



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>

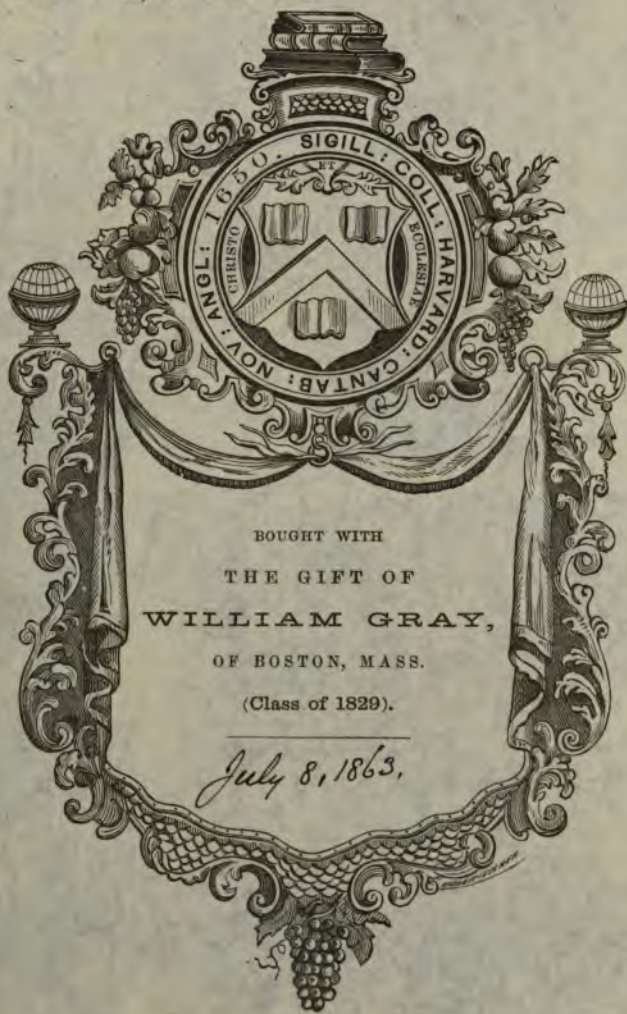
WIDENER LIBRARY



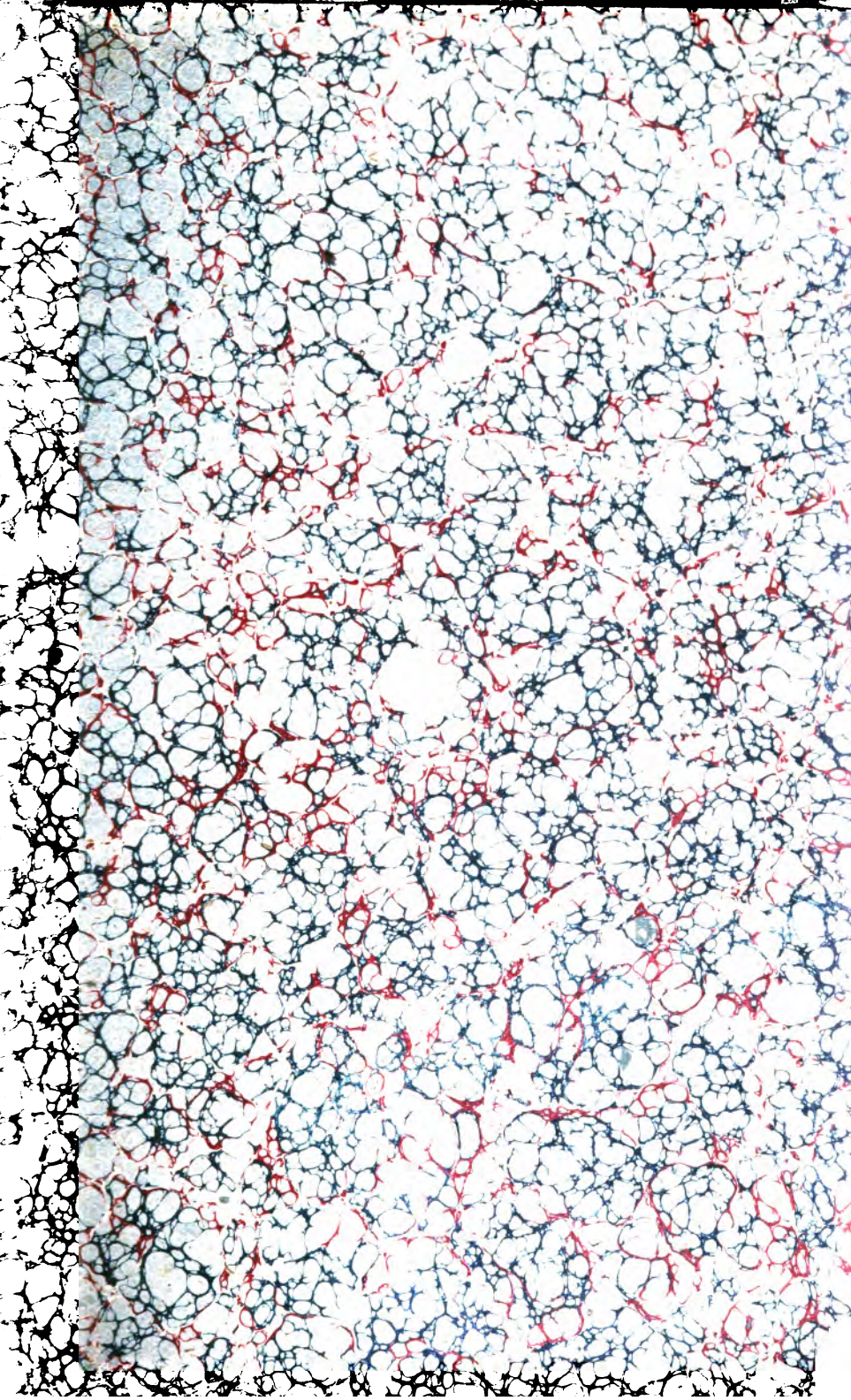
HX GF6M N

31271

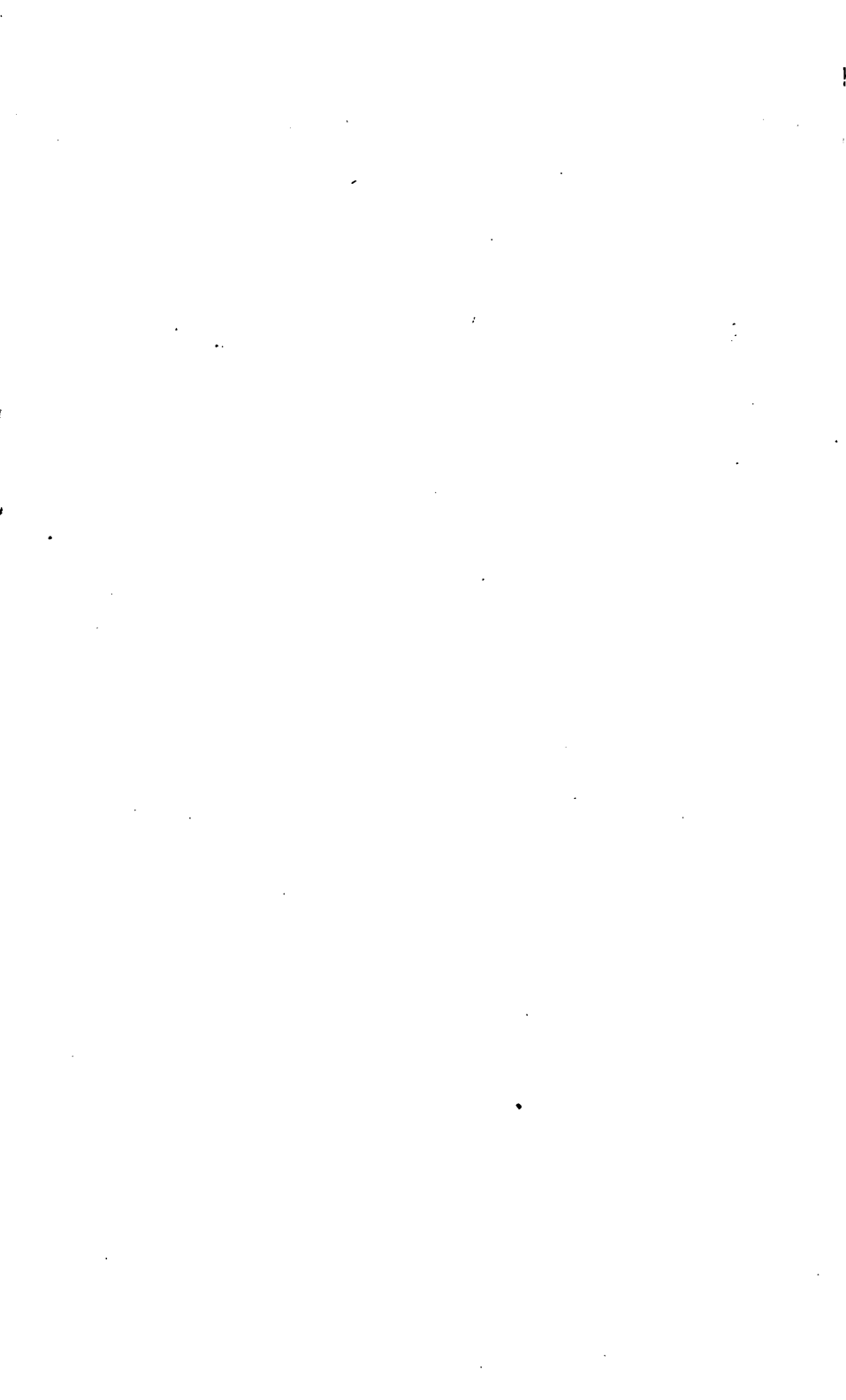
Sci 1280.60



SCIENCE CENTER LIBRARY







RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

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

6

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

COMPTE RENDU

DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE

EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

PAR

MM. AD. WURTZ ET F. LE BLANC

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

CH. FRIEDEL, A. GIRARD et A. RICHE

A. LIEBEN, pour l'Allemagne, **C. G. FOSTER**, pour l'Angleterre,
et **V. SAWITSCH**, pour la Russie.

CORRESPONDANTS :

MM.

WILLIAMSON, à Londres.

KEKULÉ, à Gand.

L. SCHISCHKOFF, à St-Petersbourg.

ROHING, à Christiania.

MM.

FRAPOLLI, à Milan.

ARNAUDON, à Turin.

MUÑOS DE LUNA, à Madrid.

LOURENÇO, à Lisbonne.

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{ie}

à Paris, 77, Boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1862

QUATRIÈME ANNÉE.

2° On peut écarter l'influence de l'eau en absorbant à mesure celle qui se produit dans la réaction de l'acide sur l'alcool. C'est ce que nous avons réalisé au moyen de l'alcool éthérique et de l'acide stéarique chauffés à 200° sous des poids équivalents. Les deux corps étaient contenus dans un tube fermé par un bout placé lui-même dans un tube plus large scellé à la lampe. Au fond du tube large se trouvait de la baryte anhydre. Au bout d'un temps suffisant, l'acide et l'alcool se sont combinés en totalité et neutralisés parfaitement avec formation d'éther éthylstéarique.

C'est là une expérience décisive dans le sujet qui nous occupe; mais elle exclut ces conditions d'équilibre introduites par la présence de l'eau et qui présentent un si haut intérêt. Aussi l'influence de l'eau a été conservée dans toutes les autres expériences.

3° En faisant réagir 1 équivalent d'acide et 1 équivalent d'alcool, la proportion de l'éther qui se forme est sensiblement indépendante de la température à laquelle on opère et de la pression exercée dans les appareils (pourvu qu'une certaine quantité des corps réagissants conserve l'état liquide). Seulement l'action est d'autant plus lente qu'on opère à une plus basse température. La vitesse de la réaction varie avec la nature de l'acide et de l'alcool.

4° En opérant avec une série d'alcools dont l'équivalent varie de 32 à 372 et avec un même acide à équivalents égaux, la proportion de l'acide qui entre en combinaison varie peu. Généralement elle ne s'écarte guère de 68/100^{es} du poids de l'acide. Dans les cas les plus divergents, elle demeure comprise entre 62 et 75/100^{es}. On a opéré avec des alcools monoatomiques et un alcool triatomique.

5° En faisant réagir sur un même alcool, à équivalents égaux, une série d'acides dont les équivalents varient depuis 60 jusqu'à 284, on observe que la proportion d'alcool combiné varie fort peu. Les limites extrêmes sont nécessairement les mêmes que ci-dessus; mais les nombres relatifs à l'union d'un même alcool avec les divers acides sont bien plus rapprochés que les nombres relatifs à l'union d'un même acide avec les divers alcools.

Avec l'alcool ordinaire, par exemple, la proportion combinée avec dix acides différents varie de 66 à 70/100^{es} au plus. Presque toujours elle est égale à 66 ou 67/100^{es}, c'est-à-dire aux 2/3 d'un équivalent. On a opéré avec des acides monobasiques, bibasiques, tribasiques.

Il résulte des faits précédents que les proportions équivalentes d'alcool et d'acide qui entrent en combinaison sont presque indépendantes de la nature spéciale des acides et des alcools. Les variations d'un

corps à l'autre sont faibles; elles dépendent peut-être uniquement de causes accidentelles.

On retrouve ici cette influence prépondérante de l'équivalent chimique qui se manifeste dans tant de phénomènes et qui efface les différences dues à la nature individuelle du corps.

Des résultats analogues aux précédents s'observent également, quelles que soient les proportions équivalentes d'alcool, d'acide et d'eau mises en réaction, dans tous les cas, la quantité d'éther formée est pour ainsi dire indépendante de la nature individuelle de l'acide et de celle de l'alcool.

Il se présente une exception remarquable relative aux alcools polyatomiques réagissant sur plusieurs équivalents d'acide. Cette exception pouvait être prévue et paraît devoir rentrer dans la règle générale convenablement interprétée.

6° Quant à la réaction exercée sur un éther par un nombre variable d'équivalents d'eau, ce genre d'effets n'est pas sans analogie avec les expériences de M. Bunsen sur la combustion incomplète des mélanges gazeux. Mais le partage de l'oxygène entre deux gaz combustibles et le partage d'un acide entre l'alcool et l'eau s'accomplissent suivant des lois très-différentes.

Tandis que le premier phénomène s'opère par sauts brusques, au contraire la décomposition d'un éther par l'eau a lieu d'une manière continue, à mesure que le nombre relatif d'équivalents d'eau s'accroît. Le phénomène est représenté par une courbe hyperbolique. Pourtant la forme et la nature de cette courbe semblent offrir à l'égard des équivalents quelque relation théorique, mais elle n'est pas encore assez certaine pour l'énoncer ici.

On a tracé ces courbes pour des éthers différents formés par 3 alcools et par 5 acides distincts; les dix courbes obtenues sont semblables et extrêmement voisines les unes des autres. Les résultats énoncés plus haut trouvent dans cette observation une confirmation digne de remarque.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les poids atomiques du chrome, de l'arsenic et de l'antimoine,
par M. F. KESSLER (1).

Dans un précédent travail, publié dans les *Annales de Poggendorff* (t. xcvi, p. 204), l'auteur s'est occupé de la détermination des poids atomiques du chrome, de l'arsenic et de l'antimoine. Il revient aujourd'hui sur les résultats qu'il a obtenus, pour les discuter et les contrôler par de nouvelles expériences.

En général, il a opéré de la manière suivante : Il a mélangé des quantités pesées des substances qui devaient réagir, et après la réaction il a dosé l'excès de l'une ou de l'autre au moyen de deux liqueurs titrées de chromate de potasse et de protochlorure de fer. On voit qu'il a combiné la méthode des pesées et la méthode volumétrique.

Chrome. En faisant agir le bichromate de potasse sur l'acide arsénieux, et en comparant cette action avec celle du chlorate de potasse sur le même corps, on arrive pour l'équivalent du chrome au chiffre 26,15, assez éloigné de celui qui est généralement adopté, et très-voisin au contraire de celui trouvé par l'auteur dans ses premières expériences, dans lesquelles il avait employé le protochlorure de fer au lieu de l'acide arsénieux.

Arsenic. Le poids atomique de l'arsenic, déterminé en fonction de celui du bichromate de potasse au moyen de la réaction de ce sel sur l'acide arsénieux, est de 75,15. L'auteur a reconnu que l'oxydation de l'acide arsénieux en solution alcaline par l'air atmosphérique est trop faible pour influencer sur les nombres trouvés lorsqu'on opère rapidement et avec précaution. Il a remarqué une particularité assez singulière, c'est que cette oxydation par l'air est de beaucoup accélérée lorsqu'elle est accompagnée de l'oxydation par l'acide chromique. Plus la solution est étendue, et plus par conséquent l'oxydation est lente, plus la part qui revient à l'action de l'air est considérable.

Antimoine. Plusieurs séries d'expériences ont été faites, soit en oxydant le métal par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique et en achevant la réaction à l'aide du bichromate de potasse, soit en traitant de même l'acide antimonieux purifié par sublimation dans un courant d'acide carbonique, soit en dosant le chlore du protochlorure d'antimoine, soit encore en dissolvant le métal dans l'acide chlorhydrique

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxiii, p. 134. 1861. N° 5.

et le chlorate de potasse, ajoutant un excès de protochlorure d'étain, qui réduit tout le perchlorure d'antimoine à l'état de protochlorure, et transformant le protochlorure d'étain en excès en bichlorure par une solution chlorhydrique de bichlorure de mercure qui est sans action sur le protochlorure d'antimoine, filtrant pour séparer le protochlorure de mercure précipité, et ramenant enfin le protochlorure d'antimoine à l'état de perchlorure par une quantité pesée de chlorate de potasse et une solution titrée de bichromate.

Les moyennes des diverses séries d'expériences varient de 122,16 à 122,37; cependant l'auteur conserve encore quelques doutes sur le véritable poids atomique de l'antimoine, à cause de la grande difficulté qu'on trouve à arriver à des résultats constants avec les composés de ce métal, difficulté déjà signalée par Berzelius.

Sur les combinaisons des acides entre eux,
par M. SCHUETZENBERGER (1).

Acides sulfurique et hypochloreux anhydres. La combinaison de ces deux acides s'obtient facilement en faisant passer un courant d'acide hypochloreux sur de l'acide sulfurique anhydre. Il convient de ne pas opérer sur plus de 5 à 6 grammes d'acide sulfurique et de faire arriver un excès d'acide hypochloreux. L'anhydride se liquéfie en s'échauffant et prend une teinte rouge foncé. Le produit se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles rouges semblables à de l'acide chromique. Ce composé fond à 55°, il régénère immédiatement au contact de l'eau les acides qui l'ont formé. Il détone par la chaleur. Les matières organiques telles que le sucre, l'alcool, le réduisent avec incandescence. L'iode l'attaque énergiquement et fournit du chlore et de l'acide iodique.

Son analyse conduit à la formule $4(\text{SO}^3) \text{ClO}$. On a fait cette analyse en dissolvant ce composé dans la potasse.

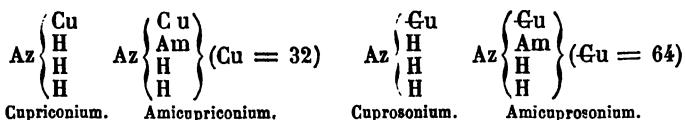
La réaction de l'acide sulfureux liquide sur l'acide hypochloreux donne lieu à un dégagement de chlore et fournit aussi un composé rouge contenant de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide hypochloreux.

Acides acétique et arsénieux anhydres. L'acide acétique anhydre est sans action à froid sur l'acide arsénieux; sous l'influence de l'ébullition ils se combinent équivalent à équivalent sans réaction apparente pour donner un liquide sirupeux qui se change en une masse vitreuse atti-

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 538. Septembre 1861.

Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels de cuivre et de cobalt, par M. Hugo SCHIFF (1).

Les combinaisons que l'ammoniaque forme avec les sels de cuivre peuvent être dérivées de 4 ammoniums (Am = AzH⁴).



Des recherches récentes ont fait connaître les sels suivants des deux premières de ces bases :

Le silicate	(AzH ³ Cu) ² Si ² O ⁵ — (Si = 28)
Le tungstate	(AzH ³ Cu) ² W ³ O ⁴ + H ² O
L'antimoniate	(AzH ³ Cu) ⁴ Sb ² O ⁷ + 4H ² O
Le pyrophosphate	(AzH ³ Cu) ⁴ P ² O ⁷ + H ² O
Le phosphate	(AzH ³ Cu) ² CuP ⁴ O ⁴
L'arséniate	(AzH ³ Cu)HAsO ⁴ + H ² O
L'acétate	C ² H ³ (AzH ³ Cu)O ³ + H ² O
Le tartrate	C ⁴ H ⁴ (AzH ³ Cu) ² O ⁶
— —	C ⁴ H ⁴ (AzH ² AmCu) ² O ⁶
Le succinate	C ⁴ H ⁴ (AzH ² AmCu) ² O ⁴ .

On obtient ces sels par la solution des sels cuivriques dans l'ammoniaque, ou par la double décomposition du sulfate d'amicupriconium avec les sels de baryte.

L'éthylamine semble donner des ammoniums correspondants.

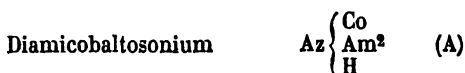
Les sels de peroxyde de cobalt renfermant le radical triatomique Co^m = 59 donnent aussi des ammoniums triatomiques.

On a obtenu les suivants :

Cobalticonium	Az ³ $\begin{Bmatrix} \text{Co} \\ \text{H}^9 \end{Bmatrix}$ (C)
Amicobalticonium (fuscobaltiaque)	Az ³ $\begin{Bmatrix} \text{Co} \\ \text{Am} \\ \text{H}^8 \end{Bmatrix}$ (D)
Diamicobalticonium (roséo et purpuréo-cobaltiaque)	Az ³ $\begin{Bmatrix} \text{Co} \\ \text{Am}^2 \\ \text{H}^7 \end{Bmatrix}$ (E)
Azodiamicobalticonium (xanthocobaltiaque)	Az ³ $\begin{Bmatrix} \text{Co} \\ \text{Am}^2 \\ \text{H}^6(\text{AzO}) \end{Bmatrix}$ (F)
Triamicobalticonium (lutéocolbatiaque)	Az ³ $\begin{Bmatrix} \text{Co} \\ \text{Am}^3 \\ \text{H}^6 \end{Bmatrix}$ (G)

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 410. Septembre 1861.

Le sels du protoxyde de cobalt renfermant $\text{Co}' = 29,5$ donnent la base monoatomique



qui, sous l'action de l'ammoniaque et de l'oxygène, forme d'abord la base diatomique intermédiaire,



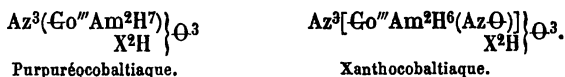
Ces sels (B) en s'oxydant se dédoublent en ammoniaque et en base D, qui, quoique triatomique, partage encore les propriétés bibasiques de B.

La base D par l'ammoniaque est changée en base E qui forme déjà deux séries de sels,



tandis que par l'addition d'un équivalent d'ammoniaque on obtient une base G qui ne forme plus que des sels tribasiques.

Les sels de F s'obtiennent par l'action de l'acide nitreux sur E. Ils correspondent aux sels bibasiques de E.



Les sels F fournissent facilement les sels E. Cette métamorphose s'accompagne d'un dégagement de vapeurs nitreuses.

Sur les produits qui résultent de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre, par M. E. PELIGOT (1).

Les expériences antérieures de M. Schönbein et de M. Peligot avaient montré qu'il se produisait de l'acide azoteux par l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre. M. Peligot a continué à s'occuper de ces curieux phénomènes d'oxydation.

Le procédé qui réussit le mieux pour obtenir en grande quantité la dissolution ammoniacale de cuivre consiste à introduire dans de grands flacons de 12 à 15 litres 15 à 20 grammes de cuivre et 60 à 80 centi-

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 209. Août 1861.

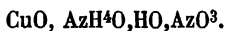
mètres cubes d'ammoniaque concentrée. Bientôt le flacon s'échauffe et se remplit d'épaisses fumées d'azotite d'ammoniaque.

Quand la réaction paraît terminée, on change, à l'aide d'un soufflet, l'atmosphère du flacon, qui n'est plus que de l'azote, et on agite.

Indépendamment de la dissolution bleue qu'on obtient, il reste un produit insoluble d'une couleur non uniforme, verte, brune ou jaune; c'est un mélange de cuivre et de ses deux oxydes.

Si l'on remplace l'ammoniaque pure par de l'ammoniaque préalablement saturée de sel ammoniac, la réaction est singulièrement activée et la dissolution du métal est complète si la quantité d'air est suffisante.

La liqueur bleue contient un sel cristallisé. Pour obtenir celui-ci en grande quantité on évapore à sec au bain-marie la solution bleue. Le résidu est pulvérisé et soumis à l'action de l'alcool ammoniacal bouillant. La liqueur filtrée laisse, par le refroidissement, déposer ce sel sous forme de prismes aiguillés d'une belle couleur bleu violacé. Sa formule est la suivante :



Ce sel, maintenu pendant plusieurs jours à 100°, prend une couleur verte en perdant peu à peu l'eau et l'ammoniaque qu'il renferme et en se changeant en azotite de cuivre anhydre. Il se décompose avec déflagration par le choc ou par la chaleur; ce qui rend son analyse très-difficile. Le seul procédé qui ait réussi est sa calcination avec du quartz étonné et pulvérisé. Il laisse ainsi 35,2 0/0 d'oxyde de cuivre, c'est-à-dire la quantité exacte qu'exige la formule précédente.

Ce sel se dissout dans une petite quantité d'eau en produisant beaucoup de froid; une partie de l'ammoniaque devient libre et se dégage par l'évaporation spontanée, et on obtient ainsi de l'azotite d'ammoniaque et un sel vert cristallisé dont la formule est $3(\text{CuO})\text{AzH}^4\text{O, AzO}^3$.

