filtrée, dépose par le refroidissement et par l'évaporation spontanée des cristaux de la base pure. Ce corps cristallise sous forme de rhomboédres ou de prismes raccourcis, incolores, transparents et doués d'un grand éclat. Il n'a pas d'odeur à la température ordinaire, mais, chauffé, il répand une odeur particulière, désagréable, qui rappelle à la fois celle de souris et celle de poisson salé. Il se sublime lentement à la température de 100°, en formant de petits cristaux très-nets et très-brillants. Chauffé brusquement en petite quantité, il se volatilise sans fondre et sans se décomposer, en produisant un sublimé cristallin; mais en quantité un peu forte, il ne se sublime pas; il brunit, et la plus grande partie se décompose. La nouvelle base est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, moins soluble dans l'alcool froid et presque insoluble dans l'éther. Elle possède des propriétés basiques bien tranchées et offre une réaction alcaline évidente. La combinaison chlorhydrique est très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. En ajoutant un peu d'acide chlorhydrique aqueux à la solution alcoolique de la base, on l'obtient aisément sous forme de longues aiguilles blanches prismatiques. La solution aqueuse de ce sel se décompose par l'ébullition : une forte odeur de dioxyméthylène se manifeste alors. La même réaction se produit avec quelques autres acides lorsqu'on les chauffe avec la solution aqueuse de la base. La solution du chlorhydrate donne avec

le bichlorure de platine un précipité jaune orangé, presque insoluble dans l'eau froide. On l'obtient quelquefois sous forme de petits octaèdres et tétraèdres. Ce sel se décompose par l'eau bouillante, en exhalant l'odeur du dioxyméthylène. Chauffé sur une lame de platine, il fond et se décompose, en répandant l'odeur caractéristique de la base. La composition de cette base est exprimée par la formule $C^6H^{12}Az^3$. Séchée à 100° , elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0,1593 de substance ont fourni 0,2988 d'acide carbonique et 0,1265 d'eau.
 II. 0,1025 de substance ont fourni 0,1940 d'acide carbonique et 0,0810 d'eau.

III. 0,2040 de substance ont donné $74^{\text{e}},5$ d'azote (humide) à la température de 24° et à la pression atmosphérique de $749^{\text{mm}},6$.

Ce qui donne en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
C^6	51,16	51,70	»	51,42
H^{12}	8,78	8,73	»	8,57
Az^3	»	»	40,05	40,00

La combinaison chlorhydrique, desséchée à 100° , a pour formule $C^6H^{12}Az^3.HCl$, ce qui est contrôlé par la détermination du chlore.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Cl	20,39	20,59	20,11

On pourrait donc envisager cette base comme dérivant du type

$H^6 \left\{ \begin{array}{l} Az^3 \\ H^6 \end{array} \right.$ dans lequel l'hydrogène est remplacé par 6 atomes de méthylène diatomique ; alors elle devrait recevoir le nom d'*hexaméthylène-tétramine*. On sait pourtant que tous les atomes d'azote, renfermés dans une base n'ont pas toujours la même influence sur la capacité de saturation. Je crois convenable de réserver les noms de *diamine*, *triamine*, etc., pour les véritables bases diatomiques, triatomiques, etc., et d'écrire les formules typiques des bases en général d'une manière telle que la quantité d'azote typique exprime leur véritable capacité de saturation. Ainsi, pour exprimer la monacidité de la base nouvelle, je propose de la nommer simplement *hexaméthylénamine*, ou bien encore, si l'on veut rappeler la présence de 3 atomes d'azote, qui n'ont pas d'influence sur l'acidité, *triazohexaméthylénamine*. Le même motif me

fait adopter la formule rationnelle $\frac{2(\text{CH}^2)\text{Az}}{2(\text{CH}^2)\text{Az}}\text{Az}$, dérivant du type H^3Az ,
 $\frac{2(\text{CH}^2)\text{Az}}{2(\text{CH}^2)\text{Az}}$

dans lequel les trois atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 atomes de diméthylénammonium monatomique.

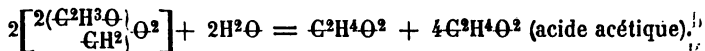
Comme la glycosine de M. Debus, l'hexaméthylénamine se forme par élimination de l'eau, en vertu de l'équation :



Toutes les deux présentent le rare exemple de bases non oxygénées, à 4 atomes d'azote; mais l'hexaméthylénamine est monacide, tandis que la glycosine est biacide. Maintenant, si l'on compare le dioxyméthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ avec le glyoxal $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$, on s'aperçoit que la présence de 2H en moins élève ici d'une unité l'acidité du produit qui se forme sous l'action de l'ammoniaque. Cette circonstance est digne de remarque, et il me paraît probable qu'elle aura dans la suite une certaine portée théorique.

Chauffée avec l'iodure d'éthyle ou l'iodure de méthyle, l'hexaméthylénamine donne des composés cristallins qui renferment de l'iode. L'étude de ces derniers produits, celle de l'action des ammoniaques composées sur le dioxyméthylène, et principalement l'étude de l'action des ammoniaques tertiaires, qui ne renferment pas d'hydrogène typique, ne sera pas sans intérêt; mais l'analogie entre le glyoxal et le dioxyméthylène une fois établie, l'étude de l'action des alcalis fixes sur cette dernière substance offrira un intérêt tout particulier, et j'espère pouvoir bientôt continuer mes recherches dans cette direction.

J'ai déjà mentionné (1) que le méthylglycol diacétique, chauffé à 100° avec une certaine quantité d'eau dans un matras scellé à la lampe, se dissout et se décompose, en mettant en liberté de l'acide acétique. Si l'on évapore dans le vide le liquide obtenu, il fournit un résidu blanc solide, qui n'est, comme j'ai pu m'en convaincre maintenant, autre chose que le dioxyméthylène



Le dioxyméthylène, traité par le gaz chlorhydrique sec, fournit une combinaison huileuse, plus dense que l'eau. Cette huile est peu stable; à l'air, elle exhale de l'acide chlorhydrique, et l'eau la décompose bientôt entièrement en produisant de nouveau du dioxyméthylène.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 48.

Sur l'isomérisie des combinaisons organiques, par M. F. BEILSTEIN.

Dans la séance du 20 juillet 1859, j'ai présenté à la Société chimique quelques expériences sur les combinaisons isomériques. J'ai démontré que le corps obtenu par M. Wurtz par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde, isomérique avec la liqueur des Hollandais, était identique avec le chlorure d'éthyle chloré de M. Regnault. Guidé par certains points de vue théoriques, j'avais émis l'opinion que cette identité devait généralement avoir lieu pour toutes les aldéhydes. Ainsi le chlorobenzole de M. Cahours devait être identique avec le chlorure de benzyle chloré. Je vais prouver que l'expérience n'a pas fait défaut à la théorie.

M. Cannizzaro a obtenu l'éther chlorhydrique de l'alcool benzylique en traitant l'alcool benzylique par l'acide chlorhydrique. Ce chimiste a de plus fait l'intéressante découverte que le toluène chloré de M. Deville était identique avec le chlorure de benzyle. Pour obtenir le chlorure de benzyle chloré, il suffirait donc de préparer le toluène bichloré. Ce corps paraît avoir été obtenu déjà par MM. Pelletier et Walter. Ces chimistes, qui ont découvert le toluène (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 281), ont observé qu'en faisant passer du chlore à travers le toluène (rétinnaphte) maintenu en ébullition, ce dernier finit par se convertir en un liquide oléagineux, d'une odeur analogue à celle du raifort, et dont la vapeur excite fortement le larmolement. Ils exprimaient la composition de ce corps par la formule $C^7H^6Cl^2$, sans cependant l'avoir obtenu à l'état de pureté parfaite.

M. Deville s'est principalement occupé de l'action du chlore sur le toluène (benzoène) (*Annales de Chimie et de Physique* [3^e série], t. III, p. 178). Il a obtenu les composés C^7H^7Cl , $C^7H^5Cl^3.HCl$, $C^7H^3Cl^5.2HCl$, $C^7H^3Cl^5.3HCl$, $C^7H^2Cl^6$. Quant au corps $C^7H^6Cl^2$, il le supposait contenu dans le résidu de la liqueur chlorée après la distillation du toluène monochloré.

Je ferai remarquer ici qu'il se trouve dans le mémoire de M. Deville une faute d'impression qui a passé dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt, t. III, p. 567. L'analyse d'un de ces chlorures a donné à M. Deville la formule $C^7H^5Cl^7$; or, dans l'énumération des combinaisons (p. 185), cette formule se trouve transformée en $C^7H^7Cl^5$, et Gerhardt la décompose en $C^7H^7Cl.2Cl^2$. Gerhardt dit de plus, dans son ouvrage, que l'action du chlore sur le toluène est différente lorsqu'on opère à la température ordinaire ou lorsqu'on maintient le toluène en ébullition. Je ne trouve pas cette indication dans le mémoire de M. De-

ville, et je me suis assuré qu'il n'y a aucune différence d'action à la température ordinaire et à une température élevée. La seule différence pourrait consister en ce que certains chlorures intermédiaires, obtenus à la température ordinaire, n'étant pas volatils sans décomposition, fussent décomposés à une température élevée. M. Cannizzaro a préparé le toluène chloré en distillant le toluène dans un courant de chlore.

Préparation du toluène bichloré. — Le toluène employé a été extrait de la benzine brute du commerce. Après l'avoir purifiée par la potasse et l'acide sulfurique, elle a été lavée, desséchée et soumise à une distillation fractionnée. On n'a recueilli que ce qui passait entre 105 et 115°. Cette liqueur, après quatre ou cinq fractionnements, a été soumise à l'action du chlore, à la température ordinaire et à la lumière diffuse. On a distillé le produit formé, et on n'a recueilli que ce qui passait entre 190 et 220°. Les portions ayant passé au-dessous de cette température ont été de nouveau soumises à l'action du chlore. Après avoir obtenu une portion considérable du produit bouillant de 190 à 220°, on l'a soumis à une distillation fractionnée. La majeure partie a passé entre 200 et 210°, elle a été rectifiée quatre ou cinq fois entre les températures indiquées.

On a obtenu ainsi le toluène bichloré à l'état de parfaite pureté.

Voici les analyses des produits provenant de diverses opérations :

- I. 0^{gr},2517 ont donné 0,1007HO, 0,775CO².
- II. 0^{gr},2265 ont donné 0,093HO et 0,4305CO².
- III. 0^{gr},164 ont donné 0,063HO et 0,317CO².
- IV. 0^{gr},352 ont donné 0,614AgCl.
- V. 0^{gr},225 ont donné 0,401AgCl.

	Théorie.		Expériences.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ⁷	84	52,1	51,5	51,8	52,2	"	"
H ⁶	6	3,8	4,4	4,5	4,3	"	"
Cl ²	71	44,1	"	"	"	43,2	44,1
	<u>161</u>	<u>100,0</u>					

Ce corps ne présente pas seulement la composition du chlorobenzol de M. Cahours, il en a aussi toutes les propriétés.

I. *Propriétés physiques du toluène bichloré.* — D'après MM. Cahours et Wicke (*Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CII, p. 356), le chlorobenzol distille à la température constante de 206°. Cependant M. Engelhardt (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 230) donne 198° comme point d'é-

bullition. Dans mes expériences j'ai remarqué que le point d'ébullition du toluène bichloré variait selon une foule de circonstances : suivant les dimensions de la cornue, la capacité du réservoir du thermomètre et la hauteur de celui-ci dans la liqueur bouillante. J'ai remarqué des différences de plus de 10°. Cela s'explique par l'élévation du point d'ébullition et par ce fait que le toluène bichloré ne distille pas sans éprouver une légère décomposition. J'ai entouré pour cette raison les cornues de corps mauvais conducteurs de la chaleur. C'est en opérant ainsi que j'ai pu remarquer une fois, en distillant une grande partie du produit, un point d'ébullition stationnaire à 202°. Voulant déterminer le vrai point d'ébullition du produit, j'ai préparé du chlorobenzol. Ce corps a distillé dans mes appareils à la température constante de 200,5°, et a passé tout entier entre cette température et 201,5°. Ceci s'accorde parfaitement avec ce que j'ai énoncé plus haut.