La production régulière de ce sel, que fournit également la dissolution obtenue directement par l'ammoniaque, l'air et le cuivre, est assez difficile, car il est lui-même décomposable par l'eau employée en plus grande quantité.

L'eau agit en effet d'une manière remarquable sur ces différents produits. Quand on en verse une assez grande quantité, soit dans la dissolution bleue primitive, soit dans les deux sels précédents, on obtient un précipité d'un beau bleu turquoise qui est l'hydrate de cuivre CuO, HO .

Cet oxyde paraît être le même que celui qui se forme quand on traite un sel de cuivre soluble par la potasse; mais il est beaucoup

moins altérable que lui, car on peut le chauffer à 100° sans le détruire et l'amener à l'état d'oxyde noir. Il retient des traces d'ammoniaque qu'on n'a pu en séparer par des lavages réitérés.

Cet hydrate est un précipité cristallin très-divisé dont la belle coloration sera sans doute mise à profit dans l'industrie.

Il ne se produit pas seulement dans les circonstances précédentes; on l'obtient aussi en traitant par un alcali un sel de cuivre dissous dans beaucoup d'eau et préalablement additionné d'un léger excès d'ammoniaque ou en versant de la potasse dans un sel de cuivre mélangé avec un sel ammoniacal, ou enfin en ajoutant beaucoup d'eau à une dissolution faiblement ammoniacale d'azotate de cuivre.

L'ammoniaque liquide concentrée dissout 7 à 8 % de cet hydrate. Cette liqueur est assurément le meilleur dissolvant de la cellulose. Elle présente cet avantage que la cellulose dissoute peut être précipitée sans altération par l'addition d'un acide, tandis qu'en opérant dans les mêmes circonstances avec la liqueur résultant de l'action de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre, l'acide azoteux qui devient libre agit plus ou moins énergiquement sur la substance organique que renferme la dissolution.

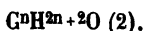
C'est d'ailleurs à cet oxyde de cuivre que la dissolution obtenue par l'action de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre doit la propriété de dissoudre la cellulose.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur les radicaux des alcools aromatiques (benzoïque, cuminique, anisique)

par MM. S. CANNIZZARO et A. ROSSI (1).

L'action des métaux alcalins sur les éthers chlorhydriques des alcools benzoïque et cuminique est entièrement analogue à celle que les mêmes métaux exercent sur les éthers chlorhydriques des alcools de la forme



On obtient en effet les radicaux de ces alcools.

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 541. Septembre 1861.

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

Radical de l'alcool benzoïque. Benzéthyle ou benzyle. Si l'on fait agir le sodium en excès sur l'éther benzochlorhydrique à 100°, le métal prend une teinte bleu-violet, tandis que le liquide se colore en jaune et devient pâteux.

En agitant le mélange avec de l'éther anhydre, toute la matière organique se dissout; le sodium recouvert du composé bleu reste pour résidu.

En soumettant à l'évaporation la solution étherée, on obtient une matière huileuse, jaunâtre, qui cristallise au bout de quelque temps en lames et en aiguilles. C'est le radical de l'alcool benzoïque impur. Il ne reste plus qu'à le presser dans des doubles de papier buvard pour en séparer une huile et à le faire cristalliser dans l'alcool concentré.

Le benzéthyle (C⁷H⁷)² est un corps blanc, bien cristallisé, fondant entre 51°,5 et 52°,5, bouillant vers 284° sans s'altérer.

Insoluble dans l'eau pure, il se dissout assez bien dans l'alcool froid, mieux dans l'alcool bouillant, et parfaitement dans l'éther et le sulfure de carbone. L'alcool le laisse déposer en aiguilles, et il se sépare d'un mélange d'alcool et d'éther sous forme de lames ou de prismes accolés et cannelés comme le nitre.

Radical de l'alcool cuminique. Cuminéthyle ou cuminyne (C¹⁰H¹³)². L'action du sodium sur l'éther cuminochlorhydrique s'accomplit avec dégagement de chaleur. Le métal se couvre d'un composé bleu violacé, la matière organique prend une teinte jaunâtre et se prend en cristaux par le refroidissement. On dissout ces cristaux dans l'éther, on soumet la solution à l'évaporation et l'on obtient pour résidu le cuminéthyle cristallisé, souillé par une petite quantité d'une huile jaune dont on le débarrasse par une compression entre des papiers et des cristallisations dans l'alcool.

C'est un corps blanc, formant des lames nacrées, larges et minces, présentant une solubilité analogue à celle du corps précédent dans les divers liquides. Il bout sans décomposition au-dessus de 360°.

Radical de l'alcool anisique. L'éther anisochlorhydrique se comporte au contact du sodium comme les précédents. La réaction s'achève à froid. En agitant avec de l'éther le produit de la réaction on obtient après évaporation un corps blanc, cristallisé, que les auteurs ont obtenu en trop petite quantité pour pouvoir l'analyser et qui doit être le radical oxygéné de l'alcool anisique.

M. Quintino Sella a reconnu que le benzéthyle et le cuminéthyle cristallisent sous des formes appartenant au système monoclinométrique.

Sur un nouveau mode de formation de l'éthylène et de quelques-uns de ses congénères, par M. A. BOUTLEROW (1).

Lorsqu'on chauffe dans des tubes scellés l'iodure de méthylène avec du cuivre et de l'eau, il se forme de l'iodure cuivreux et il se dégage un mélange gazeux qui renferme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène protocarboné et un mélange de carbures



Le gaz, débarrassé d'acide carbonique par la potasse, a été traité par le brome 85 % du gaz disparu, et il s'est formé un liquide oléagineux qui a été soumis à la distillation. La plus grande partie a passé de 131 à 132°, et le point d'ébullition s'est élevé finalement à 180° et au delà. Le premier produit est du bromure d'éthylène et le reste est un mélange de bromure d'éthylène avec des bromures plus compliqués de la formule $C^nH^{2n}Br^2$.

Il ne se forme donc pas de méthylène dans ces circonstances. La molécule C^2H^2 , dès qu'elle est mise en liberté, se double et se complique encore davantage pour produire l'éthylène et les hydrocarbures plus élevés, et il est douteux que le méthylène puisse exister à l'état de liberté.

Faits pour servir à l'histoire de la benzine et de l'acide phénique; par M. Alf. RICHE (2).

La benzine traitée par le chlore, soit à chaud soit à froid, ne fournit pas le chlorure C^6H^5Cl , mais un mélange de plusieurs chlorures dont on ne peut séparer que le composé $C^6H^6Cl^6$. Elle se distingue donc en ce point de son homologue le toluène C^7H^8 .

L'action de la chaux sur l'acide monochlorobenzoïque ne le fournit pas davantage; elle donne de la benzine.

Le corps C^6H^5Cl , décrit sous le nom de *chlorure de phényle*, s'obtient facilement par la réaction d'une partie de perchlorure de phosphore sur 2 parties d'acide phénique. Il se comporte comme de la benzine monochlorée.

En effet, il régénère de la benzine quand on le traite par du sodium et, d'autre part, il ne reproduit pas l'acide phénique par l'intermédiaire de l'acétate d'argent ou de la solution alcoolique d'acétate de potasse.

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 247. Août 1861.

(2) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 586. Septembre 1861.

Cette benzine monochlorée s'attaque par l'acide nitrique fumant et fournit un corps cristallisable en longues aiguilles dont la formule est



Ce corps fond à 78°; il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther en proportions considérables.

Il reste inaltéré au contact des acides, mais il brunit en présence des alcalis.

Les agents réducteurs l'attaquent avec facilité et fournissent de la chloraniline, qu'on n'avait préparé jusqu'à ce jour qu'au moyen de l'indigo.

L'action du bromure de phosphore sur l'acide phénique est, comme l'on devait s'y attendre, analogue à celle du chlorure; on obtient un produit qui n'est cependant pas du bromure de phényle ou de la benzine monobromée pure, car son point d'ébullition s'élève de 158 à 166° sans se fixer à un degré invariable, et l'analyse donne un peu plus de carbone que la théorie ne l'exige.

Cette matière fournit de la benzine en réagissant sur le sodium, et un composé cristallisé par l'action de l'acide nitrique; elle n'est pas attaquant par l'acétate d'argent ou de potasse.

Cette substance paraît identique avec celle que M. Couper a obtenue en faisant réagir le brome sur la benzine (1).

L'acide monobromobenzoïque, chauffé avec de la chaux, fournit de la benzine.

Il résulte de ces faits que l'acide phénique peut fournir la benzine, la chloronitrobenzine, la chloraniline et les composés bromés correspondants.

Note sur le camphre de menthe, par M. OPPENHEIM (2).

Ces recherches ont été faites sur le camphre de menthe du Japon, qui se présente sous forme de petits cristaux mélangés quelquefois avec du sulfate de magnésie, auquel il ressemble beaucoup. Purifié, il fond à 36° et entre en ébullition à 210°. Il dévie le plan de polarisation à droite: $[\alpha] = 59,6$. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et dans les acides concentrés. L'eau et les alcalis le séparent de ces solutions acides; mais en chauffant ces dernières dans des tubes scellés on a obtenu des combinaisons. L'acide acétique cristal

(1) Couper, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LII, p. 309. 1856.

(2) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 879. Août 1861.

lisable et l'acide acétique anhydre se combinent avec le camphre à 150° et donnent un liquide épais bouillant de 222 à 224° et déviant le plan de polarisation à droite. Ses analyses conduisent à la formule



La lessive alcoolique régénère le camphre de menthe.

L'éther butyrique se fait de même; il bout de 230 à 240°.

L'éther chlorhydrique se forme à 100°; il se décompose à l'ébullition.

Sa formule est $C^{10}H^{19}Cl$. C'est la même substance que M. Walter a obtenue par l'action du perchlorure de phosphore.

Le sodium réagit vivement sur ce camphre et donne une substance vitreuse soluble dans l'alcool et décomposable par l'eau.

Le camphre de menthe est donc un alcool monoatomique de la série de l'alcool acrylique. L'acide campholique paraît correspondre à cet alcool.

L'auteur propose pour ce corps le nom de menthol et pour ses éthers les noms d'acétate, de butyrate, de chlorure de menthyle. Il existe entre cet alcool et le menthène $C^{10}H^{18}$ les mêmes relations qu'entre l'alcool ordinaire et l'éthylène.

Le brome donne avec le menthène plusieurs produits de substitution peu stables. Le corps $C^{10}H^{17}Br$ ne fournit pas avec l'oxyde d'argent et la lessive alcoolique de potasse, du bornéol, mais un hydrocarbure dont la composition est $C^{10}H^{16}$.

Remarques sur la décomposition spontanée du coton-poudre sous l'influence de la lumière diffuse, par M. M. BONNET (1).

Le coton-poudre se décompose à la lumière.

La décomposition est annoncée par l'apparition de vapeurs rutilantes.

Le résidu fixe de la décomposition est une masse solide tantôt bulleuse, tantôt dure, compacte et élastique. Il est jaune ou brun foncé.

Il se forme de l'acide oxalique dont on aperçoit manifestement les cristaux sur les parois du flacon, de l'acide carbonique, de l'acide formique et probablement du cyanogène.

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 405. Septembre 1861.

Sur une combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène,

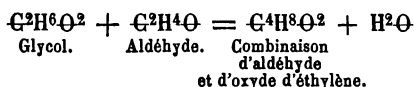
par M. Ad. WURTZ (1).

L'oxyde d'éthylène se combinant directement au glycol pour former des alcools polyéthyléniques, l'auteur a voulu s'assurer si l'aldéhyde, qui est isomérique avec l'oxyde d'éthylène et qui s'unit aux acides comme lui, se combinerait de même au glycol. Il pensait ainsi obtenir des composés isomériques avec les alcools polyéthyléniques. Cette prévision ne s'est pas réalisée; car l'aldéhyde déshydrate le glycol et s'unit à l'oxyde d'éthylène ainsi produit.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant huit jours de l'aldéhyde avec un excès de glycol, le premier corps disparaît sans que le mélange brunisse. En soumettant le produit à la distillation fractionnée, on recueille avant 100° un liquide volatil; il passe ensuite de l'eau et du glycol.

Le premier liquide est incolore, d'une odeur agréable, un peu pénétrante et qui rappelle celle de l'aldéhyde. Sa densité à 0° égale à 1,0002. Il bout à 82°,5. Son analyse et sa densité de vapeur conduisent à la formule $C^4H^8O^2$. Densité de vapeur trouvée 3,193; densité théorique 3,047.

Ce corps est donc de l'oxyde d'éthylène ou de l'aldéhyde deux fois condensé formé en vertu de la réaction suivante :



Si l'aldéhyde est l'oxyde d'éthylidène, la combinaison dont il s'agit constitue un oxyde mixte d'éthylène-éthylidène.

Elle est soluble dans une fois et demie son volume d'eau; mais le chlorure de calcium et la potasse la séparent de cette solution. L'acide nitrique l'attaque vivement en formant, entre autres produits, de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. Elle est inaltérable par la potasse caustique. Elle réduit à 100°, mais incomplètement, la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

Lorsqu'on la chauffe avec de l'acide acétique à 140° on régénère du glycol diacétique, et il se forme en même temps un liquide beaucoup plus volatil dont la saveur très-âcre rappelle celle de l'acraldéhyde de M. Bauer. L'oxyde d'éthylène et l'aldéhyde ne se combinent pas à 100°. L'aldéhyde se résinifie dans ces circonstances comme sous l'influence de la potasse.

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 378. Août 1861.

Note sur la transformation de l'acide propionique en acide lactique,
par MM. C. FRIEDEL et M. V. MACHUCA (1).

L'acide propionique obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le cyanure d'éthyle a été enfermé dans des tubes scellés avec 2 atomes de brome par molécule d'acide, et soumis pendant quelques heures à une température de 120 à 140°.

Au bout de ce temps l'acide propionique s'était transformé en un liquide limpide passant presque entièrement à la distillation entre 190 et 240°, qui est l'acide bromopropionique $C^3H^5BrO^2$.

Cet acide réagit facilement sur l'oxyde d'argent en présence de l'eau. Après avoir fait passer à travers la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré on a une solution fortement acide qui, neutralisée par l'oxyde de zinc, donne un sel qui possède la composition et les propriétés du lactate de zinc $C^3H^5ZnO^2$. Il en est de même des sels de cuivre et de chaux fournis par cet acide. On peut tirer de ces faits cette conséquence que l'acide oxybutyrique obtenu antérieurement par les auteurs est l'homologue de l'acide lactique obtenu par fermentation.

Lorsqu'on fait agir 2 atomes de brome sur l'acide monobromobutyrique à 140 ou 150°, on voit peu à peu le brome disparaître. Le liquide limpide, légèrement coloré, qu'on obtient se détruit à la distillation. Traité par l'oxyde d'argent il donne, outre l'acide oxybutyrique, une certaine quantité d'un acide nouveau, l'acide dioxybutyrique, dont les auteurs s'occupent en ce moment.

Note sur la formation de l'acide paratartrique par la mannite et l'acide azotique et sur la dérivation des acides tartrique et paratartrique, par M. H. CABLET (2).

La mannite, isomère de la dulcine et inactive comme elle, donne, quand on la traite par l'acide azotique, une quantité de crème de tartre beaucoup moindre, mais cependant suffisante pour qu'on ait pu constater qu'elle est formée par l'acide paratartrique identique avec l'acide naturel et avec celui qu'on obtient par la dulcine. Il se dédouble facilement en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche. L'auteur a obtenu dans cette opération quelques centigrammes d'un acide peu soluble dans l'eau qu'il croit être de l'acide mucique.

Il ne partage pas l'opinion de M. Heintz, qui admet que l'acide tar-

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 408. Septembre 1861.

(2) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 343. Août 1861.

trique obtenu par l'action de l'acide azotique sur le sucre de lait se forme aux dépens de l'acide mucique plutôt que de l'acide saccharique. Il rejette cette opinion par les raisons suivantes :

De l'acide mucique provenant du sucre de lait a été traité convenablement par l'acide azotique. La crème de tartre qu'on en a retiré est formé entièrement par de l'acide paratartrique et non pas par de l'acide tartrique droit. Or l'acide tartrique extrait du sucre de lait par le procédé de M. Liebig est de l'acide tartrique droit qui ne peut pas, par conséquent, provenir de l'acide mucique. Il contient ordinairement un peu d'acide paratartrique provenant d'une partie de l'acide mucique attaqué pendant la première phase de l'opération.

L'acide azotique étendu n'agit pas sur l'acide tartrique droit comme l'acide chlorhydrique (1), qui le convertit comme on sait en acide paratartrique; au bout de cinq semaines il ne s'était pas produit la plus petite trace d'acide paratartrique.

L'acide saccharique possède un pouvoir rotatoire moléculaire à droite.

Sur l'acide résino-gaïacique et sur la pyrogaiacine,
par M. H. HLASIWETZ (2).

L'auteur a fait antérieurement (3) une communication sur un nouveau principe cristallin qu'il a trouvé dans la résine de gaïac. Il lui donne le nom d'*acide résino-gaïacique*, pour le distinguer de l'acide gaïacique de M. Thierry. Au lieu du procédé de préparation indiqué d'abord on peut employer avec un égal avantage la méthode suivante : On fait bouillir la résine de gaïac avec du lait de chaux et l'on épuise le résidu insoluble, après l'avoir séché, au moyen de l'alcool chaud. La solution alcoolique est évaporée à siccité et le résidu traité avec de la lessive de soude caustique d'une densité de 1,3. On purifie le sel de soude ainsi préparé par une nouvelle cristallisation et on le décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide résino-gaïacique est obtenu pur avec le plus d'avantage lorsqu'on le fait cristalliser d'une solution dans l'acide acétique concentré et qu'on le lave finalement avec de l'acide acétique étendu, puis avec de l'eau. L'acide se présente, lorsqu'il est pur, sous forme de cristaux incolores, inodores, inaltérables à l'air et fondant

(1) Suivant M. Dessaignes.

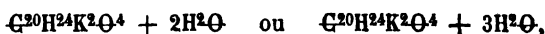
(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 266. Septembre 1861.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLII, p. 183.

entre 75° et 80°. Sa dissolution dans l'alcool ne doit pas bleuir par le sesquichlorure de fer alcoolique, mais se colorer en vert d'herbe; avec de l'eau de chlore elle ne doit ni bleuir ni verdier; enfin étendue d'eau elle ne doit pas être colorée en bleu par une addition de quelques gouttes d'acide azotique monohydraté. L'analyse de l'acide résino-gaïacique a conduit à la formule $C^{20}H^{26}O^4$.

Cet acide se combine avec les bases en deux proportions, en produisant des sels neutres et des sels acides. Il n'y a que les sels alcalins qui soient cristallins; les sels alcalino-terreux et métalliques forment des précipités amorphes. Les sels neutres ne sont stables qu'en présence d'un excès d'alcali; ils se décomposent lorsqu'on fait bouillir leurs dissolutions et fournissent des sels acides.

Le sel neutre de potasse se dépose aussitôt qu'on mélange les dissolutions alcooliques de potasse et d'acide résino-gaïacique. D'après l'auteur, la composition de ce sel cristallin séché à 100° est exprimée par la formule



suivant le mode de préparation. Il perd son eau de cristallisation à 140°.

Le sel acide de potasse se forme lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution du sel neutre dans de l'alcool dilué, ou bien lorsqu'on mélange une dissolution de l'acide dans de l'alcool faible avec du carbonate de potasse, en chauffant ensuite et en ajoutant de l'alcool faible jusqu'à disparition du précipité qui s'est formé d'abord.

Séché à 100°, il renferme $C^{20}H^{25}KO^4 + H^2O$. Il perd son eau de cristallisation à 120°.

Le sel neutre de soude $C^{20}H^{24}Na^2O^4 + 2H^2O$ (à 100°) est obtenu par le même procédé que le sel potassique. Lorsqu'on fait cristalliser ce sel d'une solution dans l'alcool étendu, la présence d'un petit excès de soude est indispensable pour empêcher sa décomposition. Il perd son eau de cristallisation à 120°.

Le sel acide de soude $C^{20}H^{25}NaO^4 + H^2O$ (à 100) se forme comme le sel analogue de potasse par la décomposition du sel neutre. Il perd son eau de cristallisation à 120°.

Le sel neutre de baryte $C^{20}H^{24}Ba^2O^4$ (séché à 160°) est obtenu en décomposant le sel neutre de potasse avec le chlorure de barium.

Le sel d'argent devient gris à la lumière; il est réduit lorsqu'on le chauffe.

L'acide résino-gaïacique ne se dissout que très-difficilement dans l'ammoniaque.

Acide résino-gaïacique bromé. On fait tomber du brome goutte à goutte dans une solution d'acide résino-gaïacique dans le sulfure de carbone jusqu'à ce que la liqueur se colore en brun. On évapore alors au bain-marie jusqu'à siccité et on reprend le résidu cristallin avec de l'alcool bouillant, après l'avoir lavé à l'alcool froid. Les petites aiguilles incolores et brillantes qu'on obtient de la sorte présentent, séchées à 100°, la composition $C^{20}H^{22}Br^4O^4$.

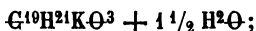
Le chlore agit d'une manière analogue au brome, mais il est plus difficile d'obtenir un produit pur.

Les acides sulfurique et azotique, en agissant sur l'acide résino-gaïacique, produisent des résines.

Les alcalis en dissolutions aqueuses n'agissent pas sensiblement, même à une température élevée.

Le perchlorure de phosphore donne un produit amorphe semblable au caoutchouc et très-difficile à purifier.

Pyrogaïacine. L'acide résino-gaïacique soumis à la distillation sèche passe en grande partie inaltéré lorsqu'on opère rapidement; mais si l'on conduit lentement la distillation on obtient une masse huileuse qui dépose à froid des cristaux de pyrogaïacine. L'huile dont ces cristaux sont imprégnés est formée de gaïacol brut. La pyrogaïacine donne des combinaisons cristallines avec les alcalis, et l'auteur a tiré parti de cette propriété pour vérifier et confirmer la formule $C^{19}H^{22}O^3$ proposée antérieurement pour la pyrogaïacine. Elle se dissout dans la potasse bouillante et donne des cristaux incolores d'un éclat satiné. Séchés sur de l'acide sulfurique ces cristaux présentent la composition



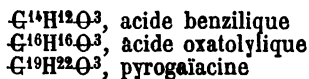
ils perdent leur eau de cristallisation à 100°. De même qu'avec la potasse, on obtient aussi une combinaison de pyrogaïacine avec la soude; elle renferme $C^{19}H^{21}NaO^3$ (à 100°). Les combinaisons alcalines de la pyrogaïacine donnent des précipités avec l'azotate d'argent; ces précipités noircissent rapidement.

L'acide sulfurique dissout la pyrogaïacine en se colorant en jaune. Si l'on chauffe cette solution sa couleur passe par le rouge, le vert, le violet, et prend enfin une nuance bleu foncé; en ajoutant de l'eau on obtient un précipité bleu foncé et une liqueur incolore. Si l'on ajoute de l'alcool au lieu d'eau il se produit un précipité semblable, mais il reste aussi une partie en dissolution dans le liquide. La réaction

bleue se produit aussi à froid par une addition d'une petite quantité de peroxyde de manganèse à l'acide sulfurique.

Une solution alcoolique de pyrogaïacine est colorée en rouge sale lorsqu'on la chauffe avec de l'eau de chlore; elle se colore en vert avec le sesquichlorure de fer.

L'auteur fait remarquer en terminant qu'on pourrait peut-être ranger la pyrogaïacine dans une même série avec les acides benzilique et oxatolylique :



Poursuivant ses recherches, il s'occupe actuellement d'isoler le principe qui occasionne la coloration bleu intense que la teinture de résine de gaïac donne avec les réactifs faiblement oxydants et d'examiner la constitution de l'acide gaïacique.

Note sur un nouvel acide dérivant du sucre de lait,
par M. H. HLASIWETZ (1).

On peut remplacer par le brome une partie de l'hydrogène du sucre de lait; en traitant le produit par l'oxyde d'argent, l'auteur a réussi à préparer un nouvel acide. Voici comment il opère :

On chauffe dans des tubes scellés, à la chaleur du bain-marie et avec une quantité d'eau suffisante, 1 équivalent de sucre de lait avec 4 équivalents de brome. Lorsque le brome a disparu, on ouvre avec précaution, et après avoir chauffé le liquide pour le décolorer complètement, on introduit de l'oxyde d'argent récemment précipité. Le sel d'argent formé qui se trouve dans la dissolution est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi un nouvel acide qu'on purifie en le saturant par l'ammoniaque, et en décomposant ensuite le sel ammoniac, qu'il est facile d'obtenir pur et en beaux cristaux incolores. Le nouvel acide est capable de cristalliser; de même qu'avec l'ammoniaque, il forme aussi des sels cristallins avec le calcium et le cadmium. Il est différent des acides que M. Bodeker a fait dériver du sucre de lait, et se rapproche par ses propriétés de l'acide saccharique; il est polyatomique comme lui.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIII, p. 475. Mars 1861. Et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 281. Septembre 1861.

Alloxane,	$Az^2C^4O^4H^2$
Alloxantine,	$Az^2C^4O^4H^2 + Az^2C^4O^4H^4$
Acide dialurique,	$Az^2C^4O^4H^4$
Ac. parabanique,	$Az^2C^3O^3H^2$
Ac. leucoturique,	$Az^2C^3O^3H^2 + Az^2C^3O^3H^4$
Ac. allanturique,	$Az^2C^3O^3H^4$
Inconnu,	$(Az^2C^3O^3H^2) ?$
Ac. alliturique,	$Az^2C^3O^3H^2 + Az^2C^3O^3H^4$
Hydantoïne,	$Az^2C^3O^3H^4$

L'acide hydrurilique a été obtenu, comme on sait, par M. Schlieper en traitant l'acide urique par l'acide azotique étendu et en évaporant. Le même acide prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide dialurique à 150° dans de la glycérine. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme une poudre cristalline qui est de l'hydrurilate d'ammoniaque. L'acide qu'on en extrait présente une composition qui répond à la formule $Az^2C^6O^6H^5$ et possède toutes les propriétés signalées par M. Schlieper, en particulier celle de donner une coloration vert intense avec le perchlore de fer.