Le toluène bichloré, à la température ordinaire, possède la même odeur faible que le chlorobenzol; sa vapeur excite fortement le larmoiement. Il est incolore, mais se colore un peu à la longue. Sa saveur est brûlante. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il est très-réfringent. Le poids spécifique a été trouvé = 1,256 à 13°. (Pour le chlorobenzol, M. Cahours donne 1,245 à 16°.)

II. Réactions du toluène bichloré. — *Oxydes d'argent et de mercure.* — D'après Gerhardt (*Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 721), ces corps réagissent vivement sur le chlorobenzol en produisant de l'essence d'amandes amères. Je puis confirmer ces réactions pour le toluène bichloré. A froid on peut broyer ce dernier avec de l'oxyde d'argent; mais en chauffant, une réaction violente se manifeste, et toute la substance organique peut être brûlée. On réussit mieux avec l'oxyde de mercure. En chauffant ce dernier avec le toluène bichloré au bain-marie, la masse noircit et l'on obtient de l'essence d'amandes amères.

Oxalate d'argent. — M. Galowkinsky a fait l'observation (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 24 juin 1859) qu'en couvrant le mélange de chlorobenzol et d'oxalate d'argent d'une couche de naphte, on peut chauffer ces corps sans qu'une réaction violente ait lieu, comme l'avait observé M. Wicke. Un dégagement régulier d'acide carbonique et d'oxyde de carbone se manifeste, et l'on obtient comme résidu de l'essence d'amandes amères. J'ai vérifié cette réaction pour le toluène bichloré.

Nitrate d'argent. — Ce réactif en solution alcoolique décompose, d'après M. Wicke, déjà à froid le chlorobenzol, en produisant de l'essence d'amandes amères. La même réaction a lieu avec le toluène bichloré.

En faisant agir *divers sels d'argent* sur le chlorobenzol, MM. Engelhardt et Wicke ont obtenu des composés éthers. Cependant la préparation de ces éthers n'est pas sans difficultés. Ainsi M. Buff (*Annalen der Chem. und Pharm.*, t. c, p. 238) a vainement essayé l'action des sels d'argent sur le chlorobenzol; M. Wicke n'a obtenu que l'acétate à l'état de pureté, M. Engelhardt n'a pu préparer que le benzoate. Je n'ai pas réussi à obtenir ces éthers parfaitement purs; toutefois les analyses ne laissent aucun doute sur la formation de ces combinaisons.

Benzoate d'argent. — Ce sel réagit déjà à la température ordinaire sur le toluène bichloré. Du chlorure d'argent et une huile se séparent. On chauffe encore quelque temps au bain-marie, on laisse refroidir et on traite la masse avec de l'éther. L'éther évaporé laisse une huile qu'on lave avec du carbonate de soude et de l'eau; mais comme elle contient encore des quantités notables de chlore, il est nécessaire de la soumettre une seconde fois à l'action du benzoate d'argent. On a chauffé la masse pendant quelques heures au-dessus de 100°, et puis on l'a traitée de la manière indiquée. On a obtenu une huile légèrement colorée en jaune et d'une faible odeur. Cette huile contenait encore du chlore; mais comme elle ne se solidifiait pas et qu'elle n'était pas volatile sans décomposition, on a dû l'analyser telle quelle.

0^{gr},280 ont donné 0,1235HO et 0,693CO².

0^{gr},214 ont donné 0,1255AgCl.

Si l'on suppose le chlore à l'état de toluène bichloré, on a pour la composition de la matière restante $C^{21}H^{16}O^4 = \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix} O$.

	Théorie.	Expérience.
C	— 75,9	75,1
H	— 4,8	5,4

Ce corps possède les propriétés que lui assigne M. Engelhardt. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en se colorant en brun. L'eau précipite de cette solution de l'acide benzoïque. Il est également décomposé par l'acide nitrique concentré et par la potasse caustique à chaud.

L'acétate d'argent réagit sur le toluène bichloré, comme MM. Wicke et Engelhardt l'indiquent pour le chlorobenzol. L'opération est analogue à celle du benzoate d'argent. On a deux fois traité la masse avec de l'acétate d'argent, puis purifié et analysé l'huile brune résultant de cette opération.

0^{gr},345 ont donné 0,1630HO et 0,755CO².

0^{gr},154 ont donné 0,1065AgCl.

Le chlore étant à l'état de toluène bichloré, on a pour la composition de l'éther la formule $C^{11}H^{12}O^4 = \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix} \} + \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \} O.$

	Théorie.	Expérience.
C	— 63,5	64,6
H	— 5,8	6,2

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se décompose par la distillation. Le produit distillé, traité par de la potasse, a donné de l'acétate de potasse et de l'essence d'amandes amères. L'acide sulfurique le décompose déjà à froid : de l'acide acétique se sépare, et en étendant la liqueur avec de l'eau on remarque l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères. Chauffé avec de la potasse alcoolique dans des tubes scellés, cet éther est complètement décomposé.

L'éthylate de soude décompose, d'après M. Wicke, le chlorobenzol en produisant l'éther diéthylique de benzol. J'ai constaté cette réaction pour le toluène bichloré. On a obtenu un corps étheré que l'acide sulfurique concentré dédouble en alcool et en essence d'amandes amères. D'après M. Wicke, une solution alcoolique de potasse décompose le chlorobenzol en chlorure de potassium et en essence d'amandes amères. Je n'ai pu remarquer cette réaction pour le toluène bichloré. En chauffant ce dernier corps avec une solution alcoolique de potasse dans des tubes scellés, du chlorure de potassium se sépare; mais en ouvrant le tube, je n'ai pas observé l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères. En mélangeant le contenu du tube avec de l'eau, une couche étherée s'est séparée, qui semblait plutôt être l'éther diéthylique de benzol.

L'ammoniaque alcoolique décompose le chlorobenzol en sel ammoniac et en essence d'amandes amères (Wicke). La même réaction a lieu pour le toluène bichloré; seulement la quantité d'essence d'amandes amères obtenue est fort petite, vu que l'ammoniaque en excès en décompose la plus grande partie. Je n'ai cependant pas remarqué la formation de l'hydrobenzamide.

Le sulfhydrate de potasse en solution alcoolique réagit, d'après M. Cahours, vivement sur le chlorobenzol, en produisant du sulfobenzol. Ce fait a été constaté par M. Engelhardt. M. Buff, cependant, n'a obtenu qu'une huile qu'il n'est pas parvenu à purifier.

En traitant le toluène bichloré par le sulfhydrate de potasse alcoo-

lique, j'ai observé les mêmes phénomènes que décrit M. Engelhardt. La masse s'échauffe; du chlorure de potassium et une huile se séparent. On chauffe encore quelque temps et l'on décompose le mélange par de l'eau. Une huile jaune, d'une odeur désagréable, se sépare. On dissout cette huile dans de l'alcool; par le refroidissement, elle s'en sépare. Je n'ai pas réussi à l'obtenir à l'état cristallisé. Cependant après quelque temps des cristaux ont apparu dans l'huile. On les a recueillis, exprimés entre des doubles de papier buvard et dissous dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, des octaèdres parfaitement formés se sont déposés. Ces cristaux possédaient un grand éclat; leur point de fusion était situé entre 77 et 78°. Chauffés sur une lame de platine, ils se volatilisaient sans laisser de résidu. Ils étaient sans odeur. La quantité obtenue était très-faible. Soumis à l'analyse, ces cristaux ont donné les résultats suivants :

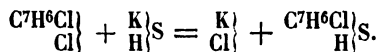
0^{gr},13 ont donné 0,0525HO et 0,2545CO² = 53,4⁰/C et 4,5⁰/H.

Ce n'était donc pas le sulfobenzol de M. Cahours, qui fond à 64° et qui contient 68,9⁰/C et 4,9⁰/H. Pour mieux m'en assurer, j'ai répété l'expérience avec le même résultat. De l'huile obtenue, une très-petite quantité de cristaux s'est séparée. On les a purifiés de la manière indiquée ci-dessus. Ils avaient les mêmes propriétés, seulement leur point de fusion était situé entre 84 et 85°.

0^{gr},109 ont donné 0,2115CO² et 0,047H = 52,9⁰/C et 4,8⁰/H, ce qui s'accorde avec la première analyse. Ces cristaux contenaient en outre du chlore et du soufre. On pourrait donc déduire de ces analyses la formule C⁷H⁷ClS, qui exige :

Théorie.	Expériences.	
C ⁷ — 53,0	53,4	52,9
H ⁷ — 4,4	4,5	4,8
Cl — 22,4	»	»
S — 20,2	»	»

La formation de ces cristaux s'expliquerait également par l'équation :



Comme il semblait exister une différence entre le chlorobenzol et le toluène bichloré, en ce qui concerne l'action du sulfhydrate de potasse, j'ai répété l'expérience avec le chlorobenzol. J'ai observé les mêmes phénomènes qu'avec le toluène bichloré. J'ai obtenu une huile de la même odeur, seulement les cristaux ci-dessus mentionnés n'ont pas apparu. L'acide nitrique concentré, chauffé avec

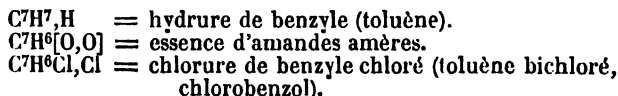
cette huile, l'a décomposée en produisant un corps cristallisé, soluble dans l'ammoniaque et qui en est précipité par les acides. L'huile obtenue avec le toluène bichloré se comportait exactement de la même manière. L'apparition du corps cristallisé intermédiaire entre le chlorobenzol et le sulfobenzol (*chlorhydro-sulfobenzol*), tient évidemment à des circonstances particulières que je n'ai pas recherchées. Je me suis contenté pour le moment de m'assurer qu'il n'existe aucune différence dans ce cas entre la réaction du chlorobenzol et celle du toluène bichloré.

Le sulfocyanure de potassium en solution alcoolique, chauffé avec le toluène bichloré, décompose ce dernier. Du chlorure de potassium se sépare, et quand on mélange la liqueur avec de l'eau, une huile brune d'une odeur forte se sépare. Cette huile est décomposée par l'acide sulfurique concentré, mais ne semble pas être attaquée par l'acide nitrique concentré. Le chlorobenzol se comporte exactement de la même manière (MM. Buff, Wicke, Engelhardt).

Sodium. — Quand on fait bouillir du toluène bichloré avec du sodium, il est décomposé en produisant une résine brune. La même chose a lieu pour le chlorobenzol.

L'acide sulfurique concentré décompose déjà à froid le toluène bichloré en se colorant en jaune. En portant la liqueur à l'ébullition, des vapeurs d'acide chlorhydrique apparaissent et la liqueur noircit. Si on l'étend avec de l'eau, on remarque l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères. Le chlorobenzol présente la même propriété.

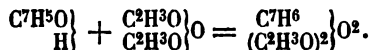
En résumé, il ne peut y avoir de doute sur le fait de l'identité du toluène bichloré avec le chlorobenzol. Ajoutons que ce résultat s'accorde parfaitement avec nos considérations théoriques. En adoptant les formules proposées par M. Wurtz pour l'aldéhyde et ses dérivés, il faudra dériver l'essence d'amandes amères du type hydrure de benzyle et l'on aura :



A ce point de vue, les réactions du chlorobenzol trouvent une explication simple ; ainsi l'éther diéthylique du benzol devient l'acétal de la série benzoïque, etc.