Sur la créatinine, par M. C. NEUBAUER (1).

Sur la quantité de créatinine contenue dans l'urine normale. — L'auteur a commencé par faire quelques essais préalables sur le dosage de la créatinine. La substance employée a été extraite de l'urine en évaporant rapidement ce liquide au dixième environ, à feu nu, à une température voisine de celle de l'ébullition, précipitant par le chlorure de calcium et par un lait de chaux, laissant reposer pendant 24 heures, décantant et évaporant au bain de sable à une douce température, jusqu'à cristallisation du sel marin, et additionnant enfin les eaux-mères du 1/30° environ de leur volume d'une solution très-concentrée de chlorure de zinc parfaitement exempte d'acide chlorhydrique libre. La bouillie cristalline déposée au bout de 3 à 4 semaines, soigneusement lavée à l'eau froide, a été décomposée par l'hydrate d'oxyde de plomb suivant la méthode connue, et la créatine, qui se produit toujours pendant cette opération, a été séparée de la créatinine par digestion avec de l'alcool. 500 kilogrammes d'urine ont fourni 250 grammes de la combinaison de créatinine et de chlorure de zinc.

Pour purifier la créatinine brute, il faut employer de l'alcool très-concentré et éviter toute élévation de température pendant la diges-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLIX, p. 27. [Nouv. sér., T. XLIII.]
Juillet 1861.

tion ; sans cette précaution, une partie de la créatine entrerait en dissolution.

La créatinine peut être dosée avec une assez grande exactitude au moyen d'une solution alcoolique de chlorure de zinc de 1,195 de densité. 1 partie de la combinaison de chlorure de zinc et de créatinine ne se dissout que dans 9217 parties d'alcool à 98° et dans 5743 parties d'alcool à 87°.

Voici comment on opère pour faire ce dosage dans l'urine : 300 centimètres cubes d'urine sont additionnés de lait de chaux jusqu'à réaction alcaline, puis de chlorure de calcium aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Après 1 ou 2 heures, on filtre, on évapore rapidement au bain-marie presque à siccité la liqueur filtrée et les eaux de lavage, et on mélange le résidu encore chaud avec 30 ou 40 centimètres cubes d'alcool à 95°. On laisse digérer pendant 4 à 5 heures, à froid ; on filtre le liquide et on lave le résidu avec de petites quantités d'alcool. Si le volume de la solution dépasse notablement 50 centimètres cubes, on le réduit par évaporation à 40 ou 50 centimètres cubes, et après refroidissement on y ajoute 0^{cc},5 d'une solution alcaline de chlorure de zinc (densité 1,2) ; on agite fortement et on laisse reposer le mélange pendant 3 à 4 jours dans une cave. Au bout de ce temps, on recueille les cristaux sur un filtre taré, on lave avec une petite quantité d'alcool et on les pèse après les avoir séchés à 100°.

On a trouvé de la sorte qu'un homme sain, du poids de 54^k,5, éliminait en moyenne, par 24 heures, avec une quantité d'urine de 1,609 centimètres cubes, environ 1^{gr},166 de créatinine pure, c'est-à-dire 0^{gr},0214 par kilogramme.

Pour d'autres individus, on a obtenu des nombres analogues, quoiqu'un peu plus faibles.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux publiés par M. Schottin (1), qui n'a trouvé dans l'urine que des traces de créatinine ; peut-être cette différence tient-elle à la manière d'opérer de M. Schottin qui, par des évaporations répétées et par divers traitements faits à chaud, a pu transformer la créatinine en créatine.

L'auteur a étudié encore les combinaisons formées par la créatinine avec certains sels métalliques. Avec le *chlorure de cadmium* on obtient un composé $C^8H^7Az^3O^3 + CdCl$ cristallisé, plus soluble dans l'eau que la combinaison zincique. Dans certaines circonstances ce corps parait pouvoir cristalliser avec 2 molécules d'eau.

(1) Wagner, *Archiv der Heilkunde*, 1^{re} année, p. 417.

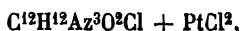
En ajoutant une quantité suffisante d'*azotate mercurique* parfaitement neutre à une solution concentrée de créatinine, on voit se former au bout d'un certain temps un précipité cristallin, dense, assez soluble dans l'eau à chaud, peu soluble à froid, se décomposant par une ébullition prolongée, et renfermant $C^8H^7Az^3O^2, AzO^5 + 2HgO$. Décomposée par l'hydrogène sulfuré, cette combinaison donne de beaux cristaux d'azotate de créatinine.

L'*azotate d'argent* se combine aussi avec la créatinine et forme avec elle de petites aiguilles groupées en mamelons et qui contiennent



L'action du *permanganate de potasse* sur la créatine fournit l'oxalate de *méthyluramine*. On sait que ce corps a été obtenu par M. Dessaignes en faisant bouillir la créatine et la créatinine avec de l'oxyde de mercure. On a obtenu dans la même réaction une quantité notable d'acide oxalique.

Lorsqu'on enferme dans un tube 4 grammes de créatinine pure en poudre fine, avec 5 à 6 centimètres cubes d'alcool absolu et un peu plus de 1 équivalent d'iodeure d'éthyle, et qu'on chauffe le mélange pendant plusieurs heures à 100°, on voit, après refroidissement, le contenu du tube se prendre en une bouillie cristalline. Après avoir fait cristalliser à plusieurs reprises ce produit dans l'alcool absolu, dans lequel il est très-soluble, de même que dans l'eau, on l'obtient sous forme de longues aiguilles brillantes. C'est l'iodeure $C^{12}H^{12}Az^3O^2I$ d'une base très-énergique, l'*éthylcréatinine*, qui peut être mise en liberté par l'action de l'oxyde d'argent sur la solution aqueuse de l'iodeure. Il faut éviter l'emploi d'un excès d'argent qui décomposerait la base. La liqueur filtrée possède une forte réaction alcaline, elle précipite le perchlore de fer et les sels d'alumine. La base n'a pas pu être obtenue cristallisée; sa saveur est fortement amère. En la saturant par l'acide chlorhydrique, on a obtenu un sel formant une masse brillante d'aiguilles feutrées très-solubles dans l'eau, et qui s'est combiné avec le chlorure de platine pour former un chloroplatinate



cristallisable en beaux prismes.

Faits pour servir à l'histoire de la créatinine, par M. M. LOEBE (1).

L'auteur a modifié le procédé indiqué par M. Liebig pour l'extraction de la créatinine de l'urine, de manière à perdre une proportion moins

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 170. 1861. Nos 3 et 4.

dre de ce corps. L'urine, traitée préalablement par l'eau de chaux et par le chlorure de calcium pour séparer les phosphates terreux, est évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool chaud. La liqueur, légèrement concentrée, abandonne par le refroidissement une abondante cristallisation d'urée; les eaux-mères sont traitées avec précaution par le chlorure de zinc, qui précipite bientôt la combinaison cristallisée de créatinine et de chlorure de zinc.

Lorsqu'on opère sur de l'urine de chien, il est nécessaire, avant de précipiter la créatinine au moyen du chlorure de zinc, de séparer l'acide cynurique par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, car le chlorure de zinc précipite immédiatement l'acide cynurique en une combinaison cristalline. Il faut ensuite neutraliser de nouveau la liqueur par l'eau de chaux.

La précipitation de la créatinine est plus complète par une solution alcoolique de chlorure de zinc que par une solution aqueuse du même sel. Il est bon toutefois de ne pas l'employer en trop grand excès.

100 parties d'eau dissolvent 3,604 parties de la combinaison de créatinine et de chlorure de zinc, à la température de l'ébullition, et 1,84 parties à 15°. 1 partie de la combinaison exige, pour se dissoudre, 520 parties environ d'alcool ordinaire; elle est presque insoluble dans l'alcool absolu, et tout à fait insoluble dans l'éther. On peut l'obtenir en belles aiguilles quadrangulaires groupées en étoiles en la dissolvant à chaud dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi faible que possible, et en laissant refroidir la dissolution.

Dans les expériences de l'auteur, le rapport de la quantité d'urée à celle de la créatinine a varié, pour l'urine d'homme, de 1 : 0,016 à 1 : 0,029; — pour l'urine de chien, ce rapport a été de 1 : 0,0067.

Deux hommes ont secrété en moyenne, en 24 heures, le premier 0,7315, et le second 0,7734 grammes de créatinine. Le maximum s'est élevé à 0,989 grammes.

Note sur le corps connu sous le nom de nitrile leucique et sur les acides amidés de la série glycolique, par M. E. ERLENMEYER (1).

MM. Limpricht et O. Hesse (2) ont fait voir que le corps appelé *nitrile leucique* ($C^6H^{11}AzO$), obtenu par M. Hesse en distillant la *pseudoleucine*, est identique avec une substance signalée par M. Bopp dans les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLX, p. 17. [Nouv. sér., t. XLIII.] Juillet 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 238.

eaux-mères de la préparation de la leucine au moyen des matières albuminoïdes.

Ce corps ne peut s'extraire de la tyrosine brute à l'aide de l'alcool, que lorsque cette tyrosine a été préparée par le procédé de M. Bopp. En suivant le mode de préparation indiqué par l'auteur (1) dans un travail publié en commun par lui et par M. Schöffler, on obtient de la tyrosine ne renfermant pas trace du corps en question. Ce dernier paraît se produire par les évaporations répétées de la liqueur riche en leucine, qui reste après la séparation de la plus grande partie de la tyrosine. Si l'on abandonne cette liqueur pendant plusieurs jours, et si on l'étend ensuite d'eau, on peut recueillir sur le filtre une masse feutrée de cristaux. La partie filtrée, évaporée et additionnée d'eau, fournit une nouvelle quantité de cristaux, et ainsi de suite un grand nombre de fois.

Une solution alcoolique de leucine pure, abandonnée à l'évaporation spontanée, a laissé déposer des cristaux aciculaires ayant tout à fait l'apparence du nitrile leucique.

M. Erlenmeyer fait observer que le nom proposé pour cette substance par M. Hesse n'est pas très-convenable. Elle serait tout au plus une imide de l'acide leucique (leucate mono-ammonique moins $2H^2O$); encore faudrait-il, avant d'admettre cette dénomination, démontrer qu'on peut obtenir ce corps au moyen du leucate d'ammoniaque. Il n'est pas prouvé non plus que la leucine soit de l'acide leucamique; les faits semblent au contraire s'opposer à cette hypothèse, car le glycolle n'est pas identique avec la glycolamide (acide glycolamique) que M. Desaignes a obtenue par l'action de la glycolide sur l'ammoniaque et par la distillation sèche du tartronate acide d'ammoniaque (2).

Sur la désulfuration de la leucine, par M. E. DE GORUP-BESANZ (3).

On sait que la leucine est ordinairement souillée par la présence d'une petite quantité de matière sulfurée qu'on ne peut pas lui enlever par des cristallisations répétées, ni même par le procédé proposé par M. Städeler pour la purification de la tyrosine, et qui consiste à employer successivement du sous-acétate de plomb et de l'hydrogène sulfuré.

(1) *Kritische Zeitschrift für Chemie*, etc. Erlangen, 1859, p. 326.

(2) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 44.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIVIII, p. 230. [Nouv. sér., t. XLII.] Mai 1861.

On réussit de la manière suivante à enlever à la leucine tout le soufre qui l'accompagne : on dissout la leucine dans une lessive moyennement étendue de potasse, on ajoute une solution d'oxyde de plomb dans la potasse, et on chauffe à l'ébullition. Au bout de quelques instants, il se dépose du sulfure de plomb. On filtre, on neutralise la liqueur par l'acide sulfurique; on évapore à sec, on reprend par l'alcool bouillant et on filtre à chaud. Par le refroidissement, il se dépose de la leucine en belles lamelles nacrées, quelquefois pure et quelquefois renfermant encore un peu de soufre, qu'on achève de lui enlever en la traitant, comme il vient d'être indiqué, une seconde et une troisième fois si cela est nécessaire.

Par le même procédé, on peut enlever le soufre à la cystine.

Sur le sucre de raisin, le sucre de salicine et le sucre d'amygdaline
par M. O. SCHMIDT (1).

On sait par les travaux de M. Rigaud (2) et de M. Hlasiwetz (3) que le sucre qui est mis en liberté par le dédoublement des glucosides n'est pas toujours du sucre de raisin. M. Schmidt a pensé que les faits observés par ces deux chimistes rendaient nécessaire la comparaison rigoureuse du sucre des glucosides avec le glucose. Ses recherches ont porté sur les sucres préparés par la décomposition de la salicine et de l'amygdaline au moyen de l'émulsine.

Ayant purifié le glucose du miel comme terme de comparaison, il a reconnu que le glucose cristallisé dans l'alcool à 97 % est anhydre et renferme $C^6H^{12}O^6$. Dans cet état, il fond à 146°; il se comporte avec la lumière polarisée comme le glucose hydraté desséché à 60 ou 80° sans fusion. Le glucose fondu à 146° possède immédiatement un mouvement rotatoire minimum que les solutions de glucose non fondu n'atteignent qu'après un certain temps.

Le glucose anhydre, cristallisé dans l'alcool, ne se transforme pas immédiatement par la dissolution dans l'eau en glucose hydraté. Une pareille dissolution ayant été évaporée à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, a laissé un résidu représentant le glucose anhydre renfermé dans la solution avec une augmentation de poids de 3 % seulement.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 92. [Nouv. sér., T. XLIII.] Juillet 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XG, p. 283.

(3) *Ibidem*, T. CXI, p. 188.

Ce fait a été observé sur le glucose de salicine, qui a d'ailleurs été trouvé identique par toutes ses propriétés, de même que celui d'amygdaline, avec le glucose du miel.

La phloridzine, décomposée par l'acide sulfurique, a donné un sucre qu'il n'a pas été possible d'obtenir assez pur pour l'étudier.

Procédé simple pour obtenir pure la matière glycogène,
par M. E. DE GORUP-BESANZ (1).

M. Gerlach ayant fait passer avec précaution un courant d'eau par la veine-porte et par les capillaires du foie, a observé que le liquide s'échappant du foie, d'abord sanglant, est devenu peu à peu de couleur plus claire, puis d'un blanc laiteux, et enfin incolore. Le liquide blanc laiteux renferme de la matière glycogène, qu'on peut en extraire à l'état de pureté par le procédé suivant : On fait bouillir rapidement le liquide après l'avoir acidulé avec de l'acide acétique; on sépare par filtration l'albumine coagulée, et on mélange le liquide filtré avec le double de son volume d'alcool à 90 %. Il se produit un abondant précipité floconneux qu'on recueille sur un filtre au bout de quelques heures, et qu'on lave à l'alcool. On redissout ensuite le précipité dans l'eau et on fait bouillir une seconde fois la solution avec addition d'acide acétique, pour précipiter encore une petite quantité d'albumine qui est restée en dissolution. Après filtration, on précipite par l'alcool à 90°; on lave le précipité à l'éther pour lui enlever une petite quantité de graisse qui le souille, et on le sèche dans le vide.

Ces opérations fournissent de la matière glycogène pure, blanche, ressemblant à l'amidon, mais ne présentant au microscope aucune trace d'organisation.

L'analyse du produit a donné des nombres conduisant à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ et s'accordant avec ceux obtenus par MM. E. Pelouze et Kekulé.

Sur la manne du Sinaï et sur la manne de Syrie,
par M. BERTHELOT (2).

1° *Manne du Sinaï*. Echantillon remis par M. Decaisne, provenant du *Tamarix mannifera*.

Sirop jaunâtre, épais, contenant des débris végétaux, de l'eau dont

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxviii, p. 227. [Nouv. sér., t. xlii.] Mai 1861.

(2) *Comptes rendus*, t. lxxxiii, p. 583. Septembre 1861.

le poids s'élève à 1/5^e environ de celui de sa masse et un mélange de sucres et de dextrine dans le rapport suivant :

Sucre de canne	55
Sucre interverti (lévulose et glucose)	25
Dextrine et produits analogues	20
	<hr/>
	100

2^o *Manne du Kurdistan*. Echantillon récolté dans les montagnes du Kurdistan, envoyé à Paris par M. le docteur Gaillardot.

Masse pâteuse, presque solide, imprégnée de débris végétaux et surtout de feuilles de chêne à galle. Elle renferme du sucre de canne, du sucre interverti, de la dextrine, de l'eau et une petite quantité de matière cirreuse verdâtre. Voici la composition de la partie soluble dans l'eau :

Sucre de canne	61
Sucre interverti (lévulose et glucose)	16,5
Dextrine et matières analogues	22,5
	<hr/>
	100,0

Ces deux mannes renferment donc les mêmes substances; cependant les végétaux qui les produisent sont très-différents. Elles sont produites sous l'influence de la piqûre de certains insectes. Leur composition se rapproche de celle du miel; elles contiennent en plus de la dextrine; mais elles sont privées, comme le miel, de principe azoté.

Faits pour servir à l'histoire de la glycyrrhizine,
par M. DE GORUP-BESANEZ (1).

La glycyrrhizine a été préparée avec de la racine de réglisse russe, qui offre l'avantage de fournir un produit beaucoup moins coloré que le réglisse d'Espagne. L'extrait aqueux, d'un jaune foncé, a été porté rapidement à l'ébullition, puis séparé du coagulum formé et concentré par évaporation. Pendant l'évaporation, il se dépose ordinairement encore une certaine quantité d'un corps azoté. La liqueur est ensuite additionnée d'acide sulfurique étendu aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Quand ce dernier, d'abord floconneux, s'est transformé en une masse brune poisseuse, on décante et on dissout dans l'alcool le précipité préalablement bien lavé à l'eau. La solution alcoolique, médiocrement concentrée, additionnée de petites portions d'éther,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXVIII, p. 239. [Nouv. sér., T. XLII.]
Mai 1861.

laisse déposer une masse brune résineuse qui devient entièrement noire par la dessiccation. La liqueur évaporée fournit un produit qui, redissous dans l'alcool et traité par l'éther, laisse une certaine quantité de la même résine brune. Ce qui reste en dissolution s'obtient, par évaporation, sous forme d'une résine d'un jaune clair, facile à pulvériser et se présentant alors comme une poudre légèrement jaunâtre ressemblant à l'acide tannique pur.

La glycyrrhizine ainsi purifiée est difficilement soluble dans l'eau à froid, facilement à chaud. La solution se trouble par le refroidissement. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle possède un goût très-fort, à la fois doux et amer. La solution aqueuse précipite, par le chlorure de baryum, le sulfate de magnésie, le sulfate de cuivre, le perchlorure de fer et l'acétate de plomb.

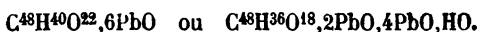
Le produit obtenu par M. de Gorup-Besanez présente les mêmes propriétés et la même composition que celui préparé d'après le procédé de M. A. Vogel jeune (1).

Une ébullition prolongée, en présence d'acides étendus, dédouble la glycyrrhizine en une résine brune qui n'est pas fusible à 100° et en un sucre incristallisable, fermentescible, réduisant les sels de cuivre en présence des alcalis, brunissant par l'action de la potasse et donnant, avec la bile et l'acide sulfurique, la réaction de M. Pettenkofer.

La résine, que l'auteur désigne sous le nom de *glycyrrhétine*, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et précipitable par l'eau. Les alcalis la dissolvent en se colorant en brun-rouge; les acides la précipitent de ses solutions alcalines. L'acide sulfurique concentré la dissout en prenant une couleur amarante, qui passe au pourpre violacé, et qui devient violette par l'addition d'une certaine quantité d'eau. La solution alcoolique peut être décolorée au moyen du noir animal, ce qui n'a pas lieu pour la glycyrrhizine; mais la glycyrrhétine, quoique presque blanche, présente une composition très-variable, et il n'a pas été possible d'établir sa formule.

La glycyrrhizine est donc un glucoside.

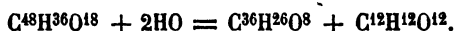
Lorsqu'on verse dans une solution aqueuse de glycyrrhizine du sous-acétate de plomb additionné d'une petite quantité d'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux jaunâtre dont la composition répond à la formule



La formule de la glycyrrhizine serait donc $C^{48}H^{36}O^{18}$, ce qui s'accorde

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. XXVIII, p. 1.

avec les analyses de l'auteur, et son dédoublement pourrait être exprimé par l'équation :



La formule attribuée à la combinaison de chaux et de glycyrrhizine est encore plus compliquée que celle du précipité plombique.

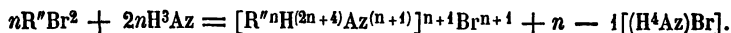
L'action de l'acide azotique, ou d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, enlève de l'hydrogène à la glycyrrhizine et y introduit de l'oxygène. L'analyse de deux produits jaunâtres, pulvérulents, obtenus a conduit à des nombres se rapprochant de ceux exigés par les formules



La liqueur acide, évaporée, abandonne de l'acide oxalique et un acide nitré qui n'est probablement autre chose que l'acide *oxyptérique*.

Combinaisons tétrammoniques, par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans une note précédente, l'auteur a exposé la génération des bases triatomiques par l'effet de l'association de 3 molécules d'ammoniaque rivées ensemble par des radicaux diatomiques. Il a essayé de tracer, dans la même note, les principes généraux qui déterminent la formation des bases d'atomicité de plus en plus élevée, en faisant remarquer que le degré d'accumulation des molécules ammoniques est déterminé par le nombre des radicaux diatomiques fixés dans le système; que pour produire une ammoniaque ($n + 1$) atomique, il faut au moins n radicaux diatomiques, et que le nombre des molécules de bromure diatomique et la quantité d'ammoniaque agissant dans ces procédés d'accumulation sont donnés par l'équation générale



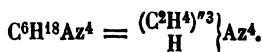
De plus, il a démontré comment cette équation s'applique aux premiers termes de la série diammonique, aussi bien qu'à ceux de la série triammonique.

En continuant le développement naturel de ces idées, M. Hofmann devait chercher les composés tétrammoniques. Pour $n = 3$, l'équation ci-dessus se réduit à

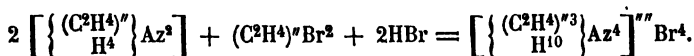


(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 307. Août 1861.

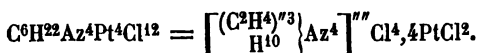
et la tétramine la plus simple de la série éthylénique, la tétramine triéthylénique, est représentée par la formule



L'auteur a vainement cherché ce composé parmi les bases difficilement volatiles résultant de l'action du dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque, et qui distillent après les triamines. Mais il est évident qu'un composé si complexe doit avoir un point d'ébullition très-élevé, et pourrait se dédoubler par la distillation. Pour éviter ce dédoublement, le produit de la réaction du dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque a été traité par l'oxyde d'argent; les bases ainsi mises en liberté ont été ensuite soumises à un courant de vapeur d'eau qui a emporté toute matière volatile. Restait comme résidu une proportion considérable de bases non volatiles dont le caractère complexe se reconnaît facilement au moyen de la précipitation progressive par le chlorure de platine. L'analyse de ces sels de platine a démontré à l'auteur que ce liquide basique contient en effet la tétramine en question, accompagnée cependant d'autres composés de propriétés tellement analogues, que ses efforts pour l'obtenir à l'état de pureté ont échoué. Néanmoins, il a réussi à préparer le composé pur au moyen d'un procédé un peu différent, c'est-à-dire en soumettant, au lieu de l'ammoniaque, l'éthylène-diamine à l'action du dibromure d'éthylène. La formation du composé tétrammonique dans cette réaction est représentée par l'équation



L'acide bromhydrique qui figure dans cette équation provient d'une autre phase de la réaction que M. Hofmann n'a pas encore complètement étudiée. La tétramine triéthylénique est un liquide fortement alcalin qui se sépare du bromure au moyen de l'oxyde d'argent. Par l'évaporation, il se dessèche en un sirop ne montrant aucune tendance à cristalliser. Sa composition a été établie par l'analyse du sel platinique. Ce sel est une poudre jaune pâle, amorphe, presque insoluble dans l'eau, renfermant



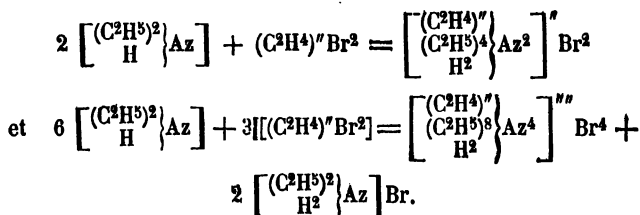
Quoique moins variés que les produits de la réaction entre l'ammoniaque et le dibromure d'éthylène, les produits obtenus avec l'éthylène-diamine dans les mêmes circonstances sont encore d'une nature très-complexe. Ce fait, joint à l'impossibilité de séparer les tétramines par

la distillation et à la diminution rapide de la faculté de cristalliser, rend assez difficile l'examen de ces substances, d'autant plus qu'entre le temps, la température et même les proportions relatives des composés mis en réaction peuvent faire varier la nature des produits formés.

Ces difficultés paraissaient s'aplanir en adoptant la méthode qui avait tant facilité l'étude des bases d'atomicité inférieure, c'est-à-dire en examinant la manière dont quelques-unes des mofamines éthyliques se comportent sous l'influence du dibromure d'éthylène.

Action du dibromure d'éthylène sur la diéthylamine.

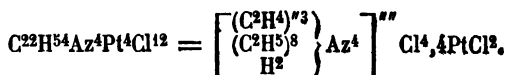
La réaction s'accomplit rapidement tout à la fois en l'absence et en présence de l'alcool. En ouvrant les tubes après quelques heures de digestion à 100°, on trouve que le liquide est devenu acide. Le dégagement invariable du bromure vinylique C^2H^3Br indique l'existence, parmi les produits de la réaction, de quantités considérables de bromure de diéthylammonium, supposition qui se trouve justifiée par l'expérience. Outre ce bromure, la réaction ne fournit que deux autres sels, le dibromure d'éthylène-tétréthylidiammonium et le tétrabromure de triéthylène-octéthyltétrammonium. Les formules suivantes représentent la formation de ces composés :



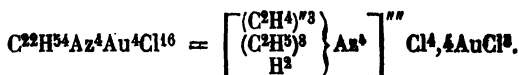
La séparation de ces trois substances ne présente pas de difficultés. Mis en liberté par l'oxyde d'argent et soumis à un courant prolongé de vapeur d'eau, le mélange des bases se sépare d'une part en diéthylamine et en éthylène-tétréthylidiamine, qui passent avec l'eau, et de l'autre en oxyde de triéthylène-octéthyltétrammonium qui reste dans la cornue.