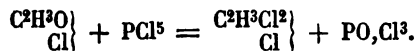
Les chimistes qui se sont occupés du chlorobenzol après M. Cahours l'ont envisagé comme le chlorure du radical bibasique C^7H^6 . Les éthers qu'ils ont préparés en décomposant le chlorobenzol par des sels d'ar-

gent ont été considérés comme les éthers du glycol de la série benzoïque. Ainsi on a représenté l'acétate de benzol, par exemple :



Cependant, en décomposant ces éthers par la potasse caustique, ils n'ont pas obtenu le benzoglycol $\left. \begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^6 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{O}^2$, mais bien de l'essence d'amandes amères, qui est $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2 - \text{H}^2\text{O} = \text{C}^7\text{H}^6\text{O}$. On a tiré de ce fait diverses conséquences qui ont été réfutées par les belles expériences de M. Wurtz. Aujourd'hui l'isomérisie des combinaisons des glycols avec les combinaisons des aldéhydes correspondantes trouve une explication simple. En dérivant d'une part les aldéhydes d'hydrocarbures monoatomiques, et d'autre part les glycols d'un hydrocarbure diatomique, nous expliquons et l'isomérisie des combinaisons et la différence de leurs propriétés. Les glycols de la série des acides gras sont déjà bien connus, mais on n'a pas encore obtenu des glycols de la série des acides aromatiques; nul doute qu'on comblera un jour cette lacune.

Des faits énoncés nous pourrions tirer des conclusions ultérieures. L'analogie nous porte à supposer qu'en traitant les chlorures des acides monobasiques par le perchlorure de phosphore, nous devons obtenir les *bichlorures* des éthers chlorhydriques des alcools correspondants. Ainsi le chlorure d'acétyle, traité par le perchlorure de phosphore, devrait donner du chlorure d'éthyle bichloré :



J'ai tenté cette expérience. Le perchlorure de phosphore, mélangé en quantité équivalente avec le chlorure d'acétyle et chauffé avec ce dernier dans des tubes scellés à 150°, disparaît rapidement. En ouvrant le tube, une explosion violente a lieu, qui projette toute la liqueur hors du tube. Il n'y reste que quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore. Cette explosion a eu lieu même quand on a placé le tube dans un mélange réfrigérant. Probablement, le chlorure d'éthyle bichloré se décompose dans ce cas en acide chlorhydrique et en éthylène bichloré : $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}^2 = \text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2 + \text{HCl}$.

Il est à remarquer que le chlorure d'éthyle bichloré ne se décompose pas par l'action de la potasse en acide chlorhydrique et en éthylène bichloré, mais que M. Regnault a observé dans ce cas la formation de l'acide acétique.

Un corps analogue à celui que j'espérais obtenir a été obtenu par

MM. Schischkoff et Rosing par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzyle. Nous devons le considérer comme du chlorure de benzyle bichloré (toluène trichloré). M. Deville a obtenu une combinaison de ce trichlorure avec de l'acide chlorhydrique. Il l'envisageait comme le chloroforme de l'acide benzoïque; cependant il ne parvint pas à le transformer en cet acide.

M. Deville avait également essayé de transformer directement le toluène en acide benzoïque : il ne réussit pas avec certitude. Le toluène bichloré nous offre un moyen d'effectuer cette transformation avec la plus grande facilité.

Je terminerai par quelques mots sur la nomenclature des combinaisons en question. Il règne ici une grande confusion, qui est due en partie à ce qu'on a donné à l'hydrure de phényle le nom de *benzine*, tandis que l'hydrure de benzyle, étroitement rattaché aux combinaisons benzoïques, a reçu le nom de *toluène*; mais l'acide *toluïque* est le terme qui suit l'acide benzoïque dans la série des acides aromatiques. Pour les nitriles de ces acides, la confusion devient surtout sensible. Ainsi nous exprimons bien par le mot cyanure de *phényle* le nitrile de l'acide benzoïque, mais on fausserait toutes les relations si l'on voulait appeler cyanure de *toluényle* le nitrile de l'acide *toluïque*. Il vaudrait donc mieux abandonner les noms de *benzine*, *toluène*, etc., et remplacer les noms de leurs dérivés par *phényle*, *benzyle*, etc. M. Cannizzaro a donné à l'alcool de l'acide benzoïque le nom d'alcool *benzylique*. Ce nom répond à tous les besoins : il caractérise la dérivation et les relations de ce corps, et rappelle en même temps l'analogie qui existe entre la série des acides gras et celle des acides aromatiques.

Observations relatives à l'extraction de l'urée de l'urine,
par M. RAMON DE LUNA.

Dans cette note, M. de Luna appelle l'attention sur l'action qu'exerce la solution d'azotate de cuivre ammoniacal sur l'urine, qu'elle décolore complètement en donnant lieu à un précipité renfermant les matières albuminoïdes (albuminose) et colorantes de l'urine. La liqueur filtrée, parfaitement incolore, peut servir avantageusement à la préparation de l'urée.

M. Terreil fait la communication suivante :

Sur les dissolutions sursaturées de sulfate de soude,
par M. TERREIL.

Lœwel nous a appris, par ses belles expériences sur la sursaturation des liqueurs salines, que lorsqu'on fait passer dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude un courant d'air atmosphérique ordinaire, la liqueur cristallise, mais que si l'on fait passer préalablement l'air sur du coton, la cristallisation n'a pas lieu : enfin si l'on enlève le coton pendant l'expérience, on voit aussitôt la liqueur cristalliser.

La cristallisation des liqueurs sursaturées, lorsqu'on y fait passer de l'air ordinaire, a été attribuée à la présence de matières solides tenues en suspension dans l'air atmosphérique, et la filtration de l'air sur du coton ou sur d'autres corps divisés, qui a pour but de retenir ces matières solides, paraissait bien expliquer le phénomène de non cristallisation qui se produit, *presque toujours*, lorsqu'on opère dans ces conditions.

Cependant les expériences que je vais décrire prouvent que les véritables causes qui déterminent la cristallisation des liqueurs sursaturées, et surtout celles qui empêchent cette cristallisation, ne sont point encore bien connues.

Lorsqu'on répète plusieurs fois les expériences de Lœwel, on observe souvent que les dissolutions cristallisent lorsque l'air filtre sur du coton.

Il arrive également que, lorsque la liqueur n'a pas cristallisé et que l'on enlève le coton pendant que l'air continue à passer, le liquide reste limpide aussi longtemps qu'on fait passer l'air atmosphérique, et si l'on agite la liqueur, on remarque qu'elle offre beaucoup de résistance pour cristalliser.

Enfin si l'on chauffe avant l'expérience, vers 40 à 50°, et qu'on laisse refroidir ensuite l'extrémité du tube qui doit plonger dans la liqueur et servir à faire l'aspiration, la cristallisation ne se fait pas, bien que l'air ne passe point sur du coton.

Cette dernière expérience prouve évidemment qu'il existe des causes inconnues qui déterminent ou qui empêchent la cristallisation des liqueurs sursaturées.

Un courant électrique ne paraît avoir aucune action sur les dissolutions salines sursaturées; la liqueur cristallise au contact des lames de

platine servant de conducteurs, et la cristallisation n'a pas toujours lieu lorsqu'on a chauffé préalablement lesdites lames de platine et qu'on les a laissé refroidir à l'abri du courant d'air.

Dans l'avant-dernière séance extraordinaire tenue par la Société, M. Cahours a fait une leçon *sur les Radicaux organométalliques*.

Dans la dernière séance extraordinaire précédant les vacances, M. Barral a fait une leçon *sur l'Influence exercée par l'atmosphère sur la végétation*.

La séance du 10 août a été la dernière avant les vacances. La rentrée de la Société aura lieu le 26 octobre.

BULLETIN

DE LA

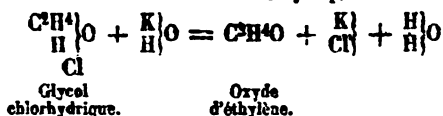
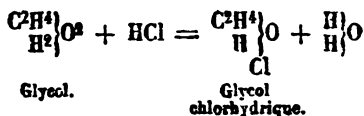
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 12 AOUT 1860.

Présidence de M. Pasteur.

Recherches sur l'oxyde de propylène, par M. OSER.

J'ai essayé de préparer le propylglycol chlorhydrique et l'oxyde de propylène par les procédés que M. Wurtz a employés pour préparer, à l'aide du glycol ordinaire, le glycol chlorhydrique et l'oxyde d'éthylène. Ces procédés sont fondés sur les réactions suivantes :



Je me suis procuré le gaz propylène par la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur. Je faisais passer le gaz lavé et séché dans le brome. Mais on sait qu'on obtient dans ces conditions non-seulement du propylène, mais encore du gaz éthylène en assez grande quantité et une petite quantité de butylène et d'amylène, lesquels, passant par le brome, forment du bromure d'éthylène, du bromure de butylène et du bromure d'amylène, dont il est très-difficile de séparer le bromure de propylène pur.

Par cette raison, j'ai cru devoir préparer le propylène pur à l'aide

du procédé indiqué par M. Berthelot savoir la décomposition de l'iode d'allyle par le mercure et l'acide chlorhydrique. J'ai fait passer le gaz dans le brome. En opérant sur deux kilogrammes d'iode de phosphore j'ai obtenu une quantité d'iode d'allyle qui m'a fourni 600 grammes de bromure de propylène, avec le bromure de propylène j'ai préparé du propylglycol pur.

Pour préparer le propylglycol chlorhydrique, j'ai fait réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur le propylglycol. La réaction est assez vive, le liquide s'échauffe sensiblement, mais finalement il faut chauffer au bain-marie. J'ai distillé le produit jusqu'à 135 degrés, et de la portion distillée j'ai voulu séparer le propylglycol chlorhydrique; mais il est très-difficile d'obtenir celui-ci pur et de le séparer de l'eau et de l'acide chlorhydrique. On y réussit en ajoutant à la liqueur du carbonate de soude qui sature l'acide chlorhydrique et qui ne décompose pas le propylglycol chlorhydrique. Il se forme deux couches, dont la supérieure contient le propylglycol chlorhydrique et l'inférieure une solution concentrée de chlorure de sodium dans l'eau. J'ai séparé la couche supérieure et je l'ai soumise à la distillation fractionnée; la plus grande partie a passé à la température de 127 degrés. Les analyses de ce liquide m'ont donné les nombres suivants :

	I.	II.	C^3H^7ClO
Carbone —	37,77	37,96	38,1
Hydrogène —	7,7	7,7	7,4
Chlore —	37,59	"	37,56

La formule C^3H^7ClO a été confirmée par la densité de vapeur prise à 200 degrés et calculée pour une condensation de 4 volumes : Théorie 3,258 ; expérience 3,377.

Le corps analysé est donc le propylglycol chlorhydrique; il est à remarquer que son point d'ébullition est situé à 127 degrés, tandis que celui de l'éthylglycol chlorhydrique est à 128 degrés. On voit par là que la loi ordinaire des points d'ébullition ne s'applique pas plus aux glycols chlorhydriques qu'aux glycols eux mêmes.

Le propylglycol chlorhydrique est un corps neutre, d'une odeur éthérée, d'un goût un peu sucré et piquant. Sa densité à 0 degré est de 1,1302.

Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et dans un mélange des deux. Il n'est pas soluble dans une solution de chlorure de calcium ou de sodium. A froid il n'est pas décomposé par le carbonate de soude; chauffé avec celui-ci, il donne de l'oxyde de propylène. Il est décomposé sur-le-champ par la potasse aqueuse en oxyde de propylène et chlorure de potassium.

Pour obtenir l'oxyde de propylène, on peut prendre le propylglycol chlorhydrique brut, qu'on a obtenu par la distillation, jusqu'à 135 degrés, du propylglycol traité par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on ajoute la potasse aqueuse il se produit un liquide volatil qu'on purifie par la distillation fractionnée. On ne peut pas employer le chlorure de calcium pour le sécher parce que l'oxyde de propylène est retenu par ce corps; je l'ai séché par la potasse fondue. En distillant on trouve que la plus grande partie du liquide passe à 35 degrés. Les analyses de l'oxyde de propylène ont donné les nombres suivants :

	I.	II.	C ³ H ⁶ O
Carbone —	62,3	64,95	62,10
Hydrogène —	10,68	10,63	10,35
Oxygène	"	"	27,55
			100,00

On voit que le corps analysé est l'oxyde de propylène. La formule C³H⁶O est confirmée aussi par la densité de vapeur prise à 98 degrés.

Calculé.	Trouvé.
2,003	2,054

La densité de l'oxyde de propylène à 0 degrés est de 0,859.

L'oxyde de propylène est un liquide neutre, d'un goût un peu âpre et piquant, d'une odeur éthérée. Il se mêle avec l'eau, l'alcool et l'éther. Il n'est pas soluble dans une solution de chlorure de magnésium ou de calcium. Si on l'enferme avec le chlorure de magnésium dans un tube scellé et qu'on chauffe seulement cinq minutes, il se forme un précipité abondant d'hydrate de magnésie. Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 26 OCTOBRE 1860.

Présidence de M. Ad. Perrot.

M. Savitsch fait la communication suivante :

**Sur un dérivé du bromure d'éthylène bromé, par M. Valérian
SAWITSCH.**

En faisant agir du sodium sur le bromure d'éthylène bromé dissous dans l'alcool absolu, on obtient, ainsi que je l'ai mentionné dans une note précédente (*Bulletin de la Société chimique*, p. 171), un précipité très-abondant de bromure de sodium et un liquide assez volatil, qui s'enflamme spontanément à l'air. En poursuivant l'étude de cette réaction, j'ai remarqué que ce corps n'est pas le seul qui se trouve en dissolution alcoolique vers la fin de l'opération ; en effet, l'eau ajoutée en grande quantité à l'alcool en précipite une liqueur huileuse très-dense, contenant du brome. Cette dernière peut aussi être obtenue en traitant le bromure d'éthylène bromé par la potasse alcoolique ou simplement en le chauffant au bain-marie avec la potasse solide concassée. Les analyses de ce produit me font supposer qu'il consiste principalement en éthylène dibromé, corps analogue à l'éthylène bichloré ; comme ce dernier, il possède la propriété de se transformer en un isomère solide. Cette transformation n'a lieu, à ce qu'il paraît, qu'au contact de l'air ; il suffit d'un contact de quelques secondes pour que la liqueur, entièrement limpide, commence à se troubler en déposant une certaine quantité de la combinaison solide. On prépare cette dernière très-facilement en exposant à l'air libre le

bromure liquide ; on voit aussitôt apparaître un précipité blanc en même temps qu'il se dégage une certaine quantité de vapeurs blanches, qui affectent vivement les yeux. On recueille le précipité sur un filtre, et après l'avoir bien lavé avec de l'alcool pour le débarrasser entièrement du bromure liquide dont il est imprégné, on l'exprime dans du papier buvard et on le met sous une cloche, à côté d'un vase plein d'acide sulfurique. On obtient ainsi une substance parfaitement blanche qui, vue au microscope, présente une apparence cristalline ; à l'état sec, elle devient très électrique par le frottement ; elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et presque insoluble dans le sulfure de carbone. Les acides minéraux ne paraissent pas l'altérer à la température ordinaire. Sa densité est de 3,053 à 14°,5. Chauffée sur une lame de platine, elle charbonne en dégageant de l'acide bromhydrique et finit par disparaître complètement.

Les analyses suivantes ont été faites avec deux échantillons de différentes préparations.

I. 0^{gr},6463 de la substance ont donné 0,2921 d'acide carbonique et 0,0866 d'eau ;

0^{gr},5423 provenant de la même préparation ont fourni 1.0982 de bromure d'argent.

II. 0^{gr},5336 d'un autre échantillon ont donné 0,2505 d'acide carbonique et 0.0856 d'eau. En centièmes :

I.		II.	
C	— 12,3	C	— 12,8
H	— 1,4	H	— 1,3
Br	— 86,1	Br	— 85,9

La formule la plus simple qui réponde à ces nombres serait CHBr (1) ; elle exige en centièmes :

C	— 12,9
H	— 1,1
Br	— 86,0

Mais la formule réelle du corps analysé est très-probablement un multiple de CHBr. Il m'a été impossible jusqu'à présent d'engager cette substance dans une combinaison quelconque qui put me rendre compte de sa constitution véritable. Plusieurs tentatives ont été entreprises dans ce but : j'ai essayé entre autres, l'action de l'ammoniaque, espérant obtenir une base à radical composé. En effet, l'ammoniaque aqueuse agit déjà à la température ordinaire, quoique lentement ; la réaction est plus prompte et complète à 100°, mais elle consiste tout

(1) C = 12, H = 1.

simplement en ce que l'ammoniaque enlève au corps solide les éléments de l'acide bromhydrique pour se transformer en bromhydrate en même temps qu'il se produit un dépôt de charbon très-abondant :



La potasse aqueuse lui fait subir la même décomposition à 100°, mais bien plus lentement : la substance blanche noircit peu à peu et on a du bromure de potassium en dissolution.

Je poursuis néanmoins, dans le laboratoire de M. Wurtz, l'étude de ce corps, et celle des réactions du bromure liquide qui l'engendre et du composé inflammable que je ne suis pas encore parvenu à isoler.

M. Terreil fait les communications suivantes :

Observations sur les liqueurs salines sursaturées,
par M. A. TERREIL.

Lœwel a fait remarquer, dans ses belles expériences sur la sursaturation des liqueurs salines, que lorsqu'on fait arriver de l'air, passant préalablement sur du coton ou de l'amiante, dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude, celle-ci ne cristallise point; que, si l'on enlève le coton au travers duquel l'air filtrait, la cristallisation a lieu immédiatement. Lœwel a pensé que le frottement de l'air sur le coton ou sur l'amiante était la cause qui empêchait la cristallisation; d'autres savants ont attribué le phénomène de non cristallisation au tamisage de l'air qui se débarrasse, en filtrant sur le coton ou sur l'amiante, des corps solides tenus en suspension dans l'atmosphère, et auxquels ces mêmes savants attribuent la propriété de faire cristalliser les dissolutions salines sursaturées.

En répétant un grand nombre de fois les expériences de Lœwel, j'ai reconnu que les deux hypothèses que je viens de rappeler sont insuffisantes pour expliquer tous les phénomènes qui se produisent avec les dissolutions sursaturées. Ainsi j'ai observé : 1° que des dissolutions de sulfate de soude sursaturées cristallisent quelquefois, même lorsqu'on y fait passer de l'air se tamisant sur du coton ou sur de l'amiante; 2° que des dissolutions qui ne cristallisent point par le passage de l'air tamisé sur le même coton, ne cristallisent point de même par le passage de l'air ordinaire, après avoir enlevé le coton; et dans ces circonstances les liqueurs paraissent avoir acquis une inertie telle, qu'il est difficile de les faire cristalliser, même en les agitant fortement;

3° que des liqueurs sursaturées ne cristallisent point lorsqu'on y fait passer de l'air ordinaire.

En présence de résultats si contradictoires, j'ai dû rechercher dans quelles conditions se trouvent placées les liqueurs sursaturées lorsqu'elles ne produisent point les phénomènes attendus ; or, en me rappelant l'expérience si curieuse de Læwel, connue sous le nom de *l'expérience de la baguette chauffée* j'ai surtout porté mon attention sur l'état des appareils qui servent à faire les expériences. C'est en effet en plaçant les appareils dans les mêmes conditions où se trouve la baguette de verre de Læwel lorsqu'elle a été chauffée, que je suis arrivé à reproduire à volonté les résultats contradictoires que j'annonçais plus haut.

Lorsqu'on chauffe vers 40 ou 50° le tube de verre qui doit plonger dans la liqueur et servir à faire l'aspiration, puis qu'on le laisse refroidir au sein même de la liqueur, on peut faire arriver par ce tube de l'air ordinaire sans qu'il y ait jamais cristallisation et toujours on observe que la liqueur acquiert, dans ces circonstances une grande résistance à la cristallisation.

On obtient le même résultat lorsqu'on trempe dans l'eau distillée l'extrémité du même tube avant de la plonger dans la dissolution.

Les liqueurs sursaturées de sulfate de soude ne cristallisent point non plus lorsque la température de l'air qu'on y fait passer a été portée vers 40° seulement.

Ainsi les liqueurs sursaturées ne cristallisent point lorsqu'elles sont en contact avec des corps qui se trouvent dans un certain état qui doit être le même que celui dans lequel se trouve la dissolution sursaturée ; il est à remarquer du reste, comme le prouvent les expériences qui vont suivre, que tous les corps qui font cristalliser les dissolutions salines sursaturées, perdent cette propriété lorsqu'ils ont été chauffés légèrement ; et après qu'ils ont été refroidis, ils gardent cette inactivité pendant très-longtemps, surtout lorsqu'on les conserve à l'abri des courants d'air.

Tous les corps solubles dans les liqueurs sursaturées y déterminent la cristallisation lorsqu'on les y jette : que la dissolution de ces corps soit accompagnée d'une élévation ou d'un abaissement de température, ces mêmes corps perdent la propriété de faire cristalliser lorsqu'on les a préalablement chauffés vers 40°, et qu'ils ont refroidi à l'abri des courants d'air.

Les corps insolubles dans les liqueurs sursaturées en déterminent la cristallisation lorsqu'on les y jette dans leur état ordinaire, mais ils

perdent cette faculté lorsqu'ils ont été trempés dans l'eau distillée, ou chauffés légèrement avant l'expérience, puis refroidis à l'abri des courants d'air.

Quelques gouttes d'eau à 0°, jetées dans une dissolution sursaturée, n'y déterminent point la cristallisation ; au contraire, un petit morceau de glace à 0° fait cristalliser immédiatement.

Lorsqu'on entoure de glace pilée une fiole de sulfate de soude sursaturée dans laquelle plonge un thermomètre, on observe que la température de la dissolution, après être descendue, reste pendant plusieurs heures stationnaire entre 5 et 6° au-dessus de 0°, mais toujours en s'abaissant très-lentement à 4°,2 ; à cette température, la cristallisation se fait avec une rapidité remarquable, et le thermomètre remonte vers 25°.

Si l'on remplace la glace pilée par un mélange frigorifique, dont la température est à — 15°, ou — 18°, le même phénomène se reproduit un peu plus vite, et à 4°,2 au-dessus de 0° la liqueur cristallise.

J'ai répété ces expériences un grand nombre de fois et j'ai obtenu toujours les mêmes résultats. Il paraît donc impossible de congeler les dissolutions sursaturées de sulfate de soude à la pression ordinaire, comme Lœwel a pu le faire, en exposant à de basses températures les mêmes dissolutions renfermées dans des tubes scellés à la lampe, et où la pression était presque nulle. La cristallisation des liqueurs sursaturées à la température où l'eau possède son maximum de densité est un fait assez remarquable.

Lorsqu'on plonge un thermomètre (mouillé préalablement pour empêcher qu'il ne fasse cristalliser) dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude, préparée depuis plus de 36 heures, on observe que la température de la liqueur est toujours de 1/2°, et même de 1° au-dessus de la température de l'air et de l'eau distillée placée dans les mêmes conditions : il faut attendre souvent plus de 50 heures pour que la liqueur arrive à la température ambiante.

Si l'on place dans de la glace pilée deux fioles de même grandeur, dont l'une contient de l'eau distillée et l'autre le même volume d'une dissolution sursaturée de sulfate de soude, et dans lesquelles plongent deux thermomètres, on observe que la température de l'eau s'abaisse très-rapidement, tandis que celle de la liqueur sursaturée ne descend que lentement. Enfin, lorsque l'eau marque 1° environ au-dessus de 0°, la température du sulfate de soude est encore à plus de 6°. A 4°,2, le phénomène que j'ai déjà indiqué se reproduit : la liqueur cristallise tout à coup.