Les composés de triéthylène-tétrammonium octéthylque sont remarquables à cause de leurs caractères bien définis. Ils sont encore cristallins, circonstance qui a beaucoup contribué à faciliter leur étude. La composition de la série a été fixée par l'analyse du sel de platine, du sel d'or et du tétriodure.

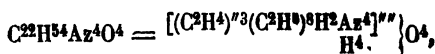
Le sel de platine est presque insoluble dans l'eau. Précipité d'une solution diluée et légèrement chauffée, il s'obtient en petites lames cristallines contenant



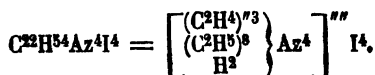
Cette substance a servi à la préparation des autres sels. Traité par l'hydrogène sulfuré, le sel de platine se change en chlorure difficilement cristallisable qui donne avec le trichlorure d'or un sel cristallin de la composition



Le chlorure, soumis à l'action de l'oxyde d'argent, fournit la base libre, puissamment alcaline :

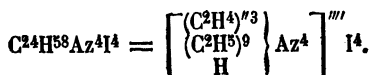


qui offre tous les caractères des bases monammoniques, diammoniques et triammoniques non volatiles que l'auteur a décrites auparavant. Traité par l'acide iodhydrique, elle se change en un triiodure très-soluble dans l'eau, mais qui peut se séparer d'une dissolution alcoolique en cristaux très-solubles de la composition



Il est digne de remarque que le composé tétrammonique dont l'auteur a esquissé l'histoire ne contient pas plus de trois molécules d'éthylène et que, lorsqu'on fait abstraction de l'éthyle qu'il renferme accidentellement, ce corps est le composé tétrammonique le plus simple qu'on puisse engendrer; 3 molécules d'éthylène étant la plus petite quantité de ce corps par laquelle un composé tétrammonique puisse acquérir la stabilité nécessaire.

M. Hofmann a soumis la base triéthylène-octéthylque à l'action de l'iode d'éthyle. Ce traitement donne naissance à un iodure magnifiquement cristallisé, moins soluble dans l'alcool. C'est l'iodure triéthylène-mon-éthylque qui renferme

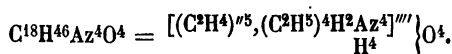


Action du dibromure d'éthylène sur l'éthylamine.

La réaction qui s'opère entre ces deux corps est beaucoup plus complexe que celle qui a été examinée auparavant, comme on pouvait s'y attendre, à cause du nombre des équivalents d'hydrogène non remplacés dans l'éthylamine. L'action s'accomplit rapidement à 100°; il ne se forme qu'une très-petite quantité de bromure de vinyle, et presque aucune trace de gaz se dégage lorsqu'on ouvre les tubes. La masse cristalline qu'on obtient en évaporant le produit de la réaction est un mélange de six et parfois de sept bromures, savoir :

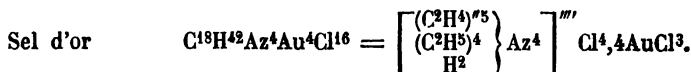
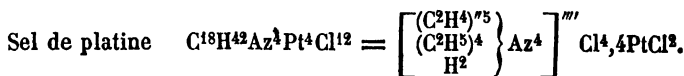
Bromure d'éthylammonium.....	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^5) \\ H^3 \end{array} \right\} Az \right] Br$
Dibromure d'éthylène-diéthylidiammonium.....	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^4)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^4 \end{array} \right\} Az^2 \right]'' Br^2$
Dibromure de diéthylène-diéthylidiammonium.....	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^4)''^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2 \right]'' Br^2$
Tribromure de diéthylène-triéthyltriammonium....	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^4)''^2 \\ (C^2H^5)^3 \\ H^5 \end{array} \right\} Az^3 \right] Br^3$
Tribromure de triéthylène-triéthyltriammonium...	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^4)''^3 \\ (C^2H^5)^3 \\ H^3 \end{array} \right\} Az^3 \right]''' Br^3$
Tétabromure de pentéthylène-tétréthyltétrammonium	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^4)''^5 \\ (C^2H^5)^4 \\ H^2 \end{array} \right\} Az^4 \right]''' Br^4$
Tétabromure de hexéthylène-tétréthyltétrammonium	$\left[\begin{array}{c} (C^2H^4)''^6 \\ (C^2H^5)^4 \\ H^4 \end{array} \right\} Az^4 \right]'''' Br^4$

Les ammoniaques correspondant aux cinq premiers de ces bromures sont déjà connues. Etant volatiles, elles pouvaient être facilement séparées du mélange. Mis en liberté au moyen de l'oxyde d'argent et soumis à l'action de la vapeur d'eau, ces composés se sont volatilisés en laissant pour résidu un liquide puissamment alcalin, qui, dans la plupart des cas, consiste exclusivement en hydrate de pentéthylène-tétréthyltétrammonium, représenté par

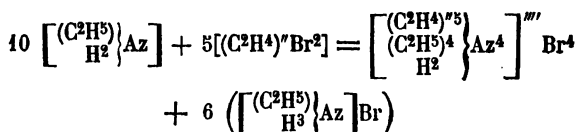


Les sels simples de ce tétrammonium sont excessivement solubles et cristallisent avec la plus grande difficulté. L'auteur a donc établi la

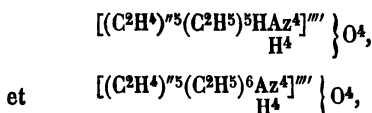
composition de cette série en analysant le sel de platine difficilement soluble et le sel d'or : ils s'obtiennent sous la forme de précipités jaunes, amorphes, ou très-faiblement cristallins, contenant :



La formation du tétrammonium pentéthylénique peut se concevoir ainsi :

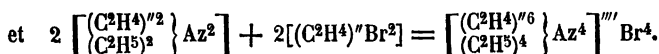
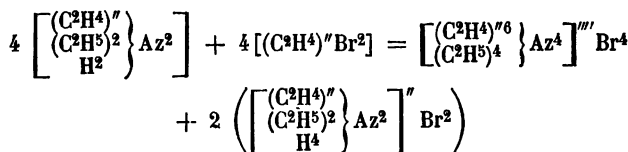


Le tétrammonium-pentéthylène-tétréthylrique contient encore 2 équivalents d'hydrogène capables de substitution. Au moyen de l'iodure d'éthyle, ils peuvent, quoique avec difficulté, être enlevés et remplacés par l'éthyle. J'ai ainsi obtenu successivement le tétrammonium-pentéthylène-penthéthylrique, et en dernier lieu le tétrammonium-pentéthylène-hexéthylrique



dont la composition a été fixée par l'analyse des sels platinique et aurique.

L'auteur a fait remarquer plus haut que l'action du dibromure d'éthylène sur l'éthylamine produit quelquefois en outre le sel d'un tétrammonium hexéthylène-tétréthylrique. Cette substance peut s'obtenir à l'état de pureté par l'action du dibromure d'éthylène sur les diamines éthylène-diéthylrique ou diéthylène-diéthylrique :



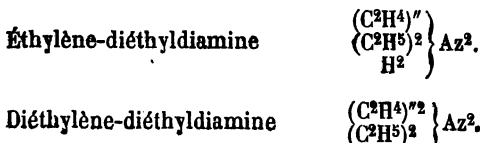
La composition du tétrammonium-hexéthylène-tétréthylrique a été établie d'une manière semblable par l'analyse des sels platinique et aurique.

Note sur les ammoniacques triatomiques à radicaux monatomiques et diatomiques, par M. A. W. HOFMANN (1).

La diéthylène-triamine et la triéthylène-triamine sont les premiers termes d'un groupe de bases triatomiques azotées dont la construction et la composition peuvent varier presque à l'infini. Des composés analogues seront sans doute produits par tous les homologues de l'éthylène. A l'exception de quelques expériences relatives à l'action de l'ammoniacque sur le dibromure de méthylène, M. Hofmann n'est pas encore entré dans cette voie de son travail. La série des bases triatomiques dérivées des triamines éthyléniques par la substitution progressive de radicaux monoatomiques ou diatomiques aux équivalents d'hydrogène qui restent n'est pas moins nombreuse.

L'auteur s'est convaincu que les triammoniacques éthyléniques sont énergiquement attaqués par les iodures de méthyle et d'éthyle, ainsi que par le dibromure d'éthylène. Il n'a pas examiné en détail les substances produites dans ces réactions, mais il a eu l'occasion d'observer quelques dérivés éthyliques des triamines éthyléniques en étudiant les bases diatomiques engendrées par l'action du dibromure d'éthylène sur les monamines éthyliques.

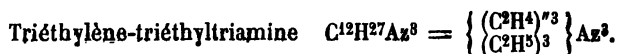
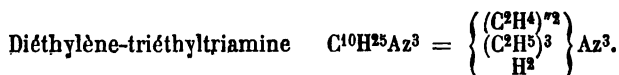
Dans une note précédente, M. Hofmann a fait remarquer que l'action du dibromure d'éthylène sur l'éthylamine donne lieu à la formation de



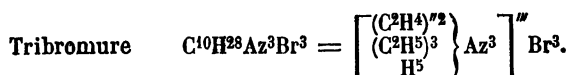
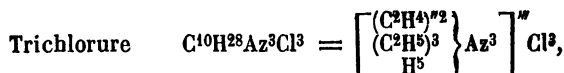
Ces deux composés constituent la partie principale de la fraction des bases volatiles dérivées de l'éthylamine qui, après plusieurs rectifications, bout à une température inférieure à 200°. Les bases à point d'ébullition plus élevé sont un mélange qui, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne par le dichlorure de platine un sel platinique magnifiquement cristallisé. Par de nombreuses cristallisations ce sel se

(1) *Comptes rendus*, T. LXXI, p. 313. Août 1861.

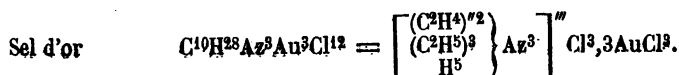
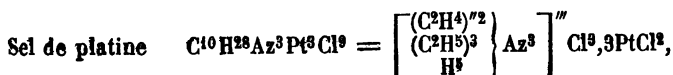
sépare en deux composés dont l'un est difficilement soluble dans l'eau, tandis que l'autre se dissout très-facilement. L'analyse de ces combinaisons platiniques prouve qu'elles appartiennent à deux bases dont la formation dans la réaction ci-dessus était indiquée par la théorie, savoir :



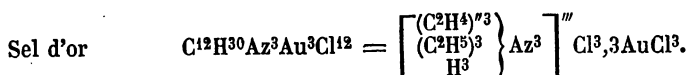
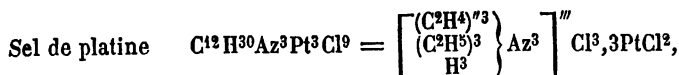
Ces deux bases sont des liquides huileux fortement caustiques et très-solubles dans l'eau. Leur point d'ébullition oscille entre 220 et 230°. L'auteur ne les a pas préparées en quantité suffisante pour pouvoir déterminer avec exactitude leurs points d'ébullition. Toutes deux forment des sels cristallins neutres extrêmement solubles dans l'eau et moins solubles dans l'alcool. Il a établi la composition de la triamine-diéthylène-triéthylque par l'analyse du chlorure et du bromure qui renferment :



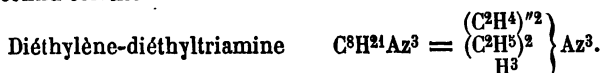
M. Hofmann a aussi déterminé la composition des sels platinique et aurique. Tous deux sont des composés bien définis, magnifiquement cristallins, contenant :



Les sels simples de la triamine-triéthylène-triéthylque sont beaucoup plus solubles que ceux de la triamine précédemment mentionnée. Il s'est donc contenté d'établir la composition de cette base par l'analyse des sels platinique et aurique. Le sel de platine est excessivement soluble dans l'eau, et il ne cristallise que lorsqu'on évapore presque à sec la solution. L'analyse de ces composés a conduit aux formules suivantes :

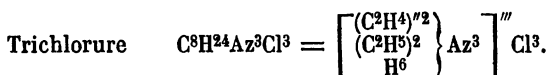


En étudiant l'action du dibromure d'éthylène sur l'éthylamine, l'auteur observa à plusieurs reprises, parmi les bases à point d'ébullition élevé, un composé alcalin remarquable par l'insolubilité de son chlorure dans l'alcool. Cette propriété a facilité sa séparation d'avec toutes les autres substances basiques qui l'accompagnent. Ce composé a été reconnu comme la

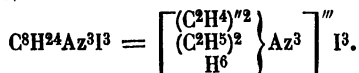


C'est parmi les sels de cette base que se trouvent quelques-uns des plus beaux composés que M. Hofmann ait observés dans le cours de ces recherches.

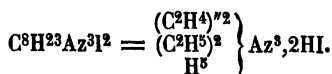
Le chlorure cristallise en lames d'un éclat nacré : il est très-soluble dans l'eau, presque insoluble même dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'éther. Il contient



L'iodure correspondant est beaucoup plus soluble; sa composition est exprimée par la formule :

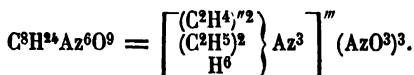


Pour obtenir ce sel, il est nécessaire d'employer un grand excès d'acide iodhydrique. Les triamines éthylène-éthylées montrent la même tendance à former les sels diatomiques que l'auteur a signalés en décrivant les triamines éthyléniques elles-mêmes. Une solution de la triamine-éthylène-diéthylée, exactement neutralisée par l'acide iodhydrique, dépose en effet un sel diatomique

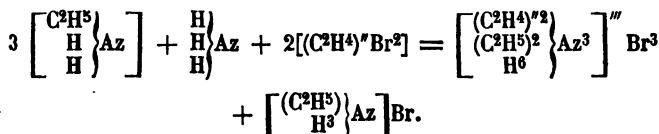


Le plus beau sel de cette base est le nitrate. Facilement soluble dans l'eau chaude, et modérément soluble dans l'eau froide, il se dépose d'une solution saturée en larges tables rectangulaires présentant l'as-

pect du nitrate d'argent. La combustion de ce sel a conduit à la formule



La formation de la triamine-diéthylène-diéthylique se comprend aisément. M. Hofmann s'est convaincu que ce corps est engendré par de petites quantités d'ammoniaque dont l'éthylamine, employée dans la réaction, n'avait pas été suffisamment débarrassée.

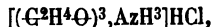


La formation de la triamine-diéthylène-diéthylique fournit une démonstration élégante de la manière simple dont se forment les bases polyatomiques.

Recherches sur les bases oxyéthyléniques, par M. Ad. WURTZ (1).

L'auteur a montré antérieurement que l'oxyde d'éthylène s'unit directement à l'ammoniaque pour former des bases oxygénées qui paraissent s'éloigner des ammoniaques composées proprement dites, et il a fait connaître l'existence de deux de ces bases. Les recherches suivantes complètent cette série :

En évaporant au bain-marie le produit de la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'ammoniaque et en saturant le résidu sirupeux par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorhydrates qu'on peut séparer par l'alcool absolu. L'un d'eux, le chlorhydrate de trioxéthylénamine,



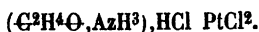
est insoluble. De la solution alcoolique on a précipité le chlorhydrate de la base dioxéthylénique par le chlorure de platine sous forme d'un sel double qui renferme



Ce sel ne se précipite pas entièrement lorsque la solution alcoolique renferme une petite quantité d'eau, ce qui arrive lorsqu'on emploie une solution aqueuse et concentrée de chlorure de platine.

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 338. Août 1861.

On peut alors le précipiter en ajoutant de l'éther à la liqueur. En versant l'éther par doses fractionnées, on s'aperçoit que le précipité change d'aspect et de nature. A la place du sel de platine précédent, qui cristallise en magnifiques prismes rhomboïdaux, on finit par obtenir des paillettes d'un jaune d'or nacrées, assez légères, qui constituent le sel double platinique de la base monoxéthylénique. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule



Le chlorhydrate de cette base se sépare spontanément au bout d'un temps très-long du mélange des chlorhydrates solubles dans l'alcool absolu, et obtenu sous forme d'un sirop épais en évaporant à siccité la solution alcoolique dont il a été question plus haut.

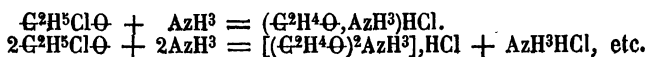
Lorsqu'on abandonne ce sirop pendant longtemps à lui-même, il se remplit de petits cristaux empâtés dans une eau-mère épaisse.

On enlève celle-ci par un lavage rapide à l'alcool absolu. Les cristaux qui restent constituent le chlorhydrate



La base monoxamylénique $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}, \text{AzH}^3$, correspondante à la monoxéthylamine, est identique ou isomérique avec la choline, alcaloïde puissant découvert par M. Strecker dans la bile (1).

Le chlorhydrate de monoxéthylénamine prend naissance en même temps que le chlorhydrate de la base dioxéthylénique par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le glycol monochlorhydrique



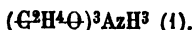
Pour faire réagir les deux corps, on les enferme dans un matras très-fort et on chauffe celui-ci pendant quelques heures au bain-marie. La réaction étant terminée, on évapore le liquide à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu, qui laisse du sel ammoniac. Les chlorhydrates dissous dans l'alcool sont ensuite séparés par les procédés indiqués ci-dessus.

Le chlorhydrate de trioxéthylénamine ne paraît pas prendre naissance par la réaction de l'ammoniaque sur le glycol monochlorhydrique.

La trioxéthylamine peut être isolée facilement par l'action de l'oxyde d'argent sur la solution du chlorhydrate. On décompose ce sel en évi-

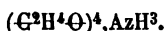
(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 346.

tant d'employer un excès d'oxyde d'argent qui se dissoudrait dans la base mise en liberté, qui reste sous forme d'un sirop épais après évaporation dans le vide. Parfaitement desséchée, elle renferme



Lorsqu'on chauffe au bain-marie dans des tubes scellés un mélange de cette base avec le glycol monochlorhydrique, il se sépare des cristaux que surnage un liquide sirupeux.

L'alcool sépare ces deux produits. Les cristaux qui y sont insolubles sont, en partie du moins, du chlorhydrate de trioxéthylénamine régénéré (2). Le liquide sirupeux renferme la tétrioxéthylénamine



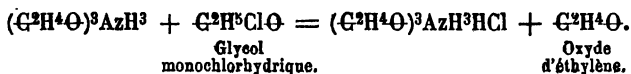
Lorsqu'on ajoute à la liqueur alcoolique une solution alcoolique de chlorure de platine, il se précipite un liquide épais jaune-orangé qui se prend bientôt en masse cristalline. On redissout ces cristaux dans une petite quantité d'eau, on ajoute de l'alcool absolu, puis de l'éther. On obtient ainsi de belles paillettes d'un jaune d'or foncé qui renferment



Le chlorhydrate de tétrioxéthylénamine renferme tous les éléments de la trioxéthylénamine et du glycol monochlorhydrique



Il paraît donc se former par addition directe dans la réaction dont il s'agit. Le chlorhydrate de trioxéthylénamine régénéré est peut-être un produit secondaire formé par l'action de la base trioxéthylénique sur le glycol monochlorhydrique



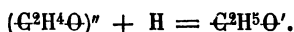
L'oxyde d'éthylène mis en liberté peut se fixer sur une autre portion de la base trioxéthylénique pour former la base tétrioxéthylénique.

On peut rapporter ces bases soit au type ammoniacque, soit à un type mixte d'eau et d'ammoniacque. Elles rentrent dans le type ammoniacque

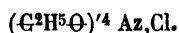
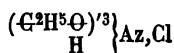
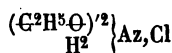
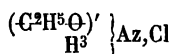
(1) On a obtenu dans une opération cette base à l'état d'hydrate. On l'a desséchée en la chauffant dans le vide à 100°. A. W.

(2) L'analyse de ces cristaux, qui sont insolubles dans l'alcool, a donné une fois des nombres intermédiaires entre ceux qu'exige la formule $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})^3\text{AzH}^3, \text{HCl}$, et ceux qu'exige la formule $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})^4\text{AzH}^3, \text{HCl}$. Une autre fois les nombres ont conduit plutôt à cette dernière formule. A. W.

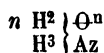
(sauf la quatrième) si l'on suppose que l'oxyde d'éthylène diatomique peut fixer un atome d'hydrogène de l'ammoniaque pour devenir monoatomique



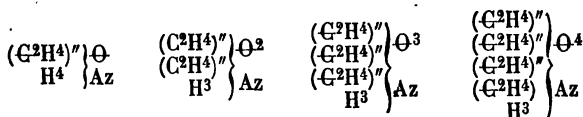
Dans cette hypothèse les chlorhydrates de ces bases peuvent être formulés de la manière suivante :



Mais on peut aussi les faire dériver de types mixtes d'eau et d'ammoniaque



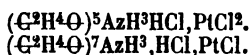
et adopter les formules suivantes :



Les faits suivants viennent à l'appui de cette dernière manière de voir :

L'oxyde d'éthylène s'unit directement à la trioxéthylénamine anhydre. Cette combinaison s'effectue en quelques heures à la température ordinaire, plus rapidement lorsqu'on chauffe. Elle peut se faire en plusieurs proportions. Non-seulement 1 molécule, mais 2, 3, 4 molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se fixer sur 1 molécule de la base trioxyéthylénique anhydre pour former des bases oxygénées de plus en plus compliquées et chez lesquelles le pouvoir basique devient de plus en plus faible. Néanmoins, ces bases ramènent encore au bleu le papier de tournesol rougi, saturent l'acide chlorhydrique, et les chlorhydrates visqueux obtenus se combinent encore avec le chlorure de platine. Mais les chlorures doubles platiniques ne cristallisent plus; ils se dessèchent dans le vide en masses gommeuses rouges. Ils sont solubles dans l'alcool faible, et les plus compliqués même dans l'alcool absolu. L'éther les précipite. Il est difficile de les séparer les uns des autres, et en raison de leurs propriétés leur étude offre peu d'attrait.

Cependant l'existence des bases polyoxyéthyléniques est hors de doute : l'auteur a analysé des sels de platine qui offraient une composition très-voisine de celle qui est exprimée par les formules



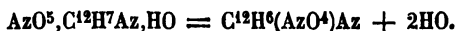
Toutes ces bases sont mélangées, et il faut les séparer péniblement à l'état de sels de platine par voie de précipitation fractionnée.

On voit que ces bases, bien qu'elles renferment de l'azote et soient franchement alcalines, ne sont plus des ammoniaques composées ; il est impossible de les faire rentrer dans le type ammoniaque.

De l'action de la chaleur sur le nitrate d'aniline,
par M. BÉCHAMP (1).

Le nitrate d'aniline est un sel anhydre très-stable, qui cristallise en gros cristaux transparents et durs.

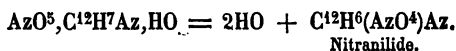
On peut remarquer qu'il représente la nitraniline, plus 2 équivalents d'eau :



Ce point de vue a porté l'auteur à tenter la production de la nitraniline par la décomposition du nitrate d'aniline.

Le nitrate d'aniline, tenu pendant plusieurs heures de 150 à 180° dans un bain d'huile, se sublime sans se détruire ; si l'on porte la température au delà de 190°, une réaction vive se produit, il se dégage des vapeurs abondantes formées d'eau et d'un produit goudronneux. La matière est reprise à chaud par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; il se fait une dissolution jaune et il reste une matière noire semi-liquide. La liqueur acide, sursaturée par du carbonate de soude, fournit un léger précipité et une dissolution jaune qui, introduite dans une cornue et distillée à sec, donne, dans le récipient, un liquide de même couleur. Ce produit, saturé d'acide chlorhydrique, reste jaune, mais il donne par l'évaporation des cristaux qui sont constitués par du chlorhydrate de nitraniline ; si l'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution concentrée de ce sel, la nitraniline se précipite en flocons jaunes cristallins.

Le nitrate d'aniline se décompose donc comme l'oxalate d'ammoniaque. On a, en effet :



(1) *Comptes rendus*, T. LII, p. 660. Avril 1861.

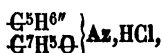
D'après ce mode de génération, la nitraniline serait la nitranilide; mais le rendement est très-peu abondant.

Lorsqu'au lieu de chauffer le nitrate d'aniline seul, on y ajoute de l'aniline, indépendamment de la nitraniline il se forme une matière visqueuse qui est un mélange de fuchsine, d'une substance donnant une solution bleue avec l'acide chlorhydrique, et d'un corps violet dont l'auteur a déjà parlé.

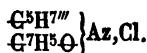
Sur une combinaison de nicotine et de chlorure de benzoyle,
par M. H. WILL (1).

Le chlorure de benzoyle, mis en contact avec la nicotine, s'y combine en s'échauffant et en formant une masse visqueuse, qui est tout à fait sans odeur lorsque aucun des deux corps n'est employé en excès. Cette masse ne devient pas cristalline lorsqu'on l'abandonne à elle-même pendant longtemps.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de benzoyle à une solution étherée de nicotine parfaitement privée d'eau, on voit se déposer aussi une masse visqueuse; mais celle-ci, au bout d'un certain temps, se transforme en mamelons blancs fibreux et rayonnés. Ces mamelons, déliquescents à l'air humide, sont formés par la combinaison directe de la nicotine avec le chlorure de benzoyle. On peut les considérer comme un chlorhydrate de benzoyl-nicotine



ou plutôt comme un chlorure de benzoyl-nicotylammonium



Si l'on considère la nicotine comme une diamine tertiaire, il faut doubler la formule précédente.

Le chlore renfermé dans la combinaison est précipitable par l'azotate d'argent.

Sur quelques combinaisons qui prennent naissance par l'action du bromure d'éthylène sur la brucine, par M. L. SCHAD (2).

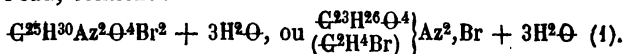
A la température ordinaire, le bromure d'éthylène n'exerce qu'une faible action sur la brucine; à 100°, il dissout rapidement cette base et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 206. [Nouv. sér., t. XLII.] Mai 1861.

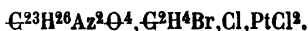
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 207. [Nouv. sér., t. XLII.] Mai 1861.

forme avec elle un liquide limpide qui se prend, par refroidissement, en une masse blanche cristalline. L'eau bouillante dissout la combinaison nouvelle et permet de la séparer de l'excès de bromure d'éthylène. La solution aqueuse filtrée laisse déposer des lamelles nacrées groupées en gerbes qui sont parfaitement pures après une seconde cristallisation. Les lamelles sont sans odeur, peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther. L'ammoniaque et les bases fixes ne forment pas de précipité dans leur solution. L'azotate d'argent précipite immédiatement la moitié du brome contenu dans le corps nouveau; l'autre moitié n'est enlevée que par l'ébullition avec un léger excès d'oxyde d'argent récemment précipité. Le brome existe donc dans le corps sous deux états différents comme dans le bromure de triméthylbrométhylammonium $(\text{C}^2\text{H}^3)^3(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br})\text{Az}, \text{Br}$, que M. Hofmann a obtenu en faisant agir le bromure d'éthylène sur la triméthylamine.

La combinaison de brucine et de bromure d'éthylène, cristallisée dans l'eau, contient :



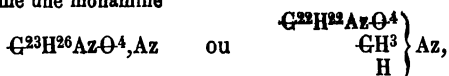
On a obtenu un sel de platine jaune orange cristallin :



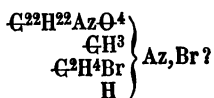
L'action de l'oxyde d'argent sur le bromure fournit un hydrate d'oxyde d'ammonium ne renfermant plus de brome, et dans lequel l'éthyle bromé est remplacé par du vinyle $\left. \begin{array}{l} \text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^4, \\ \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. Cette base hydratée attire fortement l'acide carbonique de l'air; elle brunit par l'évaporation et se présente, lorsqu'elle est desséchée, comme une masse visqueuse. Son sel de platine est d'un jaune citron clair.

En neutralisant la base par l'acide sulfurique et en ajoutant encore

(1) Cette formule ne nous paraît pas admissible : 2 atomes d'azote, pour former un ammonium, exigent 8 atomes d'hydrogène ou leur équivalent; or il est difficile d'arriver au chiffre 8 avec les radicaux $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{O}^4$ dont l'atomicité est de degré pair, et $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$ dont l'atomicité est de degré impair. Ne serait-il pas préférable de regarder avec M. Stahlschmidt (*Répert. de Chimie pure*, t. II, p. 135) la brucine comme une monamine



ce qui s'accorde bien mieux avec les réactions de cette base, et de formuler la combinaison obtenue par M. Schad :



C. F.

autant d'acide qu'il en a fallu pour saturer la base, on obtient un sel en beaux cristaux rhombiques transparents qui s'effleurissent à l'air.

Ils sont formés d'un sulfate acide de la base. Séchés à l'air, ils renferment 3 molécules d'eau de cristallisation dont l'une est chassée à 100°, et dont les deux autres ne s'en vont qu'à 130°.

Analyses des cendres de la macre flottante (*Trapa natans*),
par M. E. DE GORUP-BESANEZ (1).

(1) Cendres de feuilles et de racines de la macre flottante recueillies en juin, par M. Th. Klincksieck. Ces parties, séchées à 100°, laissent 15,92 % de cendres.

(2) Cendres de la plante recueillies en mai par M. Fr. Stern (29,64 %).

(3) Cendres des fruits, par M. Herzogenrath (7,75 %).

(4) Eau de l'étang dans lequel se sont développées les plantes analysées, à Unterbürg, près Nuremberg, par M. Klincksieck. Densité, 1,0004.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Sable et charbon	4,63	10,58	—	Dans 10,000 part. d'eau.
Acide carbonique	9,37	3,22	—	—
Silice	23,57	24,47	4,84	0,0153
Peroxyde de fer	20,17	25,29	68,60	0,0090
Ox. rouge de manganèse	12,67	6,47	9,64	0,0012
Chaux	15,22	12,73	9,78	0,3398
Magnésie	4,45	6,46	0,91	0,1455
Potasse	5,22	5,86	1,26	0,0730
Soude	2,33	1,20	0,63	0,0741
Chlore	0,39	0,56	0,42	0,0095
Acide sulfurique	2,18	2,34	3,92	0,1370
	100,20	99,18	100,00	0,8044

On remarquera que la plante renferme des quantités considérables de fer et de manganèse, et qu'elle paraît exercer une sorte de choix parmi les éléments dissous dans l'eau où elle végète, s'assimilant en proportions beaucoup plus considérables le fer et le manganèse que la chaux, la magnésie, la potasse, etc.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 220. [Nouv. sér., t. LXII.]
Mai 1861.

CHIMIE GÉNÉRALE.

L'action de la pile sur les sels de potasse et de soude et sur les alliages soumis à la fusion ignée, par M. GÉRARDIN (1).

Dans la décomposition électrolytique des sels de potasse et de soude, l'oxygène se porte seul au pôle positif. Les deux radicaux de l'acide et de la base se rendent au pôle positif; c'est à ce dernier pôle que se rendent le sodium et le bore amorphe dans la décomposition du borate de soude.

La présence d'un excès d'alcali ne change pas les résultats et offre l'avantage de donner de la fusibilité et, par suite, de la conductibilité; de plus, les électrodes de platine sont bien moins attaquées.

L'auteur a opéré sur les borates, les silicates, les zincates, les stannates, les chromates, les manganates, les titanates, les molybdates, les uranates, les aluminates, les arsénates, les arsénites, les antimoniates, les phosphates, les sulfates, les carbonates et les azotates; dans tous les cas il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif.

Les chlorates seuls font exception. Le chlore et l'oxygène se rendent ensemble au pôle positif.

Les corps qui se rendent ensemble au pôle positif sont plutôt à l'état de mélange qu'à l'état de combinaison.

Les électrodes sont souvent attaquées, comme on devait s'y attendre.

Si l'on mélange plusieurs corps en fusion, leur décomposition électrolytique n'est pas simultanée, mais successive.

Tous les alliages perdent leur homogénéité quand le courant les traverse. Ainsi la soudure des plombiers en fusion devient aigre et cassante au pôle positif et malléable au pôle négatif.

On peut opérer à froid sur les amalgames et sur l'alliage liquide de potassium et de sodium. L'amalgame de sodium décompose l'eau quand on le prend au pôle négatif et ne la décompose pas quand on le prend au pôle positif.

L'alliage de potassium et de sodium se solidifie aux deux pôles sous l'influence du courant,

Quel que soit le rang électrochimique d'un métal, s'il est en petite quantité dans l'alliage, il se rendra toujours au pôle négatif, d'après l'auteur.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIII, p. 727. Octobre 1861.

CHIMIE MINÉRALE.

Remarques sur le dianium, par M. H. HERMANN (1).

D'après M. Hermann, la columbite de Bodenmais renferme, outre les acides du niobium, une quantité considérable d'acide tantalique. Cent parties du mélange des acides contiennent :

Acide tantalique	31,17
— niobeux (hyponiobique)	59,58
— niobique	9,25
	<hr/>
	100,00

C'est la présence de l'acide tantalique qui empêche la coloration bleue (considérée par M. de Kobell comme caractéristique du dianium) de se produire lorsqu'on traite l'acide de la columbite de Bodenmais par l'acide chlorhydrique et l'étain métallique. Après séparation de l'acide tantalique, il est facile de réaliser cette coloration. Il n'y a donc pas lieu d'admettre l'existence d'un corps nouveau, le dianium, radical d'un acide différent des acides niobique et hyponiobique (2).

Sur les hyponiobates, par M. H. ROSE [Suite.] (3).

Nous avons déjà rendu compte (4), d'après le *Monatsbericht der K. preussischen Akademie der Wissenschaften*, d'un mémoire de M. H. Rose sur les hyponiobates. Ce travail se trouve reproduit dans les *Annales de Poggendorff*, avec quelques additions que nous mettons sous les yeux de nos lecteurs.

Hyponiobate de peroxyde de fer. En mélangeant une solution d'hyponiobate de soude avec une solution de perchlorure de fer cristallisé en excès, on a obtenu une liqueur jaune-brun passant trouble à travers le filtre, et un précipité qui, après dessiccation, se présente en frag-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 106. 1861. Nos 9 et 10.

(2) Cette conclusion est conforme à celle que MM. H. Sainte-Claire Deville et A. Damour ont déduite antérieurement de l'examen de la niobite de Chanteloube et de celle du Groënland (*l'Institut*, 1^{er} mai 1861, p. 152), et qu'ils ont confirmée depuis (*Comptes rendus*, T. LIII, p. 1044) en purifiant l'acide de la columbite de Bodenmais et en obtenant avec cet acide hyponiobique normal la réaction qui devait servir à caractériser l'acide dianique. (Voyez page 51.) C. F.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXIII, p. 105 et 292. 1861. Nos 5 et 6.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 117.

ments amorphes, à cassure vitreuse, d'une couleur brune, renfermant $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{Nb}^2\text{O}^3$, avec une certaine quantité d'eau.

Gallotannate hyponiobique. La solution d'hyponiobate de soude n'est pas précipitée, à la température ordinaire, par l'acide gallotannique fraîchement préparé. C'est seulement après l'addition d'acide chlorhydrique jusqu'à légère réaction acide, qu'on voit se produire un volumineux précipité jaune orange. Ce dernier se transforme, par la dessiccation à l'air, en une masse vitreuse d'un brun foncé.

L'acide gallique fournit, dans les mêmes circonstances, une combinaison analogue.

Ces précipités, comme ceux obtenus avec l'acide niobique, donnent lieu, lorsqu'on les chauffe, à une vive incandescence, lorsque toute la matière organique a déjà été oxydée ou volatilisée.

Séparation des acides tantalique et hyponiobique. Cette séparation paraît pouvoir s'effectuer à l'aide d'une solution très-étendue de carbonate de soude, qui dissout plus facilement l'hyponiobate acide de soude, précipité par l'acide carbonique dans une solution alcaline, que le tantalate acide de soude.

Note sur les diantates, par M. DE KOBELL (1).

M. de Kobell signale dans le polycrase, la tyrite et la Fergusonite, l'existence de l'acide dianique, qu'il avait déjà trouvé dans la diantite (columbite de Finlande), l'euxénite, la samarskite et l'aeschynite.

Réponse aux remarques de M. HERMANN sur l'acide dianique, par M. F. DE KOBELL (2).

D'après M. de Kobell, s'il est démontré que l'acide de la columbite de Bodenmais renferme de l'acide tantalique, cela ne prouvera pas que l'acide dianique est identique avec l'acide hyponiobique, mais simplement que l'acide hyponiobique normal de M. H. Rose est un mélange d'acide tantalique et d'acide dianique.

Sur la véritable nature des columbittes et sur le diantate, par MM. DAMOUR et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (3).

Les auteurs pensent que l'acide dianique ne doit pas être considéré comme une espèce chimique distincte; il faudrait par conséquent ne

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 110. 1861. N^o 9 et 10.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 193. 1861. N^o 12.

(3) *Comptes rendus*, t. LII, p. 1044. Décembre 1861.

pas ajouter à la liste des métaux le dianium, dont M. de Kobell avait annoncé l'existence dans les columbités.

L'acide dianique n'est autre que l'acide hyponiobique. Il se dissout comme lui dans l'acide chlorhydrique additionné d'étain et donne la coloration bleu-saphir qui, selon M. de Kobell, appartient à l'acide dianique, mais qui constitue la modification bleue de l'acide hyponiobique de M. Rose.

Si M. de Kobell n'a pas réussi à obtenir la coloration bleue avec l'acide hyponiobique, c'est parce qu'il ne s'est pas mis dans la condition suivante :

Il est nécessaire pour réussir de mettre l'acide niobique en présence de l'acide chlorhydrique à un état moléculaire tel qu'il puisse s'y dissoudre partiellement et d'opérer à froid. Alors l'étain fournit la coloration bleue et la dissolution complète. M. de Kobell sera donc obligé de trouver un autre caractère de l'acide dianique, sinon il faudra renoncer à admettre l'existence du nouveau métal.

Faits pour servir à l'histoire des chlorures de tungstène,
par M. C. W. BLOMSTRAND (1).

Dans ce travail, M. Blomstrand a constaté l'exactitude des faits vérifiés ou annoncés par M. Riche (2). Il a déterminé en outre la composition d'un chlorure inférieur au perchlorure dont M. Riche a indiqué le mode de production tout en faisant ressortir les difficultés de sa préparation à l'état de pureté. Il résume de la manière suivante ce qui est connu aujourd'hui sur les chlorures de tungstène :

Il existe quatre combinaisons chlorées du tungstène :

1. Le *perchlorure de tungstène* WCl^3 . C'est le dernier produit de l'action du chlore sur le tungstène métallique, sur le sulfure de tungstène ou sur un mélange d'acide tungstique et de charbon à une forte température rouge. Sa couleur est d'un gris noir passant au violet; ses vapeurs sont d'un rouge orangé. Il cristallise en lamelles et en écailles indistinctes et décrépite en se refroidissant. L'eau le décompose très-lentement, et l'acide tungstique provenant de la décomposition est d'abord coloré.

2. Le *chlorure* W^2Cl^3 se produit par la réduction du précédent au moyen de l'hydrogène. Il est d'une couleur plus foncée; ses vapeurs sont d'un jaune verdâtre. Il est difficilement fusible et se solidifie sans décrépi-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LIXII, p. 408. 1861. N° 7.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. L, p. 15.

ter en cristallisant avec facilité. L'eau le décompose rapidement avec production d'un oxyde bleu noirâtre.

3. L'*oxychlorure* WCl^2O prend naissance comme produit intermédiaire dans les circonstances où le perchlorure et le bioxychlorure se forment en même temps, en particulier par l'action du chlore sur le sulfure de tungstène préparé par voie humide, et sur un mélange d'acide tungstique et de charbon à une température modérée. Sa couleur est d'un beau rouge; ses vapeurs sont d'un jaune orangé; il est fusible, plus volatil que les autres combinaisons chlorées du tungstène. Il cristallise très-facilement en aiguilles translucides. L'eau le transforme immédiatement en acide tungstique.

Le *bioxychlorure* $WClO^2$ se forme toujours en même temps que le perchlorure et l'oxychlorure, dans les premiers moments de la réaction. Il s'obtient surtout par l'action du chlore sur l'oxyde de tungstène. Sa couleur est jaunâtre; il se volatilise sans fondre; ses vapeurs sont incolores. Il cristallise en lamelles et est décomposé par l'eau comme l'oxychlorure.

Les bromures correspondent exactement aux chlorures, sauf le perbromure, qui n'a pas encore été obtenu. Par l'action directe du brome sur le tungstène, c'est le bromure W^2Br^3 qui prend naissance. Ce dernier est noir; sa vapeur est d'un brun pourpré foncé. Il cristallise facilement en aiguilles distinctes. L'eau le décompose rapidement avec formation d'oxyde noir.

L'*oxybromure* WBr^2O est d'une couleur un peu moins foncée que celle du bromure précédent. Les vapeurs sont d'un brun rouge. Il cristallise en aiguilles laineuses et se transforme en acide tungstique par l'action de l'eau. Il prend naissance dans des circonstances analogues à celles de la production de l'oxychlorure.

Le *bioxybromure* $WBrO^2$ se présente ordinairement en lamelles d'un jaune d'or, ressemblant à de l'or mussif. Il est infusible.

Recherches sur le didyme, le lanthane, la célite et la lanthanocélite,
par M. R. HEMMANN (1).

Purification des oxydes de lanthane et de didyme. Les oxydes de lanthane et de didyme peuvent être séparés en mettant à profit la différence de solubilité de leurs sulfates. Une solution concentrée des deux sels, préparée à froid, laisse déposer, lorsqu'on la chauffe, d'abord du sulfate de lanthane, le sulfate de didyme restant en grande partie dans

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 385. 1861. N° 7.

la liqueur. Cette dernière est ensuite évaporée à sec à la température ordinaire; en traitant par l'eau froide le mélange des cristaux, on dissout principalement le sulfate de didyme. En évaporant de nouveau la solution et en la traitant à plusieurs reprises de la même manière, on finit par obtenir séparément les deux sels assez purs.

Pour achever la purification on dissout le sel dans l'eau; on en précipite une partie par l'ammoniaque; on lave le précipité et on le mélange, encore humide, avec le reste de la solution; on laisse enfin digérer à une douce chaleur pendant plusieurs jours, en agitant fréquemment.

Si l'on a opéré sur du sulfate de lanthane impur, le sulfate basique de lanthane, mis en contact avec la solution, en précipite complètement le sulfate de didyme qu'elle renferme, et il ne reste dans la liqueur que du sulfate de lanthane pur.

Si, au contraire, on a employé du sulfate de didyme mélangé d'une petite quantité de sulfate de lanthane, le sulfate basique de lanthane du précipité se dissout complètement en précipitant à sa place une quantité correspondante de sulfate basique de didyme. Au bout de quelques jours le précipité ne contient plus que du sulfate basique de didyme pur.

Poids atomique du didyme. En précipitant le sulfate de didyme par l'oxalate d'ammoniaque et calcinant, on a trouvé un poids d'oxyde de didyme conduisant pour ce métal à l'équivalent 594,46. L'analyse du chlorure a fourni le nombre 592,54; en moyenne 593,5.

L'auteur passe ensuite en revue tous les sels connus de didyme, en ajoutant ses observations à celles de M. Marignac et à celles plus anciennes de M. Mosander.

Poids atomique du lanthane. L'analyse du carbonate de lanthane et celles du sulfate et du chlorure du même sel ont donné pour poids atomique du lanthane les nombres 581,8 — 580,9 et 579,5; en moyenne 580,7.

L'auteur admet l'existence d'un peroxyde de lanthane $\text{La}^{64}\text{O}^{65}$, de même que celle d'un peroxyde de didyme $\text{Di}^{32}\text{O}^{33}$. Ces corps diffèrent par leur couleur des protoxydes de ces mêmes métaux; ils se dissolvent dans les acides avec dégagement d'oxygène, et avec l'acide chlorhydrique ils mettent en liberté une petite quantité de chlore. Il nous semble qu'on ne peut guère considérer ces corps que comme des mélanges d'une petite quantité d'un oxyde supérieur avec le protoxyde du même métal.

Suit la description des sels de lanthane.

Dosage du lanthane et du didyme dans un mélange des deux corps. Ce dosage peut se faire par les procédés volumétriques, en transformant les deux métaux en peroxydes et en titrant la quantité d'iode mise en liberté par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'iode de potassium sur ces peroxydes. Le peroxyde de didyme met en liberté 7,070 parties d'iode, et le peroxyde de lanthane seulement 3,783 pour 100 parties d'oxyde employé. D'après l'auteur, ces proportions sont tout à fait constantes, lorsque les peroxydes ont été préparés par la calcination des nitrates avec libre accès à l'air; toutefois cette constance nous paraît bien difficile à admettre pour des oxydes d'une composition aussi compliquée.

Sur la cécrite et la lanthanocécrite. L'auteur sépare de la cécrite et nomme lanthanocécrite un minéral qui a été jusqu'ici confondu avec la cécrite et qui ne s'en distingue que par la présence d'une proportion beaucoup plus grande de lanthane, compensée par une quantité moindre de cérium. La perte au feu éprouvée par la lanthanocécrite est aussi beaucoup plus forte que celle de la cécrite.

Voici les analyses :

	Cécrite.	Oxygène.	Lanthanocécrite.	Oxygène.
Silice	21,35	1,01	16,06	8,36
Alumine	—		1,68	
Protox. de cérium	69,99		26,53	
Oxyde de lanthane	3,51		16,33	
Oxyde de didyme	3,90	1,00	18,05	12,00
Protox. de manganèse	—		0,27	
Protox. de fer	1,46		3,17	
Chaux	1,65		3,56	
Magnésie	—		1,25	
Acide carbonique	0,83		4,62	3,81
Eau	6,31	0,50	8,10 (*)	7,22
	<hr/> 100,00		<hr/> 99,64	

(*) Traces d'oxyde de cuivre et d'oxyde de cobalt.

Sur la présence du cæsium et du rubidium dans certaines matières alcalines de la nature et de l'industrie, par M. L. GRANDEAU (1).

Les eaux-mères provenant de l'évaporation de plusieurs milliers de litres d'eau de Vichy, ont donné près de 2 grammes de chlorures doubles de platine et de cæsium, de platine et de rubidium. La proportion de chacun n'a pas été déterminée.

L'eau de Bourbonne-les-Bains est beaucoup plus riche en cæsium

(1) *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 1160. Décembre 1861.

et rubidium. On a évaporé sur place 40 hectolitres de cette eau. Les eaux-mères renferment beaucoup de lithine et de chlorures de cæsium et de rubidium. M. Bunsen pense que cette eau est la source la plus abondamment pourvue jusqu'ici de ces nouveaux métaux.

L'auteur ayant eu à sa disposition les résidus de 100 kilogrammes environ de lépidolithe de Bohême, de pétalite d'Uto et de triphylline de Finlande, dont on avait extrait la lithine, y a trouvé des quantités notables d'un mélange des deux nouveaux alcalis qui s'y trouvent en quantités à peu près égales. Il en est de même du lépidolithe de Prague.

Les résidus de la fabrication du salpêtre de la raffinerie de Paris contiennent des quantités considérables de ces métaux en proportions à peu près égales.

Dans les résidus de la fabrication du salpêtre belge il y a beaucoup de rubidium et pas trace de cæsium.

Sur les combinaisons bromées du molybdène,
par M. C. W. BLOMSTRAND (1).

Bibromure de molybdène, MoBr_2 . Ce corps paraît se produire en petite quantité dans l'action du brome sur le molybdène métallique. Il se forme, en effet, dans cette réaction, indépendamment du sesquibromure et du monobromure, des aiguilles noires brillantes, décomposables par la chaleur en sesquibromure et brome libre. Elles sont déliquescentes et donnent avec l'eau une solution d'un jaune-brun, d'où les alcalis précipitent de l'hydrate d'oxyde couleur de rouille.

On n'obtient jamais qu'une faible proportion de ce corps, la température à laquelle il se décompose étant très-voisine de celle à laquelle il prend naissance.

On n'est pas parvenu à le préparer par l'action du brome sur le monobromure ou sur le sesquibromure.

Sesquibromure, Mo^2Br_3 . Cette combinaison s'obtient facilement par l'action du brome, soit sur le molybdène métallique, soit sur un mélange de charbon et d'acide molybdique. Le sulfure de molybdène MoS_2 ne peut pas être employé, parce qu'il est à peine attaqué par le brome.

Le sesquibromure est d'un vert noirâtre; il se présente le plus souvent en masses feutrées formées d'aiguilles longues et minces. Une forte chaleur le dédouble en monobromure et brome. C'est d'ailleurs un composé très-stable; l'eau ne le dissout point et ne le mouille même pas. L'acide chlorhydrique bouillant, l'acide azotique étendu et à froid

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXII, p. 433. 1861. N° 7.

ne l'attaquent pas. Les alcalis étendus le décomposent à l'ébullition, avec formation d'un hydrate d'oxyde noir.

Le *monobromure* MoBr , ou Mo^3Br^2 , Br, prend naissance, soit par la calcination du sesquibromure, soit par l'action du brome sur le molybdène métallique. Dans ce dernier cas, il se trouve dans la masse frittée d'un jaune rougeâtre, qui reste à la place du métal. Pour séparer le bromure, on traite cette masse par l'eau, qui la transforme en une poudre fine; on peut alors enlever les particules métalliques par lévigation.

Ce bromure se comporte comme le monochlorure de molybdène, c'est-à-dire comme le ferait le bromure d'un radical Mo^3Br^2 , le *bromomolybdène*. En effet, insoluble dans l'eau et dans les acides, il se dissout facilement dans les alcalis étendus bouillants, et la solution, d'un beau jaune, renferme l'oxyde de bromomolybdène combiné avec l'alcali. Lorsque la solution est abandonnée à elle-même, elle laisse déposer peu à peu des cristaux brillants d'un jaune rougeâtre, qui sont formés d'un hydrate d'oxyde de bromomolybdène, $\text{Mo}^3\text{Br}^2\text{O} + 9\text{HO}$. Si l'on sature la solution par l'acide carbonique ou l'acide acétique, on obtient un précipité amorphe renfermant $\text{Mo}^3\text{Br}^2\text{O} + 3\text{HO}$.

Si, au contraire, on additionne la solution alcaline d'acide chlorhydrique, on voit se former un précipité de chlorure de bromomolybdène.

Les alcalis concentrés décomposent complètement le monobromure de molybdène, ou bromure de bromomolybdène, en donnant du protoxyde de molybdène.

Bioxybromure de molybdène MoBrO^2 . Cette combinaison correspond au bioxychlorure de M. H. Rose. On l'obtient par l'action du brome sur l'acide molybdique chauffé. On peut aussi l'obtenir en fondant l'acide molybdique avec de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, pulvérisant la masse après refroidissement, et chauffant la poudre avec du chlorure de potassium.

Ce composé présente des cristaux tabulaires ou des lamelles indistinctes d'un beau rouge orangé et d'un éclat gras particulier, déliquescentes et donnant avec l'eau une solution incolore.

Sur une réaction de l'acide vanadique, par M. G. WERTHER (1).

Si l'on agite une solution acidulée d'un vanadate alcalin avec de l'éther ozonisé par la méthode de M. Böttger, on voit la solution se colorer en rouge, et l'éther rester incolore. L'addition d'une certaine quan-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T LXXXIII, p. 195. 1861. N° 12.

tité d'eau oxygénée et d'éther ordinaire, ou même simplement d'eau oxygénée, produit cette même coloration, analogue à celle de l'acétate ferrique. L'essence de térébenthine ozonisée agit de la même manière, mais non pas l'ozone préparée à l'aide du phosphore, ni l'oxygène dégagé du bioxyde de barium ou du bichromate de potasse par l'acide sulfurique.