Je conclus donc de mes expériences : Que les phénomènes qu'on observe avec les dissolutions salines sursaturées ne sont point dus aux causes qu'on leur a attribuées jusqu'à présent ;

Que le calorique pourrait bien être le seul agent qui détermine ces phénomènes ; car en voyant comment se comportent les corps chauffés, qui conservent leur inactivité longtemps après leur entier refroidissement, je ne crains pas d'émettre l'idée d'une force coercitive calorifique qui conserverait aux corps chauffés, puis refroidis, des propriétés qui sont propres au calorique, comme la force coercitive magnétique conserve plus ou moins longtemps, dans l'acier, les propriétés des aimants ; j'espère du reste par de nouvelles expériences, démontrer ce que j'avance aujourd'hui comme une hypothèse.

Observations sur l'absorption des gaz par les corps liquides et par les corps solides, par MME. TERREIL et SAINT-EDME.

Quand un gaz est absorbé par un liquide ou par un corps solide, y a-t-il production d'électricité ?

Nos expériences nous permettent de répondre à cette question de la manière suivante :

Lorsqu'un gaz est absorbé par un liquide ou par un solide, il ne se produit point d'électricité lorsqu'il n'y a qu'une simple absorption et que le gaz ne se combine pas avec le corps absorbant.

Au contraire, il y a production d'électricité quand il y a à la fois absorption et combinaison de gaz avec le corps absorbant.

Pendant l'absorption de l'oxyde de carbone par les dissolutions des sels de protoxyde de cuivre dans l'ammoniaque ne produit point de courant électrique, quoiqu'on ait annoncé que dans ce cas il y a combinaison de l'oxyde de carbone avec le sel de protoxyde de cuivre.

Nous avons opéré sur presque tous les gaz connus, et les absorptions ont été faites suivant le gaz ou le mélange gazeux, au moyen de l'eau, de l'alcool, des sels de protoxyde de cuivre, du sulfate de protoxyde de fer, du charbon de la mousse de platine, etc.

Enfin nous avons varié beaucoup nos appareils, et dans tous les cas nous avons obtenu les mêmes résultats.

De la présence du manganèse dans des scories provenant des travaux métallurgiques des anciens, par M. TERREIL.

M. A. Gaudry a rapporté de son premier voyage à l'île de Chypre des scories provenant de l'exploitation des minerais de cuivre par les anciens.

L'analyse a démontré que ces scories renferment une assez forte proportion de manganèse.

Ce manganèse existait-il dans les minerais de cuivre ? ou bien les anciens l'ajoutaient-ils à leurs minerais pour faciliter le grillage du sulfure de cuivre ?

Il est difficile de répondre à cette question. Mais nos métallurgistes pourraient bien s'assurer si l'emploi des oxydes de manganèse n'offrirait pas des avantages dans le traitement des minerais de cuivre sulfuré.

Les scories que j'ai analysées ne renferment que 3 à 4 millièmes de cuivre.

Absence de toute matière organique dans des os fossiles trouvés dans l'île de Chypre, par M. TERRELL.

J'ai soumis à l'analyse des os fossiles que M. Gaudry a trouvés dans l'île de Chypre, et j'ai constaté que ces os ne renferment plus de matières organiques.

M. Arnaudon fait les communications suivantes :

Analyse d'un échantillon de bronze antique, appartenant à une statue trouvée à Brossa, par M. ARNAUDON.

Cette statue ailée, qui représente la Victoire, est en bronze, recouverte d'une patine verdâtre; sa dureté est supérieure à celle du bronze des fondeurs modernes. Sa densité est d'environ 7,92.

L'analyse du bronze de cette statue a donné les résultats suivants :

Cuivre	80,70
Etain	9,44
Zinc	1,92
Plomb	7,68

99,74

Ce bronze se fait remarquer par sa forte proportion de plomb.

L'analyse a été faite sur 2 grammes; l'étain a été dosé à l'état d'acide stannique, puis le plomb à l'état de sulfate. Le cuivre a été précipité d'abord à l'état de sulfure, repris par l'acide nitrique et le nitrate précipité à chaud par la potasse caustique à l'état d'oxyde de cuivre anhydre.

Le zinc et le fer ont été précipités à l'ébullition par le carbonate de potasse.

Note sur l'azotate d'ammoniaque et sur son application à l'analyse et à la teinture, par M. ARNAUDON.

On sait que le prussiate jaune de potasse précipite en bleu les sels de sesquioxyde de fer, et cette coloration est si caractéristique pour ces derniers, que le prussiate reste encore le meilleur réactif des sels de fer. Cependant on peut prévoir qu'il y aura des cas où le phénomène

de la coloration bleue ne sera plus manifeste. C'est ce qui a lieu en présence de l'oxalate d'ammoniaque. Voici comment on peut mettre le fait en évidence :

On divise en deux parties une solution de sulfate de sesquioxyde de fer, et dans l'une d'elles seulement on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, puis dans les deux on verse une même quantité de prussiate jaune de potasse en solution assez étendue ; dans l'un des cas il se produira immédiatement une coloration bleue, tandis qu'aucune coloration de ce genre ne se montrera là où l'on a ajouté de l'oxalate d'ammoniaque ; seulement au bout de quelque temps il se formera un précipité brun cristallin ; mais vient-on à verser un acide dans le mélange brun des trois sels, aussitôt il se produira une coloration bleue intense. Cette action est propre à l'oxalate ; les chlorures, tartrates, acétates, pas plus que l'acide oxalique libre, ne peuvent empêcher la précipitation des sels de sesquioxyde de fer par le prussiate jaune. Les sels d'alumine se comportent d'une manière analogue, mais la réaction est moins nette : c'est le sulfate qui réagit le mieux. Les sels de zinc, de nickel, de chrome, sont au contraire précipités par le prussiate dans les mêmes circonstances.

L'explication du phénomène de la non précipitation des sels de sesquioxyde de fer par le prussiate en présence de l'oxalate, paraît tenir à la formation d'un sel double de fer et d'ammoniaque (1), que le prussiate seul ne peut précipiter en bleu de Prusse sans le concours d'un acide qui vienne rompre l'équilibre établi.

Sur ces faits, qui peuvent aussi présenter quelque intérêt pour l'analyse, j'ai fondé une nouvelle méthode de teinture et impression des étoffes en bleu de Prusse. On prépare le bain avec du sulfate ou autre sel de sesquioxyde de fer et de l'oxalate d'ammoniaque en quantité suffisante pour que le prussiate qu'on y ajoute ensuite ne produise plus de coloration bleue. C'est dans ce bain qu'on trempe les étoffes, et on les laisse séjourner pendant quelques heures ; puis, après les avoir légèrement essorées, on les introduit dans un autre bain d'eau acidulée avec ou sans addition de composition d'étain. Les étoffes ne tardent pas à y monter au bleu ; on finit comme à l'ordinaire.

On comprendra aisément que l'on peut localiser ce mode de teinture sur un tissu et obtenir soit des dessins blancs sur fond bleu, soit des dessins bleus sur fond blanc, et comment, en modifiant l'action de l'oxalate et à l'aide des agents réducteurs, on pourra produire des effets de camaïeux (dessins monochromes).

Je crois utile, en terminant cette notice, de signaler encore l'oxalate d'ammoniaque comme pouvant s'appliquer mieux que ne le fait l'acide oxalique à la préparation d'encre bleues et de couleurs propres à la peinture.

(1) On a appelé depuis longtemps l'attention des chimistes sur l'influence des différents sels ammoniacaux dans les réactions chimiques. Ces faits sont de la plus haute importance pour la teinture, surtout dans la composition d'écarlate. Voici la composition des liqueurs dont je me suis servi dans mes expériences :

10 grammes d'oxalate d'ammoniaque dissous dans 500 centimètres cubes d'eau ;
10 grammes de sulfate de sesquioxyde de fer dans 1000 centim. cubes d'eau.

Il faut 30 centimètres cubes de la solution d'oxalate pour empêcher la coloration de 5 centimètres cubes de solution de sulfate de fer par le prussiate en solution étendue.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SÉANCE DU 23 NOVEMBRE 1860.

Présidence de M. Cloëz.

**Action de quelques corps simples sur le perchlorure de phosphore,
par M. Ernest BAUDRIMONT.**

L'auteur de cette note fait connaître à la Société chimique une partie des résultats des recherches qu'il a entreprises sur le perchlorure de phosphore en présence d'un certain nombre d'éléments chimiques; il examine aujourd'hui l'action de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène pur et sec dans un tube de verre chauffé au rouge, dans lequel on dirige en même temps des vapeurs de PCl_5 , il y a formation de gaz acide chlorhydrique et de protochlorure de phosphore qui se condense dans un récipient refroidi à cet effet. Mais l'action de l'hydrogène ne s'arrête pas là : une certaine quantité de phosphore est mise en liberté sous la forme de phosphore ordinaire, qui, par l'action prolongée de la chaleur sur le tube, passe peu à peu à l'état de phosphore rouge; de plus, il y a formation d'un gaz qui possède la propriété de brûler avec une belle flamme d'un vert émeraude en produisant des vapeurs blanches d'acide phosphorique.

Ce gaz paraît être un mélange d'hydrogène phosphoré gazeux avec l'excès d'hydrogène libre. Quoique non inflammable spontanément, il dépose bientôt un léger enduit jaunâtre qui m'a semblé n'être que du phosphure d'hydrogène solide.

L'hydrogène porte donc son action tout à la fois sur le chlore et sur le phosphore de PCl_5 . A la température du rouge sombre, l'oxygène pur

•

et sec agit aussi sur les vapeurs de PCl_5 . Cette réaction est accompagnée d'une belle lumière phosphorescente qui illumine le tube dans lequel la réaction se passe. Il se fait dans ces circonstances un dégagement considérable de chlore; le tube retient des flocons lanugineux d'acide phosphorique anhydre qui attaque peu à peu le verre et le perce dans les parties chauffées au rouge. Enfin on voit se condenser dans le récipient refroidi qui fait suite au tube un liquide coloré en jaune par le chlorure qu'il retient en dissolution. Ce liquide agité avec du mercure, puis distillé, passe incolore. Il bout vers 110° ; il se décompose au contact de l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique sans traces d'acide phosphoreux; c'est donc du chloroxyde de phosphore PCl_3O_2 .

M. Ernest Baudrimont insiste sur l'ensemble de cette réaction, qui, selon lui, serait le seul exemple connu en chimie de la substitution directe de l'oxygène libre au chlore combiné.

L'auteur a étudié aussi de nouveau l'action de PCl_5 sur le chlorate de potasse, action qu'il avait déjà signalé il y a quelques mois. En faisant réagir 5 parties de PCl_5 sur 1 de chlorate de potasse, tous deux en poudre, il y a réaction; le mélange se liquéfie de lui-même; la température s'élève beaucoup; il y a dégagement d'acide hypochloreux ou hypochlorique qui détone le plus souvent; mais bientôt il se produit en outre du chlore dont l'odeur, la couleur et la stabilité le distinguent du gaz précédent. Ce qui reste dans le vase est du chlorure de potassium pur exempt de phosphate, en suspension dans un liquide abondant formé par du chloroxyde de phosphore retenant du chlore dissous. La réaction serait : $3\text{PCl}_5 + \text{ClO}_3\text{KO} = \text{ClK} + 6\text{Cl} + 3(\text{PCl}_3\text{O}_2)$.

L'auteur croit pouvoir expliquer la formation du gaz détonant par l'action que l'humidité exerce sur PCl_5 , d'où résultent de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique qui attaqueraient d'abord le chlorate de potasse. Cependant, en opérant sur un mélange de 2 parties de ce sel pour 1 partie de PCl_5 , on n'a pas observé de dégagement autre que celui du gaz chloré.