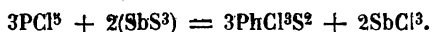
L'éther, bléni par la réaction de l'acide chromique, colore instantanément en rouge la solution acidulée d'un vanadate alcalin, et se décolore si la proportion d'acide vanadique est assez grande.

Cette réaction permet de reconnaître distinctement la présence de 1/40000^e d'acide vanadique. 1/84000^e du même acide suffit pour donner encore une légère coloration rose.

L'acide molybdique produit dans les mêmes circonstances une coloration jaune-citron de l'éther et de la solution aqueuse; mais il est nécessaire que les liqueurs ne soient pas trop étendues.

Note sur la préparation du chlorosulfure de phosphore,
par M. Ern. BAUDRIMONT (1).

Le chlorosulfure se produit avec facilité et abondance par l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfure d'antimoine.



Voici comment l'auteur conseille d'opérer :

« Dans un ballon de 2 ou 3 litres de capacité on introduit 30 grammes environ de phosphore bien sec; puis après en avoir chassé l'air par un courant d'acide carbonique sec, on y fait arriver un courant continu de gaz chloré également bien desséché, jusqu'à conversion complète du phosphore en perchlorure. On détache ensuite le ballon de l'appareil à chlore tout en le tenant fermé par un bouchon muni d'un tube à dégagement, puis on le transporte dans un endroit bien aéré (une grande cour par exemple), afin d'éviter l'action désastreuse que PCl^3S^2 exerce sur les yeux et sur les voies respiratoires. Ensuite on ouvre le ballon; on chasse l'excès de chlore à l'aide d'un soufflet; puis on y fait tomber par petites portions, à cinq ou six reprises différentes, 115 grammes de sulfure d'antimoine réduit en poudre.

« La première portion met quelques minutes à réagir. Mais bientôt le ballon s'échauffe, des vapeurs blanches s'en dégagent et une partie du produit se liquéfie. On profite de la chaleur dégagée pour ajouter

(1) *Comptes rendus*, T. LXXI, p. 499. Septembre 1861.

une nouvelle dose de SbS_3 , qui, cette fois, réagit plus vite. On continue ainsi jusqu'à épuisement de la dose de SbS_3 .

« Pendant cette réaction il faut agiter fortement le ballon afin de mouiller les parois avec le liquide qui a pris naissance. On détache ainsi des croûtes cristallines de perchlore de phosphore qui tombent alors sur SbS_3 . Lorsqu'elles sont entièrement détruites par ce sulfure et lorsqu'on voit un léger excès de celui-ci au milieu du liquide formé, l'opération est alors terminée.

« Sans laisser au liquide le temps de se refroidir, on le transvase dans une cornue bien sèche, et l'on procède à la distillation en maintenant la température entre 125 et 135° . Le chlorosulfure de phosphore distille en entraînant, quoi qu'on fasse, une certaine quantité de chlorure d'antimoine que des distillations répétées ne peuvent séparer. Mais on parvient à éliminer ce produit ainsi qu'un peu de chloroxyde de phosphore et de chlorure d'arsenic qui s'y trouvent mélangés (1) en le traitant par une dissolution étendue de sulfure de sodium.

Il faut verser le chlorosulfure dans un ballon placé au milieu d'un bain d'eau froide ou glacée et y ajouter ensuite la solution de NaS étendue au 20% . On agite à plusieurs reprises (en évitant l'élévation de la température), ce qui détermine la transformation du chlorure d'antimoine en sulfure rouge. Après quelques minutes de contact, on verse le tout dans un entonnoir à robinet en verre. Le chlorosulfure étant le plus dense, se sépare; on le soutire en ouvrant un peu le robinet et on le fait tomber dans un flacon contenant quelques fragments de chlorure de calcium fondu avec lequel on l'agite vigoureusement, lorsqu'on s'est bien assuré toutefois qu'il ne donne plus de sulfure rouge d'antimoine par une nouvelle addition de NaS . Quand le liquide a repris toute sa transparence, on le jette sur un entonnoir muni d'un petit tampon d'amiante et reposant sur la tubulure d'une cornue à l'émeri bien séchée; puis après cette filtration, qui a pour but de retenir le chlorure de calcium imprégné d'eau, on rectifie le produit par distillation. On obtient ainsi à peu près 120 grammes de chlorosulfure qu'il faut renfermer dans un flacon à l'émeri qu'on conserve sous une cloche renfermant de la chaux vive. En une semaine j'ai pu préparer ainsi plus de 1 kilogramme de chlorosulfure.

Le chlorosulfure de phosphore est un liquide assez mobile, d'une odeur vive et irritante, mais qui devient aromatique lorsqu'elle est

(1) Ces deux corps proviennent de l'oxyde d'antimoine et du sulfure d'arsenic contenus naturellement dans le sulfure d'antimoine du commerce. On pourrait l'en débarrasser préalablement en le traitant par l'ammoniaque.

atténuée. Il fume plus ou moins à l'air, peut-être parce qu'il retient quelques traces d'acide chlorhydrique. Ses vapeurs irritent fortement les yeux. Il entre en pleine ébullition à $124^{\circ},25$; sa densité est égale à 1,634.

Purifié, il se présente en aiguilles allongées peu solubles dans l'alcool et l'éther froids, fondant à 161° , bouillant de 281° à 286° , et se sublimant en paillettes vers 200° . La solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque l'attaque.

Action exercée par le perchlorure de phosphore sur plusieurs éléments chimiques, par M. Ern. BAUDRIMONT (1).

Avec le soufre on obtient des combinaisons de protochlorure de phosphore et de chlorure de soufre S^2Cl . Avec le sélénium il se produit du protochlorure de phosphore et du protochlorure de sélénium libres Se^2Cl . Il se forme aussi une combinaison de perchlorure de phosphore et de perchlorure de sélénium $SeCl^2$.

L'iode donne le chlorure ICl , qui s'unit à l'excès de perchlorure pour fournir le composé ICl,PCl^5 .

Les métaux réagissent sur ce perchlorure de 130° à 140° , et donnent naissance à du protochlorure et à des chlorures métalliques, qui s'unissent le plus souvent avec l'excès de PCl^5 pour donner des chlorures doubles; tels sont ceux d'aluminium, d'étain, de fer, de bismuth, de platine, et peut-être de zinc et de cuivre.

Si le métal est porté au rouge, la déchloruration est plus profonde. Le phosphore devient libre, ou même se combine avec le métal en excès.

L'or et le platine sont attaqués par le perchlorure de phosphore; ce dernier surtout est attaqué avec facilité.

L'antimoine est de tous les métaux celui qui réagit le plus facilement sur le perchlorure de phosphore.

Sur l'acide sulfurique monochloré, par M. A. ROSENSTHIEHL (2).

L'auteur projette du chlorure de sodium récemment fondu, et réduit en poudre, dans une cornue contenant de l'acide sulfurique anhydre, et l'expose à une douce chaleur pour fondre l'acide anhydre.

Si ce dernier contient un peu d'acide hydraté, il s'accomplit déjà à

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 637. Octobre 1861.

(2) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 658. Octobre 1861.

froid une réaction qui développe assez de chaleur pour fondre l'acide anhydre. On distille en poussant le feu jusqu'à fusion complète du résidu. Le liquide distillé est très-abondant. Pour le débarrasser des dernières traces d'acide sulfurique anhydre, une rectification sur du sel marin suffit.

Pour analyser ce liquide ainsi purifié, on le pèse dans une ampoule et on le décompose par l'eau.

∴ Le dosage du chlore et de l'acide sulfurique ainsi que la densité de vapeur conduisent à la formule S^2O^5Cl .

Cet acide sulfurique monochloré est incolore, huileux, d'une densité de 1,762, bouillant entre 145° et 150°, fumant un peu moins que l'acide sulfurique anhydre, et charbonnant avec énergie les matières organiques.

Il dégage du chlore avec les manganates, fournit avec les chromates de l'acide chlorochromique, donne du chlorure d'acétyle avec l'acétate de soude, ce qui montre que ce corps est un chlorurant énergique.

Ce n'est pas une substance nouvelle. M. H. Rose, en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur le chlorure de soufre, avait obtenu une petite quantité d'un corps huileux bouillant à 145°, dont l'analyse le conduisit à la formule $5SO^3, SCl^3$, qui est le triple de la formule précédente. M. H. Rose l'avait rejetée parce qu'elle était sans analogue.

Sur quelques combinaisons de l'iode, par M. H. KAEMMERER (1).

Acide nitroiodique. On sait que M. Millon a obtenu par l'action de l'acide azotique renfermant moins de deux molécules d'eau, sur l'iode, un corps jaune très-peu stable, qu'il regardait comme une combinaison d'acide azotique avec un oxyde de l'iode différent de l'acide iodique (2). L'auteur a préparé le même composé, soit en suivant les indications de M. Millon, soit en remplaçant l'acide azotique monohydraté par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant. Il n'est pas parvenu à purifier le produit, et il a dû se contenter d'étudier son mode de décomposition, d'après lequel il lui assigne la formule IO^4AzO^2 , en le considérant comme de l'acide iodique dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par le groupe AzO^2 .

Le composé jaune en question se dissout, sans décomposition, dans l'acide sulfurique concentré et fournit, à une température allant jusqu'à l'ébullition de l'acide, un vif dégagement de bioxyde d'azote. A la

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 65. 1861. Nos 9 et 10.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XII, p. 333.

température ordinaire et à l'air, la décomposition se fait en donnant de l'iode, de l'acide iodique, de l'acide azotique. Dans un courant d'acide carbonique, il se produit de l'acide hypoiodique IO^4 et du bioxyde d'azote.

L'action de l'acide sulfureux gazeux sur l'acide iodique anhydre à la température de 400° fournit, au bout d'un certain temps qu'il ne faut pas dépasser, un corps jaune cristallisé très-instable, auquel l'auteur assigne la formule $5IO^5 + SO^2$. En poussant plus loin la réaction, on obtient un résidu qui, abandonné pendant un jour dans l'air humide, et lavé à l'alcool et à l'eau, forme une poudre d'un jaune-brun, inaltérable à l'air et renfermant I^2O^{12} ou $IO^5 + 2IO^4$.

Les alcalis en solution aqueuse décomposent cet oxyde en acide iodique et iode libre; en solution alcoolique, ils sont sans action sur lui à la température ordinaire.

Tétrachlorure d'iode. Un échantillon de protochlorure d'iode, analysé par M. Bunsen, et conservé pendant six ans dans la collection du laboratoire de Heidelberg, a laissé déposer de petits octaèdres rouges, auxquels l'analyse a assigné la formule ICI^4 . Ils se sont sans doute formés par la décomposition du protochlorure d'iode, suivant l'équation :



Ces cristaux sont très-déliquescents.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la composition de la staurotide, par M. RAMMELSBERG (1).

On avait admis généralement que le fer se trouve dans la *staurotide* à l'état de sesquioxyde. M. Rammelsberg a reconnu que la plus grande partie de ce métal y existe sous forme de protoxyde. Malheureusement cette modification dans la composition de la staurotide ne suffit pas pour rendre simple sa formule chimique. Le rapport de l'oxygène du protoxyde à l'oxygène des sesquioxydes est presque toujours à peu près 1 : 6; mais l'oxygène de la silice varie de 4 à 9.

D'après cela la staurotide peut être considérée, dit l'auteur, comme

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 323. 1861. Nos 13 et 14.

formant un groupe de combinaisons isomorphes de la formule générale $RO, 2R^2O^3, nSiO^2$, analogue au groupe des feldspaths $RO, R^2O^3, nSiO^2$.

Voici les analyses sur lesquelles se fondent ces conclusions :

I. Massachussets. Staurotite noire; densité, 3,776.

II et III. Saint-Gothard.

IV. Franconia, New-Hampshire; brun foncé; dens., 3,764.

V. Goldenstein, Moravie; dens., 3,660-3,654.

VI. Lichtfield, Connecticut; noire; dens., 3,622.

VII. Airolo.

VIII. Lisbonne, New-Hampshire; jaune-brun; dens., 3,413.

IX. Bretagne.

X. Pitkääzanta, Finlande; gros cristaux gris; dens., 3,265.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Silice.....	28,86	29,60	35,05	35,36	35,15	36,62	43,26	49,19	50,75	51,32
Alumine.....	49,19	48,53	44,18	48,67	44,12	42,92	40,45	37,70	34,86	34,30
Peroxyde de fer	3,20	4,25	5,21	2,27	0,88	1,85	2,40	—	2,86	—
Prot. de fer..	13,32	11,50	11,48	13,05	12,16	12,80	10,92	10,69	10,45	11,01
Prot. de mang ^{ee}	1,28	0,96	—	—	1,41	0,70	—	—	—	0,42
Magnésie.....	2,24	3,12	2,86	2,19	3,06	2,93	2,09	1,64	1,80	2,32
Perte au feu...	3,43	0,76	0,95	0,27	1,27	1,00	0,45	0,58	0,38	0,59
	98,52	98,72	99,37	101,81	97,95	99,82	99,57	99,81	101,10	99,96

Analyse du nouveau minéral de l'Oural nommé wagite,
par M. RADOSZKOWSKI (1).

L'auteur a découvert en 1857, à Nijni-Jagart, cette variété de zinc silicaté concrétionné.

La surface des mamelons est hérissée de petites aspérités qui ont de l'analogie avec les zéolithes.

Sa dureté est égale à 5; sa pesanteur spécifique est de 2,707. Il est soluble dans les acides.

Sa composition est :

		Oxygène.	
Silice	26,00	13,507	} 3
Oxyde de cadmium	1,55	0,43	
Oxyde de zinc	66,09	13,13	} 3
Eau	4,07	4,177	
Oxyde de cuivre	} traces.		} 1
Protoxyde de fer			
	97,71		

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1071. Décembre 1861.

L'auteur en conclut la formule : $3\text{ZnO},\text{SiO}_3 + \text{Aq}$, et donne à ce minéral le nom de *wagite*, en l'honneur de M. Waga, naturaliste de Varsovie.

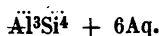
Analyse de la pholérîte de Lodève (Hérault), par M. PISANI (1).

L'auteur confirme la composition que M. Richard Müller avait attribuée aux échantillons de ce minéral, qu'il avait rencontré près de Freyberg.

L'attaque de ce silicate a été faite par le carbonate de chaux. Il a obtenu :

		Oxygène.	Rapport.
Silice	47,0	25,0	4
Alumine	39,4	18,3	3
Eau	14,4	12,8	2
	100,8		

Ce qui donne pour formule :



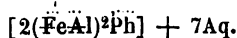
Analyse de la dufrénite de Rochefort-en-Terre (Morbihan), par M. F. PISANI (2).

La dufrénite du Morbihan présente l'aspect d'une masse mamelonnée, composée de petits rognons d'un vert sombre, à cassure fibreuse radiée, dont le diamètre est de 1 à 3 millimètres. Sa poussière est d'un vert olive. Elle est fusible au chalumeau sur le charbon en une scorie noire attirable au barreau aimanté. Elle se dissout dans les acides chlorhydrique et nitrique. Le fer y est tout entier à l'état de peroxyde. Il s'y trouve de l'alumine qui n'a pas été signalée encore dans les autres localités; elle remplace probablement le fer. Il n'y existe que des traces de manganèse.

Voici les résultats de l'analyse de M. Pisani :

		Oxygène.	Rapp.
Acide phosphorique	28,53	= 16,1	10
Peroxyde de fer	54,40	} = 18,4	12
Alumine	4,50		
Eau	12,40	= 11,0	7

Elle correspond à la formule :



(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1072. Décembre 1861.

(2) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1020. Décembre 1861.

Sur une résine fossile de Bakou, par MM. PETERSEN et FRITSON (1).

Un gisement puissant de cette résine se trouve dans une île près de Bakou. Elle est brune, d'une consistance cireuse, et brûle à une température élevée avec une flamme éclairante, en laissant un faible résidu. Elle fond à 79°, et a une densité de 0,903. Elle est insoluble dans l'eau. L'alcool et l'acide sulfurique n'en dissolvent qu'une faible partie; l'éther, la benzine et l'essence de térébenthine la dissolvent presque entièrement.

A la distillation sèche, elle a fourni, comme produit principal, de la paraffine.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Essai d'analyse de l'acide hypochlorique par les procédés iodométriques, par M. H. L. COHN (2).

L'auteur s'est proposé de faire l'analyse d'une solution d'acide hypochlorique en décomposant deux volumes égaux de la liqueur, l'un par l'iode de potassium, et l'autre par l'acide sulfureux, et en titrant l'iode dans l'un à l'aide de l'acide sulfureux, et dans l'autre l'acide chlorhydrique à l'aide de l'azotate d'argent. Il a reconnu que ce procédé ne donne pas de bons résultats, parce qu'une partie de l'acide hypochloreux se décompose en présence de l'eau, même dans l'obscurité, en acide chlorique et en acide hypochloreux, ce qui influe sur la quantité d'iode mise en liberté, sans influencer de la même manière sur le dosage du chlore.

En employant la méthode indiquée par MM. G. Calvert et Davies (3), et qui consiste à traiter par l'acide sulfureux deux portions de la solution hypochlorique, pour doser ensuite dans l'une l'acide sulfurique, et dans l'autre l'acide chlorhydrique formés, l'auteur a reconnu que le gaz dissous dans l'eau à divers moments de la préparation présente une composition constante répondant à la formule ClO^4 , que l'acide soit pré-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 82. [Nouv. sér., t. XLII.] Avril 1861.

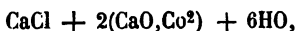
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 53. 1860. Nos 9 et 10.

(3) *Chemical Society Quarterly Journal*, t. XI, p. 193.

paré avec le chlorate de potasse et l'acide sulfurique, ou bien avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide oxalique.

Sur une combinaison de carbonate de chaux et de chlorure de calcium, par M. J. FRITZSCHE (1).

En dissolvant du chlorure de calcium cristallisé, l'auteur a remarqué qu'il restait un résidu cristallin jaunâtre aussi longtemps que la solution était concentrée, et devenant d'un blanc éclatant par l'action d'une plus grande quantité d'eau. Ce résidu n'est autre chose qu'une combinaison de chlorure de calcium et de carbonate de chaux,



combinaison qui se détruit en présence de l'eau. Elle prend naissance lorsqu'on abandonne à l'air une solution très-concentrée de chlorure de calcium, additionnée d'ammoniaque, et dans d'autres circonstances analogues.

Procédé volumétrique pour le dosage des tannins,

— par M. B. HANDTKE (2).

L'auteur propose de titrer l'acide tannique au moyen d'une solution d'acétate de peroxyde de fer additionnée d'une certaine quantité d'acide acétique ou d'acétate de soude. La présence des deux derniers corps facilite la filtration du liquide renfermant le tannate ferrique en suspension.

Le titre de cette liqueur est déterminé au moyen d'une solution normale d'acide gallotannique.

Les résultats sont assez exacts pour l'acide gallotannique, mais le procédé n'est pas applicable à tous les tannins, ceux-ci donnant bien toutes les colorations caractéristiques avec le sel de peroxyde de fer, mais pas toujours un précipité.

Sur l'influence de l'ammoniaque libre et des sels ammoniacaux sur la précipitation du nickel, du cobalt, du manganèse, du fer et de l'urane par le sulfhydrate d'ammoniaque, par M. B. FRESSENIUS (3).

M. Terreil ayant publié les résultats d'expériences d'après lesquelles l'ammoniaque et les sels ammoniacaux généraient la précipitation du

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg. Et Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 213. 1861. N° 12.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 345. 1861. N° 6.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXII, p. 257. 1861. N° 5.

manganèse, du nickel, du cobalt et du zinc par le sulfhydrate d'ammoniaque (1), M. Fresenius s'est livré sur ce sujet à un travail dont voici les conclusions :

1. Les métaux du quatrième groupe ne sont précipités que lentement, et d'une manière incomplète, des solutions pures de leurs sels, par le sulfhydrate d'ammoniaque pur et incolore ou jaune.

2. La présence d'une certaine quantité de sel ammoniac est la meilleure condition d'une précipitation rapide et complète. Lors même que pour 1 partie de métal la solution renferme de 9,000 à 18,000 parties de chlorhydrate d'ammoniaque, la précipitation n'est pas gênée, mais plutôt favorisée.

3. Il faut éviter la présence de l'ammoniaque libre lorsqu'on veut précipiter du nickel. La même base exerce à peine une influence sur la précipitation du zinc ; elle gêne très-peu celle du cobalt ; un peu plus celle du manganèse, nullement celle du fer ; elle facilite légèrement celle de l'urane.

4. Le sulfhydrate d'ammoniaque jaune (jaune clair et non pas jaune rougeâtre) est aussi bon que le sulfhydrate incolore pour précipiter le cobalt et le fer ; il vaut un peu mieux pour le nickel et le manganèse, et est moins avantageux pour l'urane et le zinc ; encore ces différences portent-elles plutôt sur la rapidité de la précipitation que sur sa perfection plus ou moins grande.

5. Il est toujours bon d'éviter l'emploi d'un trop grand excès de sulfhydrate, quoique cet excès ne nuise pas sensiblement lorsque la liqueur renferme du sel ammoniac.

6. Pour précipiter un ou plusieurs des métaux du quatrième groupe par le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut neutraliser exactement la liqueur par l'ammoniaque, ajouter si cela est nécessaire une quantité suffisante de sel ammoniac, puis mélanger avec un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et abandonner le liquide pendant 24 et même 48 heures dans un endroit chaud. Le matras renfermant le mélange doit être rempli jusqu'au goulot et bouché.

7. En opérant ainsi qu'il vient d'être indiqué, on est sûr de précipiter tous les métaux du groupe en question, même dans des liqueurs renfermant dans 400,000 parties 1 partie d'oxyde. Dans la plupart des cas la précipitation a lieu d'une manière suffisante pour une dilution beaucoup plus grande encore.

(1) *Comptes rendus*, t. XLV, p. 692. 1857.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la composition et les propriétés de quelques cinnamates,

par M. E. KOPF (1).

Les cinnamates, dont un certain nombre a déjà été examiné par M. Herzog, ont été préparés avec de l'acide cinnamique retiré du styrax liquide.

Les cinnamates alcalins sont très-solubles dans l'eau ; à l'exception du cinnamate d'ammoniaque, ils sont peu solubles dans les solutions alcalines concentrées ; les cinnamates à base alcalino-terreuse sont peu solubles à froid et plus solubles à chaud. Les autres sont insolubles. L'addition d'une petite quantité d'acide acétique augmente généralement leur solubilité ; l'eau bouillante décompose partiellement les cinnamates à base terreuse.

Cinnamate de potasse $C^{18}H^7KO^4$. Difficilement cristallisable dans l'eau, mais cristallisant en belles paillettes nacrées anhydres dans une solution bouillante de potasse concentrée.

Cinnamate de soude $C^{18}H^7NaO^4$. Cristallise en croûtes surmontées de houppes de petites aiguilles. Dissous dans la soude, il cristallise en belles aiguilles renfermant un équivalent d'eau de cristallisation.

Cinnamate ammonique $C^{18}H^8O^4, H^3Az$. Cristallise en paillettes ou en petites aiguilles. De l'ammoniaque se dégage par l'évaporation à l'air.

Cinnamate de chaux $C^{18}H^7CaO^4 + 3Aq$. Belles aiguilles blanches brillantes, formées de lames minces nacrées présentant des parallélogrammes presque rectangulaires. Il perd un équivalent d'eau quand on le laisse à l'air, et les deux autres à 150° .

Cinnamate de baryte $C^{18}H^7BaO^4 + 2Aq$. Lames nacrées, irrégulières, transparentes. Devient anhydre à 140° . Distillé avec un excès d'hydrate de baryte, il fournit du cinnamène $C^{16}H^8$ presque pur.

Cinnamate de strontiane $C^{18}H^7SrO^4 + 4Aq$. Aiguilles blanches, nacrées, presque opaques, composées de prismes très-petits, plus solubles à chaud qu'à froid.

Il perd 2 équivalents d'eau dans l'air sec, et devient anhydre à 140° .

Cinnamate de magnésie $C^{18}H^7MgO^4 + 3Aq$. Sel cristallisé à froid en petites aiguilles blanches qui se ternissent à l'air. Le sel déposé d'une solution bouillante est $C^{18}H^7MgO^4 + 2Aq$, et se présente en aiguilles

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 634. Octobre 1861.

brillantes groupées en houppes. Il fond vers 200° et devient anhydre.

Cinnamate de manganèse $C^{18}H^7MnO^4 + 2Aq.$ Précipité blanc jaunâtre qui cristallise dans l'eau bouillante aiguillée d'acide acétique en paillettes jaunâtres brillantes.

Cinnamate de zinc $C^{18}H^6ZnO^4.$ Précipité blanc. Repris par l'eau bouillante, il cristallise en aiguilles prismatiques brillantes transparentes.

Cinnamate de cuivre $C^{18}H^7CuO^4 + xCuO,HO.$ Le sel obtenu par double décomposition est basique et très-hydraté. Chauffé, il se décompose en acide cinnamique, en cinnamène, et laisse un dépôt carboneux de cuivre métallique.

Cinnamate de plomb $C^{18}H^7PbO^4.$ Précipité blanc qu'on obtient aussi en lames aplaties ou allongées, en aiguilles et en petits grains durs et arrondis.

Cinnamate argentique $C^{18}H^7AgO^4.$ Précipité blanc ou aiguilles soyeuses, nacrées, constituées par de petites lamelles allongées présentant souvent des bifurcations.

Cinnamène $C^{16}H^8.$ Complètement identique avec le styrol, car il se transforme comme lui en métastyrol.

Ce changement s'opère non-seulement à une température voisine de l'ébullition, mais encore, à la longue, à la température ordinaire.

Cette propriété, jointe au pouvoir réfringent très-considérable de ce corps, permettrait peut-être d'utiliser le cinnamène pour en remplir des lentilles ou des prismes creux.

Nitrocinnamates. L'acide nitrocinnamique, quoique très-faible, forme des sels neutres et décompose les carbonates alcalins. Les sels alcalins sont seuls très-solubles. Ils déflagrent par la chaleur.

Nitrocinnamate de potasse $C^{18}H^6(AzO^4)KO^4.$ Cristallise en groupes mamelonnés. Cristaux prismatiques dans une solution alcaline.

Nitrocinnamate de soude $C^{18}H^6(AzO^4)NaO^4.$ Semblable au précédent.

Nitrocinnamate d'ammoniaque $C^{18}H^6(AzO^4)NH^4O^4.$ Le sel ammonique perd son ammoniaque quand on l'évapore à sec. Sa solution ne précipite les sels de chaux, de strontiane et de magnésie que lorsqu'elle est concentrée.

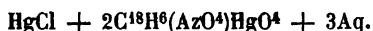
Nitrocinnamate de baryte $C^{18}H^6(AzO^4)BaO^4 + 3Aq.$ Par refroidissement d'une solution bouillante il cristallise en cristaux aciculaires jaunâtres groupés en étoiles.

Nitrocinnamate de strontiane $C^{18}H^6(AzO^4)SrO^4 + 5Aq.$ Peut être obtenu en cristaux jaunâtres groupés en mamelons assez solubles dans l'eau froide.

Nitrocinnamate de chaux $C^{18}H^6(AzO^4)CaO^4 + 3Aq$. Petits grains agglomérés, blancs jaunâtres, cristallins.

Nitrocinnamate de magnésie $C^{18}H^6(AzO^4)MgO^4 + 6Aq$. Mal cristallisé, assez facilement soluble dans l'eau chaude.

Nitrocinnamate mercurique $C^{18}H^6(AzO^4)HgO^4$. Préparé par double décomposition, il est sous forme d'un précipité brunâtre anhydre. Les eaux-mères laissent déposer une masse cristalline formée de houppes arborescentes qui constituent un sel double



Nitrocinnamate argentique $C^{18}H^6(AzO^4)AgO^4$. Précipité blanc jaunâtre, insoluble; chauffé avec précaution, il se décompose sans projection.

Nitrocinnamate de cuivre $C^{18}H^6(AzO^4)CuO^4$. Précipité bleu verdâtre, qui à l'air devient plus foncé. Distillé avec du sable, il fournit de l'acide benzoïque, du cinnamène nitrique $C^{16}H^7(AzO^4)$ et un peu de nitrobenzine.

Nitrocinnamate méthylïque $C^{20}H^9AzO^8 = C^{18}H^6(AzO^4)(C^2H^3)O^4$. On chauffe l'acide avec de l'esprit de bois additionné d'acide sulfurique ou saturé de gaz chlorhydrique. Le mélange se fluidifie et donne une liqueur brune, dont l'éther le sépare en cristaux par le refroidissement.

Sur un nouveau dérivé de l'acide benzoïque,

par MM. P. SCHUTZENBERGER et R. SENGENWALD (1).

Lorsqu'on prépare l'acide oxybenzoïque par l'action de l'acide azoteux sur l'acide benzamique, il se forme, outre l'acide oxybenzoïque qui est le produit principal, une petite quantité d'un corps brun qui s'attache aux parois du vase. Dans une de ces préparations les auteurs ont obtenu par hasard une grande quantité de ce corps brun. On l'a purifié en le lavant à l'eau et le traitant par l'ammoniaque aqueuse, qui le dissout.

En saturant la solution brune par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité brun floconneux qui, lavé avec soin, constitue un produit fournissant à l'analyse des résultats très-concordants, quel que soit le nombre de dissolutions dans l'ammoniaque.

Ce corps séché est brun, amorphe, friable; il se dissout dans les alcalis et donne des sels bruns, incristallisables, qui fournissent, avec les sels métalliques, des précipités bruns amorphes. Il ne contient pas d'azote.

Les auteurs le considèrent comme un acide libasique qu'ils nomment acide *benzulmique*. Ils le représentent par la formule $C^{22}H^{10}O^{12}$.

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 974. Novembre 1861.

[Sur l'action du brome sur l'acide butyrique,]

par M. R. SCHNEIDER (1).

Acide monobromobutyrique. Ce corps a été obtenu en chauffant en vase clos, à la température de 140° à 150°, 2 volumes environ d'acide butyrique et 1 volume de brome. L'excès d'acide butyrique a été enlevé au moyen d'une certaine quantité d'eau, et l'acide monobromobutyrique restant a été desséché à l'aide du chlorure de calcium. L'acide bromobutyrique est soluble dans 15 fois son poids d'eau, et dissout lui-même une certaine quantité (environ 20 %) de ce liquide, qui ne peut pas lui être enlevé par la distillation; celle-ci détermine en effet une décomposition de l'acide. La densité est de 1,54. Il se dissout sans altération, à chaud, dans l'acide azotique d'une densité de 1,2. Au contact du zinc métallique, il se transforme en bromure de zinc et acide butyrique.

Par l'ébullition avec l'ammoniaque, il se forme du bromhydrate d'ammoniaque et un acide qui est sans doute l'acide *amido-butyrique*.

Les sels de potasse et de soude s'obtiennent en saturant l'acide par les carbonates de ces bases. Ils cristallisent lorsqu'on abandonne sur du chlorure de calcium leur solution évaporée jusqu'à consistance sirupeuse; ils sont déliquescents.

Le sel de chaux cristallise très-difficilement et attire l'humidité de l'air.

Avec l'acétate et avec le sous-acétate de plomb, on obtient deux sels blancs amorphes $C^8H^6BrPbO^4$ et $C^8H^6BrPbO^4 + 2PbO$.

Le sel d'argent constitue un précipité blanc cristallin, qui se dépose lorsqu'on traite une solution de bromobutyrate de potasse par l'azotate d'argent. Il se colore rapidement même à la lumière diffuse. Lorsqu'on le chauffe dans l'eau, il se décompose avec dépôt de bromure d'argent et production d'un acide qui est sans doute l'acide butylactique de M. Wurtz.

L'*éther monobromobutyrique* se prépare facilement par les procédés ordinaires. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,33 à 15°. Il bout vers 185°.

L'*acide dibromobutyrique* se prépare et se purifie de la même manière que l'acide monobromobutyrique. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier; il faut 30 fois son poids d'eau pour le dissoudre. Sa densité est de 1,97.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxiii, p. 169. 1861. N° 5.

L'action du zinc et de l'acide sulfurique étendu sur l'acide bibromobutyrique régénère l'acide butyrique.

Les sels de l'acide bibromobutyrique ressemblent aux sels de l'acide monobromé. Ils cristallisent difficilement. L'éther bibromobutyrique constitue un liquide incolore, très-dense, d'une odeur pénétrante et peu agréable. L'acide bibromobutyrique ne paraît pas identique avec l'acide *bromotriconique* de M. Cahours (1).

En faisant réagir 4 atomes de brome sur 1 molécule d'acide bromobutyrique, à la température de 150° à 180°, pendant 24 heures, l'auteur a vu se séparer dans le liquide des cristaux aciculaires solubles dans l'éther, qu'il suppose constituer l'acide *tétrabromobutyrique*.

Sur le rétène, par M. J. FRITZSCHE (2).

L'auteur propose le nom de *rétène* pour désigner un carbure d'hydrogène découvert il y a quelques années par M. Knauss dans les produits de distillation d'un goudron de bois, et décrit par M. Fehling (3) et par l'auteur lui-même (4) avec des résultats peu concordants. M. Fritzsche a, depuis son premier travail, retrouvé le même hydrocarbure dans les bois fossiles résineux d'une tourbière desséchée située à Redwitz dans le voisinage du Fichtelgebirg, où ce corps accompagne la résine fossile appelée *fichtelite*.

La *scheererite* d'Uzerach (canton de Saint-Gall), qui se rencontre dans des circonstances analogues, n'est autre chose que du rétène. Enfin on peut rapporter également au rétène la *phyllorétine* qui provient des tourbières de Hottegaard (Danemark).

Le rétène a été extrait du bois fossile au moyen de l'alcool fort; la solution alcoolique, évaporée à siccité, a laissé un résidu qui a été repris par le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone a été évaporé, et la masse résineuse restante a été dissoute dans une petite quantité de benzine et saturée à chaud d'acide picrique. Par le refroidissement, il s'est déposé une bouillie formée d'aiguilles cristallines jaunes; ces dernières ont été séparées du liquide par filtration, puis exprimées et soumises à la cristallisation dans l'alcool additionné d'un excès d'acide picrique.

Les analyses du rétène et de sa combinaison avec l'acide picrique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XIX, p. 507.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXII, p. 321. 1861. N^o 6.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 388.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 264.

conduisent à la formule $C^{36}H^{18}$, qui diffère par 2C en moins de celle indiquée précédemment par l'auteur. Cette même formule a été vérifiée par l'étude de la combinaison que le rétène forme avec l'acide sulfurique. Lorsqu'on introduit peu à peu dans 250 grammes d'acide sulfurique étendu, 30 grammes environ de rétène, on voit le liquide déposer, au bout de quelques jours, une grande quantité de cristaux aciculaires. Ces cristaux, privés, à l'aide de briques absorbantes, d'une partie de l'acide sulfurique qui les mouille, ont été saturés par le carbonate de baryte et ont fourni un sel cristallisant en aiguilles incolores et représenté par la formule $C^{36}H^{18}Ba^2S^4O^{12}$.

Le rétène forme donc avec l'acide sulfurique une combinaison correspondant à l'acide disulfonaphtalique et qu'on peut appeler *acide disulforéténique*.

L'acide disulforéténique libre s'obtient par évaporation sous forme d'une masse sirupeuse qui prend une consistance cireuse par le refroidissement et qui est alors formée de petites aiguilles cristallines entre-croisées. Il est soluble dans l'alcool. Il paraît se combiner avec 10 molécules d'acide sulfurique pour former un corps cristallisé. Par l'action de l'acide sulfurique à 170 ou 180° sur le rétène, il se forme une masse poisseuse d'un vert noirâtre qui se dissout peu à peu dans l'eau en laissant une poudre blanche. La solution, précipitée par l'ammoniaque, fournit une matière presque insoluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et cristallisable de sa solution alcoolique. Les acides étendus la dissolvent à chaud et laissent déposer par le refroidissement un précipité floconneux ou gélatineux. Elle forme des combinaisons cristallines avec les acides chlorhydrique, oxalique et picrique.

L'acide sulfurique concentré agit énergiquement sur cette matière et paraît se transformer en un acide différent de l'acide disulforéténique. L'analyse conduit à la formule $C^{36}H^{20}S^2O^8$, qui correspond à celle de l'acide monosulforéténique additionné de 2 molécules d'eau. Peut-être l'action de l'acide sulfurique concentré ne consiste-t-elle qu'en une déshydratation transformant le corps en question en acide monosulforéténique.

M. Fritzsche cite encore des expériences de M. Knauss, d'après lesquelles ce chimiste a obtenu, par l'action sur le rétène du mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide ordinaire, et par saturation au moyen du carbonate de plomb, trois sels différents : le premier $C^{30}H^{15}PbS^2O^6$, soluble dans l'eau bouillante seulement et se déposant par évapora-

tion en flocons amorphes; le second, $C^{18}H^{17}PbS^2O^6$, très-peu soluble à froid, facilement soluble à chaud et se séparant par refroidissement en flocons blancs; enfin le troisième, $C^{12}H^6PbS^2O^6$, se prenant en gelée par le refroidissement de la solution concentrée.

Sur la solanine et ses produits de dédoublement,
par **MM. C. ZWENGER et A. KIND** (1).

La solanine, qui fait l'objet de ces recherches, a été extraite des germes de pommes de terre d'après la méthode indiquée par M. Reuling.

Les germes frais, convenablement divisés, sont épuisés par l'eau bouillante faiblement acidulée d'acide sulfurique, et la décoction est précipitée à chaud par l'ammoniaque. La solanine se précipite ainsi rapidement avec une certaine quantité de phosphate de chaux. Le précipité est recueilli, séché et épuisé par l'alcool bouillant. Par le refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer la solanine presque complètement. On la purifie par trois ou quatre cristallisations dans l'alcool. On reconnaît qu'elle est pure à ce caractère: qu'elle se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique froid et moyennement concentré. Dans cette préparation il est essentiel de n'employer que des germes de pommes de terre frais et courts.

La solanine se dissout difficilement dans l'alcool froid, plus facilement dans l'alcool bouillant. Elle se dépose du sein de la solution alcoolique chaude en aiguilles très-fines, incolores, soyeuses, qui apparaissent sous le microscope en prismes rectangulaires droits. La solanine est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther. Elle possède une saveur faiblement amère. Elle ne fond qu'à 235° en se colorant en jaune. Par le refroidissement, le liquide se prend en une masse amorphe. Lorsqu'on l'expose à une plus forte chaleur, la solanine se décompose, répand une odeur de caramel et donne un sublimé de solanidine. Par la distillation sèche, la solanine donne une masse épaisse, acide, qui, indépendamment de produits empyreumatiques, tient en suspension de la solanidine. La solanine n'éprouve aucune décomposition lorsqu'on la chauffe avec de la potasse caustique. Elle réduit à l'ébullition le nitrate d'argent et le chlorure d'or, mais elle ne précipite pas une solution alcaline d'oxyde cuivrique. Elle possède une réaction alcaline extrêmement faible. Elle se dissout facilement dans les acides étendus et forme avec eux des sels neutres ou acides, ordi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxviii, p. 129. [Nouv. sér., t. xliii.]
Mars 1864.

noirement amorphes. Les sels neutres possèdent une réaction faiblement acide, une saveur amère et brûlante. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool et dans une petite quantité d'eau. Une grande quantité d'eau les décompose, surtout à chaud, en produisant un précipité blanc, floconneux, de solanine. Le sulfate acide de solanine est seul inaltérable par l'eau, même bouillante.

L'acide nitrique concentré dissout la solanine à froid en formant une liqueur incolore; mais au bout de peu de temps la solution prend une coloration pourpre magnifique qui disparaît bientôt.

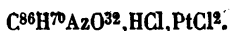
La solanine est facilement dédoublée à chaud par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et ajoutés en excès. Il se forme dans cette circonstance un sel de solanidine à peine soluble dans les acides étendus et qui se sépare à l'état cristallin, tandis qu'il reste du sucre en dissolution. Cette décomposition s'opère même à froid, de telle sorte qu'une solution sulfurique ou chlorhydrique de solanidine, parfaitement limpide, laisse déposer au bout de quelque temps un précipité floconneux volumineux qui constitue, non pas un sel de solanidine, mais les sels de deux nouveaux alcaloïdes. Dans ce cas encore le sucre reste en dissolution.

La solanine est azotée. Sa composition est exprimée par la formule :

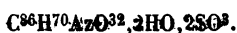


On a examiné les sels de solanine suivants :

Chlorhydrate de solanine. Précipité gélatineux obtenu en dissolvant la solanine dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique et en précipitant la solution alcoolique par l'éther. Ce sel forme avec le chlorure de platine un sel double qui constitue un précipité jaune floconneux, insoluble dans l'éther et renfermant



Le *sulfate acide de solanine* obtenu, comme le chlorhydrate, en précipitant la solution alcoolique par l'éther, constitue à l'état sec une masse blanche amorphe fortement acide, et qui renferme

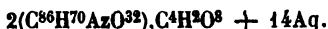


Le *sulfate neutre de solanine* reste, après l'évaporation de sa solution aqueuse dans le vide, sous forme d'une masse incolore transparente, gommeuse, qui renferme



(1) La formule $C^{86}H^{74}AzO^{32}$ s'accorde encore mieux avec les analyses des auteurs.

L'oxalate de solanine forme des croûtes blanches cristallines, qui ferment probablement



Solanidine. On l'obtient facilement en dissolvant la solanine dans un excès d'acide sulfurique très-étendu et en faisant bouillir la solution jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur jaune et qu'elle commence à se troubler. Par le refroidissement le sulfate de solanidine se sépare, pour la plus grande partie, sous forme d'une poudre blanche cristalline. Si l'on chauffait au delà du point indiqué, le sulfate de solanidine se déposerait sous forme d'une masse résineuse molle, mais qui, arrosée d'eau froide, reprendrait une texture cristalline. Les cristaux de sulfate de solanidine sont dissous dans l'alcool étendu, et la solution est décomposée à chaud par le carbonate de baryte. Le précipité renferme indépendamment du sulfate et de l'excès de carbonate de baryte, la solanidine, qu'on obtient en épuisant par l'alcool absolu bouillant le précipité séché à l'air.

La solution filtrée chaude laisse déposer par le refroidissement des cristaux blancs de solanidine. On les purifie en les dissolvant à froid dans l'éther et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. Au besoin on répète ce traitement plusieurs fois.

A l'acide sulfurique on peut substituer avec avantage, dans cette préparation, de l'acide chlorhydrique étendu; le chlorhydrate de solanidine, moins soluble que le sulfate, se dépose facilement et complètement et peut être purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. On obtient ainsi un précipité gélatineux qu'on fait cristalliser dans l'alcool et finalement dans l'éther.

La solanidine se dissout facilement dans l'alcool concentré chaud et dans l'éther, même froid. L'eau bouillante n'en dissout que de très-petites quantités. Les solutions alcoolique et éthérée la laissent déposer en aiguilles incolores longues, très-fines et très-soyeuses. Par une évaporation plus lente elle se dépose quelquefois en cristaux plus volumineux qui présentent, sous la loupe, des prismes quadrilatères. La solution alcoolique de solanidine possède une saveur amère et un peu astringente. La solanidine est inaltérable à 100°. Elle fond au-dessus de 200°. Chauffée au delà de son point de fusion elle se sublime, surtout dans un courant d'air. Elle n'éprouve aucune altération lorsqu'on la fait bouillir avec la potasse caustique. Elle ne réduit ni le nitrate d'argent, ni le chlorure d'or, ni les solutions alcalines d'oxyde cuivrique.

L'acide sulfurique concentré colore la solanidine en rouge, et la

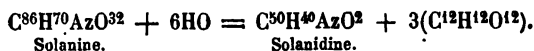
dissout peu à peu en donnant une solution rouge. Celle-ci renferme deux nouveaux alcaloïdes qui peuvent être précipités par l'addition d'eau.

La solanidine possède une réaction alcaline un peu plus prononcée que celle de la solanine. Elle forme, avec les acides, des sels neutres et acides qui, en général, cristallisent bien. Les sels neutres possèdent une réaction neutre ou à peine acide, une saveur fortement amère et astringente, et se distinguent par leur faible solubilité dans l'eau et dans les acides.

Les analyses de la solanidine et de ses sels conduisent pour cette base à la formule $C^{50}H^{40}AzO^2$ (1).

En neutralisant par le carbonate de baryte la liqueur acide d'où la solanidine s'était déposée et en évaporant au bain-marie la liqueur filtrée, on obtient un résidu dont l'eau froide extrait du glucose. On a obtenu ce corps à l'état cristallisé avec tous ses caractères et la composition $C^{12}H^{14}O^{14}$.

La solanidine et le glucose sont les seuls produits de dédoublement de la solanine sous l'influence des acides, dédoublement qu'on peut exprimer par l'équation suivante :



Il résulte de ce qui précède que les alcaloïdes possèdent, comme d'autres corps, la propriété de former des combinaisons conjuguées avec le glucose, c'est-à-dire de véritables glucosides. En conséquence, il n'est pas impossible que quelques-uns des alcaloïdes que nous connaissons ne soient autre chose que des produits de dédoublement de gluco-alcaloïdes analogues à la solanine et encore inconnus.

Sur quelques métamorphoses de l'arbutine, par M. A. STRECKER (2).

L'auteur a fait voir antérieurement (3) que l'arbutine se dédouble sous l'influence des acides faibles en glucose et hydroquinone, et que l'action du chlore sur ce corps fournit des substances qui peuvent être regardées comme des produits de substitution, soit de l'arbutine, soit de l'hydroquinone ou de la quinone.

Voici quelques autres métamorphoses analogues. L'arbutine se dis-

(1) La formule $C^{50}H^{41}AzO^2$ exige C = 80,9; H = 11,05. Les auteurs ont trouvé en moyenne C = 80,9; H = 11,15. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxviii, p. 292. [Nouv. sér., t. xlii.] Juin 1861.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cviii, p. 230. Et *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 67.

sout en grande quantité dans l'acide azotique concentré. La liqueur ne laisse pas déposer de cristaux par simple évaporation; mais si on l'additionne de plusieurs fois son volume d'alcool, on voit se séparer de minces aiguilles d'un jaune clair, facilement solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ces cristaux fondent lorsqu'on les chauffe, et se prennent, par refroidissement, en une masse cristalline. Leur solution ne donne pas de précipité avec les sels métalliques. Ils renferment $C^{24}H^{14}(AzO^1)^2O^{14} + 4HO$ et constituent par conséquent la *binitroarbutine*.

Une solution de binitroarbutine maintenue quelque temps à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, laisse déposer, par le refroidissement, des lamelles brillantes d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude, l'alcool ou l'éther. L'éther les enlève à leur solution aqueuse. Cette solution donne à la peau, d'une manière permanente, une coloration d'un pourpre intense. La solution aqueuse se colore en violet par l'action des alcalis et de l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale devient pourpre par l'ébullition en perdant de l'ammoniaque, et abandonne par l'évaporation des cristaux d'un vert métallique ressemblant à la murexide.

L'analyse des cristaux jaunes prouve qu'ils sont formés d'hydroquinone binitrée $C^{12}H^4(AzO^1)^2O^4 + 3HO$.

On voit que l'hydroquinone nitrée ne peut pas être obtenue directement par l'action de l'acide azotique sur l'hydroquinone, parce que cet acide transforme l'hydroquinone en quinone.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse d'arbutine, on voit bientôt se déposer des lamelles cristallines jaunes qui sont formées par un mélange de diverses quinones chlorées.

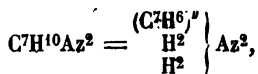
Recherches sur les ammoniacques polyatomiques (diamines aromatiques), par M. A. W. HOFMANN (1).

La transformation si facile de la benzole C^6H^6 en nitrobenzole $C^6A^5AzO^2$ et en phénylamine C^6H^7Az conduisait naturellement à l'idée de chercher si la dinitrobenzole $C^6H^5 \begin{matrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix}$ ne deviendrait pas la source de la phénylène-diamine $C^6H^4 \begin{matrix} H^2Az \\ H^2Az \end{matrix}$.

M. Hofmann ayant reçu un échantillon d'un alcaloïde cristallisé qui avait été obtenu comme produit secondaire dans les ateliers aniliques de M. Ch. Collin, à Paris, reconnu que cette substance était un des

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 889. Novembre 1861. (C = 12 — O = 16.)

composés diatomiques qu'il avait si souvent essayé de préparer. En effet, l'analyse de ces cristaux a conduit à la formule :



formule qui représente la toluylène-diamine, diamine primaire de la série toluyligène.

Ce composé devait évidemment son origine à la dinitrolole, produit accidentel de la transformation nitrique de la toluole existant constamment dans la benzole du commerce.

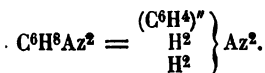
L'expérience a vérifié cette manière de voir.

En distillant la dinitrolole, préparée au moyen de la toluole par les procédés ordinaires avec de l'acide acétique et du fer métallique, on obtient la base cristalline de M. Ch. Collin avec toutes ses propriétés.

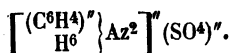
L'examen a été étendu aux composés dinitriques des homologues de la toluole; M. Hofmann ne mentionne pour le moment que les propriétés les plus saillantes de la phénylène-diamine et de la toluylène-diamine.

Phénylène-diamine.

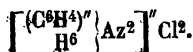
Récemment distillé, ce corps se présente à l'état d'une huile pesante faiblement colorée; exposé à l'air, il brunit rapidement comme la phénylamine. Il bout vers 280° et distille sans altération. Cette base est quelque peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ces solutions possèdent une réaction fortement alcaline. La base renferme



La phénylène-diamine est diacide. Son sulfate, facilement soluble dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide, s'obtient en très-beaux cristaux et possède la composition suivante :



Le dichlorure, qui se précipite en fines aiguilles par l'addition de l'acide chlorhydrique à la solution de la base, contient



Ce sel se combine facilement avec le dichlorure de platine en donnant naissance à un composé magnifique cristallisant en longues aiguilles jaune d'or.

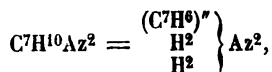
La phénylène-diamine est remarquable par la tendance à cristalliser qui distingue ses sels et ses autres dérivés. Le bromure et l'iodure se prennent en masse aussitôt qu'on met en contact la base avec les acides respectifs. Les sels ainsi obtenus cristallisent facilement dans l'eau et surtout l'alcool. Le nitrate et l'oxalate sont aussi des sels parfaitement cristallisés.

Les sels de la phénylène-diamine sont facilement décomposés par les alcalis fixes qui en séparent la base à l'état de globules huileux. L'ammoniaque produit le même effet; mais la base se dissout dans le moindre excès, formant une solution brun foncé qui paraît contenir un produit de décomposition. Cette circonstance expliquerait pourquoi les bases diatomiques ne s'obtiennent pas par la réduction au moyen du sulfure d'ammonium.

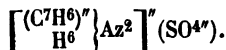
Toluyène-diamine.

Solide, cristalline, franchement soluble dans l'eau bouillante, formant une solution alcaline, très-soluble dans l'alcool et l'éther, elle se dépose de l'eau bouillante en aiguilles qui peuvent atteindre un pouce de longueur. Comme la phénylène-diamine, cette substance se colore légèrement au contact de l'air. Une nouvelle cristallisation dans l'eau n'enlève pas cette teinte, qui ne cède qu'au traitement par le charbon animal. La solution aqueuse noircit rapidement. Elle fond à 99° et distille sans altération à 280° environ.