Quoique n'espérant rien de l'essai qui va suivre, l'auteur a cependant mis en présence l'azote et les vapeurs de PCl_5 à la chaleur rouge. Il n'en est rien résulté, ainsi qu'on devait s'y attendre.

**Note relative au biiodure de potassium, par M. Ernest
BAUDRIMONT.**

On admet généralement que l'iodure de potassium dans lequel on a fait dissoudre 1 équivalent d'iode constitue alors un biiodure.

J'ai agité la solution colorée de ce corps avec du sulfure de carbone, et j'ai reconnu de suite que celui-ci décolorait complètement la liqueur iodée et n'y laissait que l'iodure de potassium ordinaire IK. Le sulfure de carbone prend alors la belle teinte violette qui le caractérise quand il tient de l'iode en dissolution.

Ce fait de la décomposition du biiodure de potassium sous l'influence d'un simple dissolvant semble prouver que l'iode n'est pas combiné à IK, mais qu'il est seulement en dissolution dans ce sel. On peut même penser que le sulfure de carbone est, pour l'iode, un dissolvant plus énergique que IK, puisqu'il l'enlève à ce dernier.

Explication des phénomènes que présente l'iodure bleu d'amidon dissous lorsqu'il est chauffé, puis refroidi, par M. Ernest BAUDRIMONT.

Tous les chimistes connaissent le singulier phénomène que présente l'iodure bleu d'amidon lorsqu'on chauffe, puis qu'on laisse refroidir sa dissolution : il perd sa belle couleur bleue à chaud pour la reprendre bientôt par le refroidissement. Cette double expérience peut se répéter un certain nombre de fois et avec le même succès sur la même liqueur ; mais il arrive un moment où, après un décroissement successif dans l'intensité de la coloration, celle-ci disparaît entièrement, et le liquide reste incolore, même après qu'il est complètement refroidi.

On sait de plus que l'iodure bleu d'amidon sec et solide ne se décolore pas à une température de 100° et même de 160°.

Bien des théories ont été imaginées pour expliquer ce double phénomène de décoloration et de recoloration (1) successives. Les uns l'ont attribué à la formation d'un iodure d'amidon incolore à chaud en présence d'un excès d'amidon ; les autres ont vu là un changement moléculaire dans la constitution de l'iodure d'amidon, qui serait bleu à froid et incolore à chaud, parce qu'il agirait alors autrement sur la lumière. On y a vu enfin un phénomène d'hydratation variant avec la température.

On sent combien toutes ces théories sont insuffisantes pour l'expli-

(1) Il m'est impossible d'éviter ce néologisme.

cation du phénomène qui nous occupe. Après bien des tentatives, l'auteur croit avoir été assez heureux pour en pénétrer le secret.

Voici les expériences qui ont été faites :

1° Lorsqu'on fait chauffer dans un tube une solution assez concentrée d'iodure bleu d'amidon (celui des pharmacies par exemple), on remarque que le liquide peut atteindre l'ébullition et rester assez longtemps bouillant sans se décolorer. Pendant tout ce temps, il s'élève au-dessus de lui des vapeurs violettes d'iode. Il arrive enfin un moment où la liqueur perd sa teinte bleue. Si alors, tout en la maintenant à l'ébullition, on lui ajoute quelques gouttes de teinture d'iode, elle rédevient bleue, puis elle met encore un certain temps à se décolorer, les vapeurs d'iode se produisant toujours.

On peut répéter cette expérience un grand nombre de fois de suite. Je ferai remarquer que la recoloration de la liqueur bouillante n'est pas due à un refroidissement opéré par l'addition de la solution iodée, puisqu'un nombre égal de gouttes d'eau froide qu'on y ajoutait ne produisaient pas cet effet.

2° Deux tubes de même capacité, et contenant chacun une même quantité de solution d'iodure bleu d'amidon peu concentrée, furent portés ensemble à l'ébullition pendant le même temps jusqu'à disparition de la teinte bleue; puis de l'air fut insufflé dans l'un de ces tubes, d'abord dans sa partie vide, ensuite dans le liquide lui-même. De ces deux tubes, abandonnés ensuite au refroidissement, l'un reprit toute son intensité de coloration, tandis que l'autre, dans lequel on avait pratiqué l'insufflation, resta bien moins coloré.

Cette expérience fut répétée autrement. Deux quantités égales d'iodure bleu d'amidon très-étendu furent mises, l'une dans une capsule très-évasée, l'autre dans un matras d'essayeur. Toutes deux furent portées à l'ébullition pendant un même laps de temps; mais alors on insuffla de l'air à la surface du liquide de la capsule, et enfin dans le liquide lui-même pendant quelques moments. Par le refroidissement des liqueurs, le liquide du matras avait repris sa couleur bleue, tandis que celui de la capsule resta incolore.

3° On a fait barboter pendant longtemps de l'air froid provenant du jeu d'un soufflet dans une solution très-étendue d'iodure bleu d'amidon à la température ordinaire : la *décoloration*, quoique s'étant fait longtemps attendre, fut *complète*. La même expérience, faite avec l'air exhalé des poumons, amena une décoloration plus rapide (bien certainement à cause de la température de l'air expiré). Le résultat fut

le même lorsqu'on fit passer un courant de gaz carbonique (lavé à l'acétate de plomb) dans l'iodure bleu d'amidon.

4° On a enfermé dans un tube scellé aux deux bouts une solution étendue d'iodure bleu. On l'y a successivement chauffée et refroidie 30 ou 40 fois de suite. Elle a toujours présenté le double phénomène de décoloration et de recoloration sans perdre beaucoup de l'intensité de sa couleur.

5° Dans un tube scellé aux deux bouts, on a enfermé une solution assez concentrée pour paraître opaque, de manière à en remplir la presque totalité du tube, et on a chauffé ensuite à 100° pendant plus d'une heure. La décoloration n'a eu lieu en aucune façon.

6° Dans un tube scellé et privé d'air, mais à moitié rempli d'iodure d'amidon, la décoloration ne peut plus être obtenue même à l'ébullition, cette dernière se manifestant alors à une température trop peu élevée.

Il est facile de conclure de tous ces faits :

1° Qu'une solution d'iodure d'amidon reste bleue, même à l'ébullition, toutes les fois qu'on y maintient un excès d'iode;

2° Que la décoloration de ce corps par la chaleur est due à la séparation de l'iode, dont les vapeurs restent en stagnation à la surface du liquide;

3° Que le phénomène de recoloration des liqueurs refroidies est dû simplement à la redissolution de cette vapeur d'iode qui, de la surface du liquide, rentre dans sa masse.

Cela est prouvé par l'expérience de la capsule, dont l'étendue en surface permet aux vapeurs d'iode de se dissiper complètement, surtout sous l'influence de l'insufflation. On en a encore la preuve par l'insufflation directe et à froid d'un gaz (air ou CO²) qui détermine également la volatilisation de l'iode, ou par la quatrième expérience dans laquelle la vapeur d'iode, pouvant s'échapper du liquide, mais non du tube, rétablit la coloration après chaque refroidissement. La cinquième expérience est la contre-épreuve de celle-ci; l'iode ne pouvant s'échapper, la liqueur reste bleue même à 100°.

En résumé, le phénomène de décoloration de l'iodure bleu d'amidon est dû à la volatilisation de l'iode par la chaleur; celui de la recoloration est produit par la redissolution des vapeurs de ce corps en stagnation dans les vases pendant la période de refroidissement.

Remarques :

1° On admettait autrefois que la décoloration complète de l'iodure d'amidon, après quatre ou cinq essais, était due à la transformation

de l'iode en acide iodhydrique. Celui-ci ne paraît pas se produire aussi facilement dans ces circonstances, et l'expérience n° 4 prouve qu'on ne peut plus invoquer d'autre cause que celle de la volatilisation de l'iode.

2° Les températures indiquées par différents auteurs pour le moment de la décoloration présentent un chiffre variable depuis 60° jusqu'à 80°. Ces différences s'expliquent par l'état des liqueurs qui, plus ou moins concentrées, permettent à l'iode de se dégager plus ou moins facilement.

3° On admet que dans le composé bleu d'amidon et d'iode ce dernier n'y est pas à l'état de combinaison, et que, par conséquent, il n'y forme pas un composé défini. Cela est probable, puisque l'iode peut en être enlevé par la chaleur, par tous ses dissolvants : éther, alcool, sulfure de carbone, et même par un simple courant d'air. Le fer, le mercure enlèvent également cet iode. Mais tous ces corps ne peuvent agir que sur l'iodure d'amidon dissous et non sur celui qui est sec, sans doute parce qu'ils ne peuvent pénétrer dans les globules amylicés où l'iode est emprisonné.

4° La connaissance des faits précédents semble de nature à faire abandonner le mode d'analyse employé quelquefois pour déterminer les quantités d'acide sulfhydrique qui se trouvent dans l'air aux environs des sources sulfureuses, lorsqu'on pratique ces recherches à l'aide d'une solution titrée d'iodure bleu d'amidon ; car on ne pourra plus rapporter la décoloration de ce réactif uniquement à l'acide sulfhydrique, puisqu'elle peut être aussi le résultat de l'action de l'air lui-même qui entraîne l'iode en vapeurs.

L'auteur examine en ce moment quelles sont les quantités d'iode qu'absorbent les différentes féculs (amidon de blé, féculs de riz, de pommes de terre, de sagou), en cherchant à déterminer si ces quantités sont constantes pour chaque fécul. Il croit aussi avoir obtenu un iodure d'amidon incolore, et se propose de communiquer bientôt les résultats que lui donneront ces expériences.

Sur les dérivés monobromés des acides valérique et butyrique,
par M. HORODINE.

On obtient l'acide monobromovalérique et l'acide monobromobutyrique par un procédé analogue à celui qu'on emploie pour la préparation de l'acide monobromobenzoïque de M. Peligot.

Le sel d'argent correspondant étant placé dans un flacon, on y introduit un tube, fermé par un bout, renfermant du brome. (Les deux

corps et le flacon doivent être bien secs; on parvient à dessécher le brome en l'agitant avec de l'acide sulfurique concentré.)

Le flacon doit être bouché à l'émeri. La vapeur de brome décompose peu à peu le sel en formant du bromure d'argent et un acide monobromé.

La durée de la réaction est variable et dépend de la quantité, de la surface et de la température des corps qui réagissent.

On peut faciliter le contact du sel avec la vapeur en remuant la masse de temps en temps avec une baguette de verre. La réaction est achevée dès qu'on voit l'intérieur du flacon rempli de vapeurs rougeâtres. On épuise la masse par l'éther, qui s'empare de l'acide bromé. La dissolution étant colorée par du brome libre, on la décolore en l'agitant avec du mercure.

Après avoir chassé l'éther par une douce chaleur, on lave l'acide avec un peu d'eau froide et on le sature par une solution de carbonate de soude. On décompose la solution saline par l'acide chlorhydrique, ayant soin de mettre à part les premières et les dernières gouttes de l'acide précipité, qui entraînent les impuretés. L'acide séparé est lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium fondu.

L'acide monobromovalérique est un liquide incolore, oléagineux, très-dense. Il possède une odeur particulière, piquante, rappelant celle de l'acide valérique (1). L'eau n'en dissout que très-peu. Soumis à la distillation, il se décompose en dégageant de l'acide bromhydrique et laissant du charbon. Le liquide qui passe à la distillation contient beaucoup d'acide valérique et un peu d'un liquide neutre qui paraît être du valéral.

L'acide monobromé est beaucoup plus énergique que l'acide valérique.

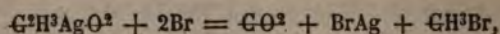
Les sels de potasse, de soude, de chaux et de baryte sont très-solubles, incristallisables et très-peu stables. Leurs dissolutions sont décomposées par l'évaporation. On obtient du bromure, du valérate et probablement encore un sel d'un acide homologue de l'acide glycolique. Le sel d'argent est un précipité blanc qui s'altère promptement.

L'acide monobromobutyrique ressemble beaucoup à l'acide monobromovalérique; c'est encore une huile pesante, incolore, se décomposant par la distillation. Il paraît être encore moins stable: je ne l'ai pas analysé.

(1) Il me paraît pourtant que l'acide que j'ai analysé renfermait encore un peu d'acide valérique, la détermination du brome m'ayant donné constamment un nombre inférieur de 0,5 % à celui qui correspond à la formule



On voit que ces acides ne présentent pas beaucoup d'analogies avec leur homologue l'acide monobromacétique, qui est solide et beaucoup plus stable. Aussi n'obtient-on pas ce dernier en faisant agir du brome en vapeur sur l'acétate d'argent. Il ne reste, dans ce cas, que du bromure d'argent et un mélange gazeux composé d'acide carbonique et d'un gaz bromé et odorant. Peut être pourrait-on exprimer la réaction ainsi :



$\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$ étant du bromure de méthyle, de l'hydrure de méthyle monobromé ou un nouvel isomère de ce dernier.

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1860.

Présidence de M. J. Regnaud.

M. le président fait la communication suivante :

Note relative à l'influence de l'amalgame sur le fer et l'aluminium,
par M. J. REGNAULD.

Dans un travail inséré par extrait (1) aux *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, j'ai annoncé que le fer devient électropositif en s'amalgamant. Ce résultat m'a été fourni par la comparaison de lames de fer identiques, les unes pures, les autres recouvertes, par le procédé électrolytique de M. A. Cailletet (2), d'une couche mince et continue d'amalgame. Un amalgame de fer poreux et de consistance pâteuse, obtenu au moyen d'une autre méthode également indirecte ayant donné des indications incertaines, je restreins la proposition précédente au premier cas que j'ai mentionné. Aussitôt que j'aurai terminé quelques analyses, j'espère montrer clairement l'origine de ces phénomènes en apparence contradictoires. Du reste ces derniers essais m'ont offert la preuve constante que l'acier trempé est électronégatif par rapport à l'acier qui n'a pas subi la trempe.

Quant à l'influence remarquable de l'amalgamation sur l'aluminium, si je n'ai pas rappelé la propriété découverte par M. Tissier, c'est qu'on ne peut en tirer aucun argument pour ou contre ma théorie, la cha-

(1) *Comptes rendus*, t. LI, p. 778.

(2) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 1250.

leur latente de fusion et même le coefficient d'élasticité de l'aluminium n'ayant pas encore été déterminés à ma connaissance.

SÉANCE DU 28 DÉCEMBRE 1860.

Présidence de M. Pasteur.

M. Pagnoul, professeur au lycée d'Arras et membre de la Société, adresse la description et le plan d'une étuve à air chaud, pouvant donner des températures déterminées entre 120 et 130°.

M. Scheurer-Kestner adresse les communications suivantes :

I. *Analyse de la psilomélane de La Romanèche (Haute-Saône).*

Manganèse barytique dur et compact, quelquefois mamelonné, d'un gris foncé et d'aspect métallique.

Le manganèse oxydé a été dissous dans l'acide chlorhydrique, et après filtration, la baryte précipitée par l'acide sulfurique. Le liquide a été saturé par du carbonate de chaux qui en a précipité des traces d'oxyde de fer. Le manganèse a été précipité par la potasse caustique à l'état d'oxyde.

L'oxygène a été déterminé par la quantité de chlore libre fourni par un poids déterminé de l'oxyde.

10 grammes ont fourni 1^{gr},912 de sulfate de baryte; 0^{gr},502 ont produit 0,337 d'oxyde de manganèse.

Les 10 grammes ci-dessus ont laissé 1^{gr},402 de matières insolubles composées principalement de silice et d'un peu d'argile. 5 grammes de matière ont perdu 0^{gr},110 d'eau.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

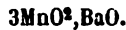
Manganèse	47,40	ou oxyde rouge	68,42
Baryte	12,55	—	12,55
Silice, argile	11,02	—	11,02
Eau	2,20	—	2,20
Oxygène total	26,60	oxygène	5,88
	<hr/>		<hr/>
	99,77		99,77

Si l'on considère ce minéral comme un composé de peroxyde de man-

ganèse et d'oxyde intermédiaire Mn^2O^3 , on obtient les résultats suivants :

MnO^2	—	21,20
Mn^2O^3	—	52,95
HO	—	2,20
SiO^2	—	11,02
BaO	—	12,55
		<hr/>
		99,92

La baryte formerait ainsi un composé défini avec le peroxyde de manganèse, qui aurait pour formule



Ce composé exigerait :

MnO^2	—	63,05
BaO	—	36,95
		<hr/>
		100,00

tandis que les nombres trouvés correspondent à

MnO^2	—	62,22
BaO	—	37,78
		<hr/>
		100,00

composition qui s'en rapproche beaucoup.

II. Analyse d'un calcaire de Frammont (Vosges).

Ce calcaire, qui se trouve en grandes quantités aux environs de Frammont est cristallin et coloré en gris clair par du sulfure de fer. Il a été dissous dans l'eau régale ; la chaux a été pesée à l'état de carbonate, le soufre à l'état de sulfate de baryte. La composition est représentée par les nombres suivants :

Carbonate de chaux	94,75
Silice	3,18
Fer	1,15
Soufre	0,89
Alumine	traces.
	<hr/>
	99,97

III. Analyse de l'antracite des environs d'Offenbourg (duché de Bade).

Cette anthracite est molle et brillante ; elle ne change pas d'aspect par la calcination et brûle très-difficilement. Le carbone a été dosé par la combustion en vase clos, l'azote à l'état d'ammoniaque par la chaux sodée. L'analyse des cendres a été faite à part en les attaquant au rouge par la potasse caustique.

5^{es},276 de ces cendres ont produit :

- 0,271 charbon non brûlé.
- 1,920 silice.
- 0,515 d'oxyde de fer.
- 1,600 d'alumine.
- 0,746 de magnésie.

Enfin 3^{es},224 de cendres ont produit :

- 0,042 de chlorure de potassium contenant des traces de sulfate.
- 1,712 d'anhracite ont laissé 0,317 de cendres.
- 1,482 de matière ont produit 0,0059 d'ammoniaque AzH³.
- 2,677 de matière ont perdu au rouge, en vase clos, 0,284.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

Carbone	73,69		
Matières volatiles	8,74		
Silice	6,73	} Cendres	16,95
Alumine	5,50		
Fer	1,80		
Potasse	0,15		
Manganèse	2,50		
Azote	0,27		
Chlore, soufre, man- ganèse, phosphore	traces		
	<hr/>		
	99,38		

IV. Analyse de quelques minerais de fer de Frammont (Vosges).

1. Pyrite de Grandfontaine de la mine Chambre chaude, dont 50 % en gros morceaux.

Cette pyrite est formée par un amas de bisulfure de fer en petits cristaux, aggloméré par une gangue de quartz.

Dissolution de la pyrite bien broyée dans l'acide nitrique, en vase clos. Précipitation du soufre à l'état de sulfate de baryte et de l'oxyde de fer par l'ammoniaque dans la liqueur séparée de l'excès de baryte par l'acide sulfurique. Le résidu, insoluble dans l'acide nitrique, était composé de petits grains de quartz.

Détails de l'analyse.	gr.	En centièmes.
Matière employée	2,088	
Quartz	0,747	35,77
Fer	0,602	28,83
Soufre	0,667	31,95
Eau		2,90
Cuivre		0,45
	<hr/>	
Arsenic, alumine	traces.	99,90

Le cuivre a été dosé à part dans 10 grammes de minerai.

2. Pyrite de La Chapelle, dont 50 % en gros morceaux. Ce minerai

est constitué par un mélange d'oxyde et de sulfure de fer agglomérés par du quartz.

Détails de l'analyse.	gr.	En centièmes.
Matière employée	2,113	
Quartz	0,497	23,53
Fer	0,761	} 24,64 fer combiné au soufre. 16,25 oxyde de fer.
Soufre	0,595	
Eau perdue à 100°	0,64 %	0,64
id. id. à 120°	6,06	} 6,06
	6,44	
Cuivre	0,42	0,42
Alumine	traces.	
		<hr/> 99,66

3. Pyrite de l'Évoché, le tout en gros morceaux.

Détails de l'analyse.	gr.	En centièmes.
Matière employée	2,111	
Silice	0,390	18,53
Fer	0,855	} 27,92 combiné au soufre. 17,64 oxyde de fer.
Soufre	0,673	
Eau perdue à 100°	0,55 %	0,55
id. id. à 120°	2,05	2,05
Cuivre	0,60	0,60
Arsenic	traces.	
		<hr/> 99,22

V. Pyrite de fer nichelifère de Pallanzu (Piémont).

Minerai de la galerie Muria. Le minerai a été dissous dans l'acide nitrique; la dissolution séparée d'une poudre grise, insoluble dans l'acide nitrique, a été additionnée d'eau et de nitrate de baryte pour y doser l'acide sulfurique formé, puis on a séparé le fer par l'ammoniaque, après avoir précipité par l'acide sulfurique l'excès de sel barytique. La dissolution ne contenait du reste pas d'autre métal; mais la poudre grise était formée par un mélange de silicates de fer, d'alumine et d'un peu de nickel. Cette poudre grise a été traitée par la potasse caustique au rouge, pour en séparer la silice; puis le fer et l'alumine ont été précipités par l'ammoniaque et le nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Détails de l'analyse.	gr.	En centièmes.
Matière employée	2,087	
Silice	0,175	} insolubles dans Az O ⁵ .
Oxyde de fer	0,097	
Nickel	0,005	
Soufre	0,753	36,08
Fer	1,042	49,84
Eau		0,53
		<hr/> 99,83

Galerie Camilla. Ce minerai présente le même aspect que le précédent ; mais il y a plus de menu.

Détails de l'analyse.	gr.	En centièmes.
Matière employée	2,179	
Silice	0,311	14,30
Oxyde de fer	0,170	7,82
— de nickel	0,010	0,42
Soufre	0,748	34,35
Fer	0,915	42,16
Eau		0,42
		99,47

VI. Analyse d'une terre alumineuse réfractaire de Coblenz.

Cette terre est vendue dans le commerce sous forme de cubes ; elle est blanche, très-plastique et contient de 30 à 35 % d'eau. A l'air sec, elle se dessèche peu à peu et ne retient que de 20 à 25 % d'eau. Au rouge, elle perd toute l'eau d'interposition et l'eau combinée. La terre calcinée au rouge a donné à l'analyse les nombres suivants :

Détails de l'analyse.	gr.	En centièmes.
Matière employée	0,500	
Silice	0,330	66,00
Oxyde de fer	6,014	2,80
Alumine	0,156	31,20
		100,00

La silice a été séparée de l'alumine en traitant la terre au rouge par la potasse caustique, puis acidifiant par HCl.

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

AU 31 DÉCEMBRE 1909.

MEMBRES RÉSIDENTS.

- MM. ACHARD**, rue de Tournoy, hôtel de l'empereur Joseph II.
ARLAC-POUTIER, 6, rue Saint-Dominique Saint-Germain.
BARRIER, 38, avenue des Thorées.
BARDY, 3, rue Monceau.
BARRAL, membre du conseil, 82, rue Notre-Dame des Champs.
BARREWIL, membre du conseil, 7, rue de la Ferme des Mathurins.
BAUDRINOST (E.), hôpital Sainte-Eugénie, rue de Charenton.
BÉZARD, 7, rue Voltaire.
BRETHELOT (M.), vice-président, 113, rue Saint-Martin.
BORRINSKI (comte), 8, rue de Luxembourg.
BOUIS (Jules), vice-secrétaire, 3, cité Turgot.
BOUDET (Félix), membre du conseil, 21, rue du Oberche-Midi.
BOUILLET, 56, rue de Bondy.
BOUQUET, 18, rue de l'Échiquier.
BOURGEOIS, 8, rue Saint-Bon.
BOUTNY, 29, rue de l'Ancienne-Comédie.
BRIOS, 16, rue de Lancry.
BRUNET, 29, rue de l'Odéon.
BRUSTLIN, 76, rue Charlot.
CABOURS (Aug.), vice-président, quai Conti, à la Monnaie.
CARLET, 49, rue Paradis-Poissonnière.
CARON, membre du conseil, 38, rue du Ranelagh (Passy).
CARRÉ (Louis), 28, rue Royer-Collard.
CARVALHO, 4, place Saint-Germain des Prés.
CAVENTOU (Eugène), 29, place Gaillon.
CASIN, 25, rue Montholon.
CHAMPTIER-DERIBE, 56, rue de Bondy.
CHARPENTIER, 15, rue de Larochehoucauld.

- MM. CLERMONT (de)**, 18, rue Miroménil.
CHRISTOFLE, 56, rue de Bondy.
CLOEZ, trésorier, 7, rue Saint-Victor.
COLLINET, 1, rue Pierre-Sarrasin.
COQUELET, à la Salpêtrière.
DAMOISIEU, 48, boulevard Pigalle.
DEBRAY, membre du conseil, 31, rue Neuve Saint-Etienne du Mont.
DECAUX, 84, boulevard Saint-Jacques.
DEHÉRAIN, boulevard Beaumarchais, 70.
DELVAUX, à l'Ecole des mines.
DESIGNOLLE, boulevard d'Enfer, 20.
DEVILLE (Henri Sainte-Claire), membre du conseil, 47, rue Madame.
DOLLFUS, 35, rue de Fleurus.
DUMAS (J.) (de l'Institut), président, 42, rue de Grenelle Saint-Germain.
DUMATS, 43, rue de Larochehoucauld.
DUNOD, quai des Augustins, 49.
FAGET, 23, rue des Marais Saint-Germain.
FERNET, 20, rue de l'Odéon.
FLEURIAU, rue Bonaparte, 55.
FOL, à Aubervilliers (Seine).
FONTAINE, 48, rue Monsieur le Prince.
FREMY (de l'Institut), au Jardin des Plantes; 2, rue Geoffroy Saint-Hilaire.
FRIEDEL (Ch.), vice-secrétaire, 53, rue Madame.
GENSOUL, 11, rue Saint-Gilles.
GIRARD (Aimé), membre du conseil, à l'Ecole impériale polytechnique.
GIRARD (Ch.), 17, boulevard du Temple.
GORGEU, à la Monnaie.
GRANDEAU (Louis), 23, rue d'Enfer.
GRATEAU, 25, rue d'Enfer.
GRIVEL, 12, rue Lacépède.
GUIGNET, 9, rue des Fossés Saint-Victor.
GUILLAUMET, avenue du Château, à Puteaux.
GUYERDET, 219, rue du Temple.
HARDY, 61, rue des Saints-Pères.
HAUTEFEUILLE, 8, rue Neuve Sainte-Catherine.
HERRERA, 6, rue des Quatre-Vents.
HULOT, quai Conti, à la Monnaie.
HUMBERT, 5, rue Saint-Martin.
JARROT, 68, rue de Charenton.
JOURDIN, collège Sainte-Barbe.
JUMEL, 9, rue du Renard Saint-Méry.
JUNGFLEISCH, 27, rue du Faubourg Saint-Antoine.
KRAFT, 5, rue Mazagran.
LAIR, 18, rue de la Paix, aux Batignolles.

- MM. LAROCHE**, 29, rue Miroménil.
LATOUR, hôpital militaire du Gros-Cailhou.
LAUREAU, 12, rue Saint-Gilles.
LAVEINE, 29, rue de l'Université.
LEBAIGUE, pharmacien, rue du Four Saint-Germain (Croix Rouge).
LE BLANC (Félix), secrétaire, 9, rue de la Vieille-Estrapade.
LEFORT, 378, rue Saint-Honoré.
LEMAIRE, 62, rue d'Enfer.
LEHOTÉ, 31, avenue de Saint-Cloud.
LORIOU, 60, rue Mazarine.
LOURENÇO, 4, place Saint-Germain des Prés.
LUYNES (DE), 9, rue Cassette.
MACHUCA, 18, rue des Quatre-Vents.
MAILAND, 40, rue de l'Echiquier.
MARTIN, 16, rue de Javel, à Grenelle.
MEUNIER, 109, rue Cherche-Midi.
MONNIER, 26, rue de Rivoli.
MORIN, hôpital de l'Ourcine.
MOURETON, 51, rue d'Enfer.
NAQUET (Alf.), 26, rue Bréa.
NASSANS, 21, rue de l'Odéon.
NOEL, 56, rue de Lisbonne.
ORFILA (Louis), 2, rue Voltaire.
PASTEUR, vice-président, à l'Ecole normale supérieure.
PÉAN DE SAINT-GILLES, 8, place de la Concorde.
PELOUZE (Eugène), 17, rue de l'Université.
PÉROT (Adolphe), archiviste, 60, rue Mazarine.
PERRINS, pharmacien, rue des Marais Saint-Germain.
RANVIER, 25, rue d'Enfer.
REGNAULD (Jules), membre du conseil, quai de la Tournelle, à la pharmacie centrale.
RICHE (Alfred), membre du conseil, rue de la Sorbonne, à la Sorbonne.
RIGAudeau, 25, rue Monsieur le Prince.
RIGOUT, 17, rue Bonaparte.
ROGER, 160, rue de l'Université.
ROMMIER (Alph.), 61, rue des Saints-Pères.
ROUSSEAU (Emile), 7, rue de l'Ecole de Médecine.
ROUSSIN, membre du conseil, au Val de Grâce.
ROUNA, place Vendôme, au Crédit mobilier.
SAWITSCH, 12, rue Racine.
SALLERON, 24, rue Pavée, au Marais.
SÉNARMONT (Hureau de), de l'Institut, membre du conseil, à l'Ecole impériale des mines.
SICHEL, 39, rue Bourg-l'Abbé.

- MM. TERREIL**, 11, rue Royer-Collard.
THENARD (baron Paul), vice-président, 6, place Saint-Sulpice.
THIERCELIN, 8, rue Vavin.
TROOST, membre du conseil, 9, rue de Parme.
VANCOORDT, 76, rue de Seine.
VÉE, 42, rue du Faubourg Saint-Denis.
VERDEIL, 14, rue de Condé.
VIGIER, à l'hôpital de l'Ourcine.
VINCENT (Jean), 31, rue Vavin.
WICH VON DER REUTH, 20, rue de la Sorbonne.
WILLOT, 11, carrefour de l'Observatoire.
WISLIN, 23, rue Cassette.
WOLKONSKY, 48, rue Neuve des Mathurins.
WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.
WURTE (Adolphe), secrétaire, 27, rue Saint-Guillaume.

MEMBRES NON RÉSIDENTS :

- MM. ABACHEFF**, professeur à l'Université de Saint-Wladimir, à Kiew (Russie).
ARNAUDON, laboratoire de l'Université, à Turin (Piémont).
ANDRÉEFF, inspecteur à l'Institut technique de Saint-Petersbourg.
BACALOGLO, à Bucharest (Valachie).
BAUER, laboratoire de l'École polytechnique, à Vienne (Autriche).
BEILSTEIN, laboratoire de l'Université de Göttingen.
BÉKÉTOFF, professeur à l'Université de Kharkoff (Russie).
BILLIOT, professeur à la Société philomatique, 12, rue Gouvion, à Bordeaux (Gironde).
BOUTLEROW, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
BORODINE, à Saint-Petersbourg.
CORNWINDER, au Queanoy sur Deule (Nord).
CRACE-CALVERT, Royal Institution, à Manchester (Angleterre).
DELLA SUDDA, pharmacien en chef des armées ottomanes (Constantinople).
DESSAIGNES, membre du conseil, à Vendôme (Loir-et-Cher).
DEMORTAIN, à l'hôpital militaire, à Versailles (Seine-et-Oise).
DONNY, ingénieur des salines du Midi, à Aix (Bouches-du-Rhône).
DUMAS (Ernest), directeur de la Monnaie de Bordeaux.
FAVRE (P. A.), professeur à la Faculté des sciences à Marseille (Bouches-du-Rhône), membre du conseil.
FALCOIANO, à Bucharest (Valachie).

- MM. FILIPPUSZI**, à Padoue (Italie),
GOSSIN, au Prytanée impérial à la Flèche (Sarthe).
GUNDELACH, directeur d'usine, à Mannheim (grand-duché de Bade).
HANHART, à Dictikon, près Zurich (Suisse).
HARNITSEY, à l'Université de Kharkoff (Russie).
HOFACKER, 87, Hauptstaatsstrasse, à Stuttgart.
IGARD, Cours, 40, à Marseille.
JACQUEMIN, à l'Ecole de pharmacie, à Strasbourg.
JULLIEN, à l'aciérie de Lorette (Loire).
KEKULÉ, professeur de chimie à l'Université de Gand (Belgique).
KOPF (Emile), à Saverne (Bas-Rhin).
KOECHLIN (Carlos), à Mulhouse (Haut-Rhin).
KUHLMANN (Frédéric), membre du conseil, à Lille (Nord).
LA JONCHÈRE, directeur des verreries de Saint-Helen, près Liverpool (Angleterre), et à Paris, rue Saint-Georges, 1.
LAURENS, 20, boulevard Longchamp, à Marseille.
LAURENT (P. J.), Cours, 20, à Marseille.
LESTEL, usine de Rassuen, à Istre (Bouches-du-Rhône).
LIEBEN, à Vienne (Autriche).
LIEB-BODARD, professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg (Bas-Rhin).
LOIN, professeur à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
LISSENKO, ingénieur des mines, à Saint-Pétersbourg.
MALAGUTI, membre du conseil, doyen de la Faculté des sciences à Rennes (Ile-et-Vilaine).
MAXWELL-LYTT, à Bagnères de Luchon (Haute-Garonne).
MELSENS (Louis), 6, chaussée de Charleroi, à Bruxelles.
MÈNE, chimiste du Creusot, à Lyon (Rhône).
OSER, à Vienne, et à Paris, chez M. Renaud, quai des Augustins, 37.
PAGNOUL, 18, rue des Agaches, à Arras (Pas-de-Calais).
PLATEAU, 18, rue Traversière, à Roubaix (Nord).
QUEYLAR (Charles du), 44, rue Saint-Jacques, à Marseille.
RAUX, ingénieur des tabacs, à Toulouse.
RIBON, à et à Paris, rue Hauteville, chez MM. Bertrand et Favier.
ROSENG, chez MM. RAYNE, 32, Dundas street, Edinburgh.
ROUX, 71, rue Sainte, à Marseille.
SAINTE-PIERRE, 26, rue des Casernes, à Montpellier.
SCHUEURER-KESTNER, à Thann (Haut Rhin).
SCHISCHKOFF, professeur à l'Ecole d'artillerie, à Saint-Pétersbourg.
SCHLAGDENHAUFFEN, professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie de Strasbourg.
SCHUTZENBERGER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Strasbourg.
SEKLIEMAN, chimiste municipal, à Lyon (Rhône).
SIMPSON (Maxwell), Oakwood-house, à Rostrever (Irlande).
STADNITSEKI, gouvernement de Padolie, district de Nowallchilza, à Pono-siatkow (Russie).

MM. TUTTSCHOFF, professeur à l'Institut agronomique de Gorky (Russie).

UBALDINI, à Florence.

VELTEN, 42, rue Bernard des Bois, à Marseille.

VIOLLETTE, professeur à la Faculté des sciences de Lille.

WELTZHEN, professeur à l'École polytechnique de Carlsruhe.

ZININ, membre de l'académie des sciences de Saint-Pétersbourg.





Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

CHEMISTRY

Not To Be Taken
From Library