L'analyse de la toluyène-diamine a conduit à la formule



formule qu'on a vérifiée par l'examen d'un sulfate cristallisé en longs prismes parfaitement bien formés, qui prennent à l'air une teinte cramoisie. Ce sel renferme



Le dibromure cristallise en aiguilles courtes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le dichlorure est très-soluble dans l'eau, même à froid; il cristallise facilement dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le sel platinique se sépare en écailles jaune d'or, par l'addition du dichlorure de platine à la solution du sel précédent. Pour éviter des pertes, il faut laver à l'alcool, le sel platinique étant franchement soluble dans l'eau.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples,

par M. V. REGNAULT (1).

Dans ce mémoire, M. Regnault rend compte des expériences qu'il a faites dans ces dernières années pour déterminer la chaleur spécifique de quelques corps simples qu'il n'avait pas encore réussi à se procurer en quantité suffisante ou à un assez-grand degré de pureté. La méthode de M. Regnault est celle qu'il a déjà employée dans ses anciennes recherches. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LXXIII, p. 20.) Il a substitué au chauffage de son étuve par un feu de charbon, le chauffage à l'aide d'une lampe à gaz. Une disposition particulière de l'étuve rend les opérations très-simples. On peut, dans la chaudière, remplacer l'eau par d'autres liquides, de manière à obtenir des températures stationnaires, soit inférieures, soit supérieures à 100°. On peut même faire varier la température stationnaire fournie par la vapeur d'un même liquide en ébullition, en opérant à une pression différente de la pression atmosphérique.

Pour les corps qui se liquéfient ou se ramollissent par l'action de la chaleur, M. Regnault a employé un appareil qui lui permet d'abaisser à un degré déterminé la température du corps en expérience. Le plus fort abaissement de température dans ces expériences (tout en conservant dans l'appareil une température bien stationnaire) a été obtenu par l'évaporation de l'ammoniaque liquéfiée traversée par un courant d'air. En réglant ce courant on peut obtenir des températures stationnaires à un degré quelconque compris entre — 40° et — 80°. La grande chaleur latente de vaporisation de l'ammoniaque rend cette régularisation très-facile.

Magnésium.

L'auteur a opéré sur du magnésium préparé par M. Rousseau d'après la méthode de MM. Henri Deville et Caron. Le culot de magnésium pesant plus de 90 grammes, a été enveloppé de feuilles de plomb superposées.

	I.	II.	Moyenne.
Chaleur spécifique	0,2466	0,2533	0,2499

Le produit $C \times p$ de la chaleur spécifique par le poids atomique du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXIII, p. 5. Septembre 1861.

magnésium 150,0 est 37,49, nombre qui se rapproche sensiblement de celui qu'on obtient en moyenne pour la plupart des corps simples solides en multipliant le poids atomique par la chaleur spécifique. Le magnésium rentre donc dans la loi des chaleurs spécifiques des corps simples, ce qui s'accorde avec la formule MgO pour la magnésie.

Lithium.

Dans un mémoire antérieur l'auteur avait déterminé la chaleur spécifique du chlorure de lithium et avait conclu que l'équivalent 80,37 du lithium devait être divisé par 2 pour satisfaire à la loi des chaleurs spécifiques. La formule de la lithine devenait alors Li^2O , analogue aux formules K^2O , Na^2O proposées par M. Regnault pour la potasse et la soude, en se fondant sur des considérations du même ordre. M. Regnault a jugé utile de vérifier sa manière de voir en opérant directement sur le lithium métallique. M. Regnault s'est servi d'un échantillon de lithium préparé par M. Troost (1) lors de ses recherches sur les composés lithiques. L'échantillon de lithium pesait entre 1 et 2 grammes. Ce lithium a été enveloppé et comprimé dans des feuilles de plomb.

La chaleur spécifique du lithium a été trouvée en moyenne = 0,9408. Le produit $0,9408 \times 40,18 = 37,8$. En adoptant l'équivalent 40,18 (2) pour le lithium, la formule de la lithine devient Li^2O , et l'on satisfait à la loi des chaleurs spécifiques.

Osmium.

Moyenne pour C = 0,03113 en opérant sur de l'osmium préparé par M. Chapuis, fabricant de platine. Une expérience plus ancienne faite sur l'osmium préparé par M. Frémy avait donné 0,03063. Or $0,03113 \times 1244,2$, équivalent admis pour l'osmium, donne le produit 38,1, ce qui indique que cet équivalent satisfait à la loi des chaleurs spécifiques.

Rhodium.

C en moyenne = 0,05527. $C \times p = 0,05527 \times 652,1 = 37,8$.

Le rhodium avait été obtenu par M. Chapuis et avait été frappé en médaille.

Iridium.

Les dernières déterminations ont été faites sur un culot d'iridium purifié et fondu dans une coupelle en chaux par M. Debray :

$C = 0,03259$.

(1) C'est par erreur que M. Regnault cite M. Debray à cette occasion. Fx L.

(2) L'équivalent du lithium trouvé récemment par M. Troost, et qui s'accorde

En prenant le poids atomique de l'iridium $p = 1233,2$ on a $C \times p = 40,19$. M. Regnault paraît croire que l'iridium pur et débarrassé de ruthénium doit avoir une chaleur spécifique inférieure à 0,0325.

Manganèse.

Les anciennes expériences avaient été faites sur du manganèse carboné. Un échantillon de manganèse ductile préparé par M. Brunner par la réduction du fluorure de manganèse par le sodium, a donné en moyenne $C = 0,1217$. En prenant $p = 325,0$, on a $C \times p = 39,55$.

Nickel.

Nickel préparé par M. Rousseau en calcinant NiO avec H^4As, Cl ,

$$C = 0,1075. \quad C \times p \text{ ou } 0,1075 \times 350,0 = 37,62.$$

Nickel remis par M. Dumas,

$$C \text{ en moyenne} = 0,1108. \quad C \times p = 38,78.$$

Cobalt.

Le cobalt préparé par la calcination de l'oxalate au feu de forge avait donné en moyenne $C = 0,10701$. Du cobalt préparé par M. Rousseau en calcinant un mélange d'oxyde de cobalt et de sel ammoniac a donné en moyenne $C = 0,10094$, d'où $C \times p = 0,1009 \times 350 = 35,33$.

Cobalt remis par M. Dumas,

$$C = 0,1062, \text{ d'où } C \times p = 37,1.$$

M. Regnault paraît disposé à admettre une petite différence entre les poids atomiques du cobalt et du nickel, mais n'ose pas se prononcer définitivement, ne sachant pas s'il a expérimenté dans chaque cas sur des métaux d'une pureté absolue.

Tungstène.

Le métal était en poudre cristalline; il avait été préparé par M. Rousseau, en grande quantité, en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène, à une température très-élevée. On l'a tassé dans un vase annulaire en laiton. $C = 0,03342$.

En prenant $p = 1150,0$, on a $C \times p = 38,43$.

Silicium.

Silicium cristallisé obtenu par M. Henri Deville, $C = 0,1673$.

avec le nombre de M. Dumas, est 85,5 ou 7,0 pour $H = 1$. (Lithine = LiO .) Pour Li^2O , on a $C \times P = 38,6$. Fk L.

Silicium cristallisé préparé par M. Rousseau par la méthode de M. Deville,

$$\begin{aligned} C &= 0,1762 \\ C &= 0,1742 \text{ (autre échantillon).} \end{aligned}$$

Silicium cristallisé obtenu par M. Caron (procédé Deville et Caron) et remarquable par la netteté des cristaux,

$$C = 0,1787.$$

Silicium fondu au feu de forge par M. Henri Deville, 0,1557.

Silicium fondu obtenu par M. Caron,

$$\begin{aligned} C &= 0,163 \\ C &= 0,175 \text{ (autre échantillon).} \end{aligned}$$

M. Regnault admet que les expériences faites avec le silicium fondu par M. Caron et qui donnent $C = 0,175$ sont celles qui méritent le plus de confiance, parce qu'elles portent sur une plus forte masse. Il en conclut que la chaleur spécifique du silicium fondu est bien 0,175 et sensiblement la même que celle du silicium cristallisé.

D'après la formule SiO^3 les chimistes admettent 266,7 pour l'équiv. de Si.

—	—	SiO^2	—	—	177,8 (1)	—
—	—	SiO	—	—	88,9	—

Les produits de la chaleur spécifique 0,175 par ces divers nombres, sont respectivement :

$$\begin{aligned} &46,92 \\ &31,29 \\ &15,64 \end{aligned}$$

Aucun de ces produits ne se trouvant compris dans les limites des variations observées par M. Regnault pour les autres corps simples, il arrive à discuter la probabilité de la formule Si^2O^5 pour la silice, parce que dans cette hypothèse l'équivalent du silicium deviendrait 222,3 et le produit $C \times p = 39,12$ s'accorderait alors avec celui que donnent les autres corps simples qui satisfont à la loi des chaleurs spécifiques. La nature polybasique de l'acide silicique, l'existence de plusieurs éthers siliciques, la découverte de l'hydrogène silicié et du protoxyde de silicium, paraissent à l'auteur des arguments capables de rendre jusqu'à un certain point admissible le parallèle entre l'acide silicique et l'acide phosphorique. M. Regnault convient qu'on ne peut rattacher à la formule Si^2O^5 les résultats numériques assignés par l'expérience à la constitution de plusieurs composés du silicium; il convient que l'anomalie

(1) L'équivalent attribué au silicium par M. Dumas serait 175, en adoptant pour la silice la formule SiO^2 . F. L.

présentée par le silicium, en lui conservant l'un quelconque des équivalents adoptés d'après SiO^3 — SiO^2 ou SiO , pourrait tenir à des particularités semblables à celles qu'il a constatées pour le carbone à divers états (1).

Bore.

M. Regnault n'a pu arriver à aucune conclusion certaine par ses expériences faites sur le bore amorphe de M. H. Deville, à cause de l'oxydabilité de ce corps et de sa propriété de condenser les gaz.

Bore graphitoidé. Préparé d'après la méthode de M. H. Deville. La moyenne de résultats peu concordants est 0,2352.

Bore cristallisé. La moyenne de résultats peu concordants est 0,25 (2).

En adoptant le nombre 136,1 pour l'équivalent de bore, on a $C \times p = 34,1$. La formule probable de l'acide borique serait donc BoO^3 .

En terminant, M. Regnault exprime la pensée qu'il serait imprudent d'en déduire cette conséquence; car le bore cristallisé pourrait contenir un autre corps simple qui modifierait notablement sa chaleur spécifique (3).

(1) Il est évident que la densité de vapeur du chlorure de silicium déterminée par M. Dumas s'accorde bien avec la formule $\text{SiCl}^2 = 2$ vol. en prenant $\text{Si} = 175,0$. La formule de la silice qui lui correspond devient alors SiO^3 qui s'accorde bien aussi avec la composition de l'éther silicique le mieux défini d'Ebelmen. Les travaux de M. Marignac sur les fluostannates et les fluozirconates, ceux de MM. Henri Deville et Troost sur les densités de vapeur, et les recherches de M. Cahours sur les radicaux organométalliques, établissent d'ailleurs des analogies de constitution évidentes entre le silicium, l'étain, le titane et le zirconium. En considérant ces éléments comme *tétratomiques*, la formule générale de leurs acides devient M^2O^4 . Les équivalents correspondant à la formule générale M^2Cl^4 s'accordent bien avec leur densité de vapeur = 4 volumes.

Il paraît donc plus naturel d'admettre (et la réserve de M. Regnault lui-même confirme cette manière de voir) que la coïncidence de la chaleur spécifique avec l'équivalent du silicium conduisant à la formule Si^2O^5 pour la silice, est une circonstance *purement fortuite*. Les allotropies du silicium et du bore constatées par M. Henri Deville sont du même ordre que celles du carbone; or les beaux travaux de M. Regnault nous ont appris que la chaleur spécifique du noir de fumée satisfait seule à la loi, tandis que le graphite et le diamant s'en éloignent. La chaleur spécifique du silicium et du bore purs et correspondants à l'état du charbon dans le noir de fumée n'a pas encore été déterminée.

F^x L.

(2) Le bore cristallisé de M. H. Deville est toujours mêlé d'alumine, qu'il est impossible de séparer autrement que par un triage mécanique. Cette opération est difficile à effectuer sur des quantités de matière un peu notables. Il faut sans doute attribuer à cette cause le défaut inusité de concordance que présentent les expériences de M. Regnault relativement au bore.

F^x L.

(3) Nous n'avons pas besoin de faire ressortir l'importance des travaux de M. Regnault au point de vue de la détermination des poids atomiques. Nous nous bornerons à présenter quelques remarques sur l'unité à laquelle il convient de les rapporter et sur la notation. M. Regnault dédouble les poids atomiques du lithium (page 82), du potassium, du sodium, de l'argent, de l'hydrogène, auxquels il convient d'ajouter ceux du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, du phosphore, et de l'arsenic. Il conserve tous les autres.

Le poids atomique de l'hydrogène serait donc 1/2. Les chimistes trouveront sans

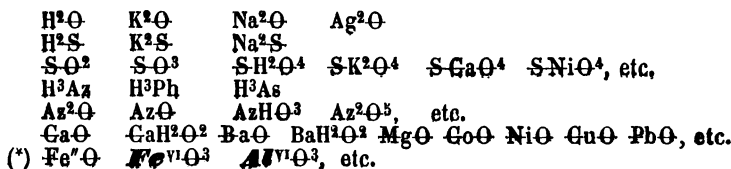
Sur les variations du volume moyen de quelques solutions salines sous l'influence de la température, par M. KREEMERS (1).

Ce travail fait suite à plusieurs mémoires antérieurs sur le même sujet, publiés également dans les *Annales de Poggendorff* (2). Comme il consiste principalement en résultats numériques, il ne nous paraît pas susceptible d'analyse.

Sur les changements de composition qu'éprouvent les solutions de gomme, d'albumine, de sel marin, d'urée et d'azotate de potasse par la filtration à travers une membrane animale, par M. W. SCHMIDT (3).

Dans un précédent travail (4), l'auteur a étudié la vitesse de filtration de divers liquides; aujourd'hui il s'occupe des changements que la filtration à travers une membrane animale introduit dans la concentration de quelques solutions. Nous ne pouvons qu'indiquer ici le sujet de ce mémoire, auquel la récente et remarquable publication de M. Graham sur la diffusion ajoute un certain intérêt, bien que l'auteur se soit placé dans des conditions essentiellement différentes de celles des expériences de M. Graham. Dans celles de M. Schmidt, la membrane animale n'était baignée que d'un côté; aussi, contrairement à ce qui a lieu dans les expériences de diffusion, les matières albumi-

doute plus naturel de continuer à rapporter les poids atomiques de tous les corps à celui de l'hydrogène pris pour unité. Si donc le poids atomique de H est = 1, ceux du potassium, du sodium, du lithium, de l'argent, du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, du phosphore et de l'arsenic conserveront leur ancienne valeur, tandis que ceux des autres corps simples devront être doublés. On écrira donc :



Les symboles barrés expriment les poids atomiques doublés. Les barres, utiles actuellement comme moyen d'éviter toute confusion, devront être supprimées ultérieurement dès que les chimistes se seront mis d'accord sur la question des poids atomiques.

A. W.

(*) $\text{Fe} = 28$, Fe^{v} (ferrosium) = 56. Fe^{vi} (ferricum) = 112.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CLIV, p. 41. 1861. N° 41

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 237.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CLIV, p. 337. 1861. N° 11.

(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. XCIX.

neuses et gommeuses ont-elles traversé la membrane de même que les substances cristallisables; seulement les proportions ont varié entre certaines limites,

Sur l'influence des variations de la pression atmosphérique sur les phénomènes de la combustion, par M. E. FRANKLAND (1).

L'auteur a trouvé que la combustion d'une bougie stéarique a lieu avec une rapidité qui est sensiblement la même à Chamounix et sur le sommet du mont Blanc; de cette observation et des expériences faites sur la combustion des bougies et du gaz de l'éclairage dans des atmosphères raréfiées artificiellement, il tire la conclusion que la pression du milieu environnant n'exerce pas d'influence sensible sur la rapidité de combustion des corps gazeux (tels que les gaz qui prennent naissance dans la mèche d'une bougie, ou le gaz de l'éclairage) dont la combustion consiste dans l'union de leurs éléments avec ceux du milieu.

Au contraire, les corps, tels qu'une fusée de grenade, qui contiennent dans leur composition assez d'oxygène pour entretenir leur combustion sans que l'atmosphère intervienne, brûlent bien plus vite sous une forte que sous une faible pression. En moyenne, une diminution de pression atmosphérique égale à $25^{\text{mm}},4$ (1 pouce anglais) de mercure prolonge d'un trentième environ le temps qu'exige la déflagration d'une fusée.

Les variations de pression influent d'une manière bien facile à saisir sur l'éclat lumineux des flammes. Des corps qui brûlent avec une flamme fuligineuse et lumineuse sous la pression atmosphérique, brûlent sans fumée ni lumière sous une pression diminuée; d'un autre côté, la combustion de l'alcool ordinaire dans une atmosphère 4 fois condensée produit beaucoup de lumière. Entre une pression de deux atmosphères et une pression de $35^{\text{mm}},6$ (1,4 pouce anglais), l'éclat lumineux d'une flamme varie à peu près en raison directe de la pression; entre ces limites, le chiffre 8,1 représente approximativement l'effet d'une variation de pression égale à $25^{\text{mm}},4$ (1 pouce anglais) de mercure sur une flamme dont le pouvoir lumineux est égal à 100 sous la pression atmosphérique. Au-dessus d'une pression de 2 atmosphères l'éclat lumineux augmente avec une plus grande rapidité; et au-dessous d'une pression de $35^{\text{mm}},4$ de mercure, il diminue plus lentement.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 137 et 366. Mars et Juin 1861.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la constitution des acides du phosphore,
par M. Ad. LIEBEN (1).

En faisant abstraction pour le moment de l'acide pyrophosphorique, l'auteur fait remarquer que les autres acides du phosphore présentent entre eux des relations très-simples, et rendues évidentes par les nouvelles formules qu'il propose.

On peut considérer ces acides comme dérivant d'un seul et même radical triatomique, le *phosphoryle* $\text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus}$, qu'on admet généralement pour l'acide phosphorique ordinaire et les dérivés immédiats de ce dernier.

Si l'on admet qu'il puisse exister un hydrure de phosphoryle

$$\left. \begin{array}{c} \text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{ analogue au chlorure de phosphoryle } \left. \begin{array}{c} \text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{ et des combinai-}$$

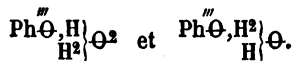
sons intermédiaires

$$\left. \begin{array}{c} \text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{ et } \left. \begin{array}{c} \text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus} \\ \text{H} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{ on peut se demander quel de-}$$

vrait être le produit de la réaction de ces corps sur l'eau, l'alcool, l'ammoniaque, etc.

Dans le cas du chlorure $(\text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus})\text{Cl}^3$, on obtient par la substitution de $3(\text{H}\overset{\text{'''}}{\ominus})$ à Cl^3 des phosphates, par la substitution de $3(\text{H}^2\text{Az})$ à Cl^3 des phosphamides, etc. Pour les composés hypothétiques formulés plus haut, chaque atome de chlore devra être remplacé par $\text{H}\overset{\text{'''}}{\ominus}$, $\text{C}^2\text{H}^5\overset{\text{'''}}{\ominus}$, H^2Az , et l'on obtiendra, en partant de $(\text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus})\text{H}^2\text{Cl}$, des combinaisons qui se rapporteront soit au résidu ou radical diatomique $\text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus}\text{H}$, soit au radical monoatomique $\text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus}\text{H}^2$.

On peut aussi rapporter ces combinaisons au radical triatomique $\text{Ph}\overset{\text{'''}}{\ominus}$, dont une ou deux unités de combinaisons seraient saturées par l'hydrogène. Cela posé, on est naturellement amené à conclure qu'il doit exister des combinaisons possédant les formules rationnelles suivantes :



La première de ces formules représente l'*acide phosphoreux*, la seconde l'*acide hypophosphoreux*; on s'explique ainsi que dans le premier

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXIII, p. 92. Septembre 1861.

acide, qui renferme 3H comme le second, 2 atomes de H peuvent être remplacés par 2 atomes de métal, tandis qu'un seul atome de H dans le second acide est remplaçable par un métal.

L'auteur fait remarquer que ces faits ne pouvaient être expliqués d'une manière satisfaisante dans l'ancienne théorie de Berzélius, et avec les formules $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ et $\text{PhO}, 3\text{HO}$, pour l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux. M. Wurtz, dit l'auteur, a fait connaître le premier la véritable constitution de ces acides, et le changement apporté ici aux vues de M. Wurtz les modifie à peine, et offre seulement l'avantage de faire intervenir le radical phosphoryle, aujourd'hui admis pour beaucoup de combinaisons phosphorées. Suivant M. Wurtz, l'acide hypophosphoreux est représenté par



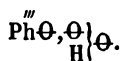
et l'acide phosphoreux par



et il considère comme probable que PhH^2 est le radical de l'acide hypophosphoreux et PhH celui de l'acide phosphoreux.

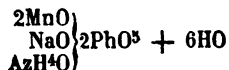
M. Lieben ne pense pas que le fait de la production d'un phosphite triéthylque, obtenu par M. Railton, doive faire rejeter la formule $\text{Ph}\left\{\begin{smallmatrix} \ominus, \text{H} \\ \text{H}^2 \end{smallmatrix}\right\}\ominus^2$, puisqu'on peut admettre que H, dans le groupe $\text{Ph}\left\{\begin{smallmatrix} \ominus, \text{H} \\ \text{H}^2 \end{smallmatrix}\right\}$, a été remplacé par C^2H^5 , radical analogue à l'hydrogène, pourvu qu'on veuille bien accorder que le troisième atome d'hydrogène, dans la formule de l'auteur, se trouve dans une position un peu différente de celle des deux autres, qui seuls jusqu'ici ont été remplacés par des métaux proprement dits. Cette différence de position est du reste indiquée par la formule elle-même.

L'acide métaphosphorique peut être envisagé d'une manière analogue en lui attribuant la formule rationnelle



Les 2 atomes d'hydrogène unis à $\text{Ph}\ominus$ dans l'acide hypophosphoreux, sont remplacés par \ominus dans l'acide métaphosphorique.

La formule de l'acide pyrophosphorique devrait être doublée en prenant $\ominus = 16$. Cette circonstance ne paraîtra pas extraordinaire si l'on se rappelle l'existence d'un composé :



qui conduit à admettre la *tétrabasicité* de l'acide pyrophosphorique

Pour montrer l'analogie que les nouvelles formules proposées établissent entre les composés du phosphore et certains composés organiques, l'auteur présente le tableau suivant :

$\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{O}}\left\{\begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}_3$	$\text{C}^3\overset{\ominus}{\text{H}}^5\left\{\begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}_3$
Acide phosphorique.	Glycérine.
$\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{O}}\left\{\begin{array}{l} \text{Cl}^3 \\ \text{Cl}^3 \end{array}\right\}$	$\text{C}^3\overset{\ominus}{\text{H}}^5\left\{\begin{array}{l} \text{Cl}^3 \\ \text{Cl}^3 \end{array}\right\}$
Oxychlorure de phosphore (chlor. de phosphoryle).	Trichlorhydrine.
$\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{O}}, \text{H}\left\{\begin{array}{l} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}_2$	$\text{C}^3\overset{\ominus}{\text{H}}^5, \text{H}\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}_2$
Acide phosphoreux.	Glycol propylique.
$\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{O}}, \text{H}^2\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\text{C}^3\overset{\ominus}{\text{H}}^5, \text{H}^2\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}$
Acide hypophosphoreux.	Alcool propylique.
$\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{O}}, \overset{\ominus}{\text{O}}\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\text{C}^3\overset{\ominus}{\text{H}}^5, \overset{\ominus}{\text{O}}\left\{\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}\right\}\overset{\ominus}{\text{O}}$
Acide métaphosphorique.	Acide propionique.

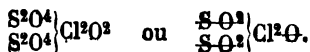
La différence principale est que $\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{O}}$ est un radical plus électronégatif que C^3H^5 ; par conséquent l'hydrogène typique, dans les dérivés du premier radical, ne peut être remplacé que par des métaux dans la généralité des cas.

Sur l'acide sulfurique monochloré de M. A. Rosenstiehl,
par M. Ad. LIEBEN (1),

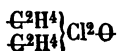
Dans le numéro de février 1862 de ce *Recueil*, t. iv, p. 60, on trouve l'analyse d'une note de M. Rosenstiehl qui décrit un composé résultant de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le chlorure de sodium. Il me semble que la formule $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}$ (S = 16, O = 8) adoptée par M. Rosenstiehl pour cette substance, qu'il nomme acide sulfurique monochloré, doit être doublée. Le poids atomique de l'oxygène $\overset{\ominus}{\text{O}} = 16$, exclut la formule $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}$; de plus les analogies chimiques et les propriétés physiques de cette substance parlent en faveur de la formule doublée $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$. M. Rosenstiehl admet la dibasicité de l'acide sulfurique. Il place $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}$ entre l'acide sulfurique anhydre S^2O^6 et le chlorure de sulfuryle $\text{S}^2\text{O}^4\text{Cl}^2$ de M. Regnault. Mais pourquoi le point d'é-

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 658. Octobre 1861.

bullition de S^2O^5Cl est-il situé entre 145 et 150° , tandis que S^2O^4 bout à environ 35° et $S^2O^4Cl^2$ à 77° ? Cette élévation du point d'ébullition s'explique, lorsqu'on admet que le radical sulfuryle est entré deux fois dans la molécule du produit intermédiaire, qui correspond donc à la formule



On trouve une analogie frappante entre ces produits et ceux qui dérivent d'un autre radical diatomique. On connaît l'aldéhyde qu'on peut considérer comme de l'oxyde d'éthylidène, C^2H^4O bouillant à $21^\circ,8$, le chlorure d'éthylidène $C^2H^4Cl^2$ bouillant à 60° et l'oxychlorure d'éthylidène



(cette formule correspond à la densité de vapeur) bouillant à $116 - 117^\circ$. Ces trois produits sont complètement analogues aux substances mentionnées plus haut, seulement le radical sulfuryle $S-O^2$ s'y trouve remplacé par C^2H^4 . On voit que l'oxychlorure d'éthylidène bout à une température plus élevée que l'aldéhyde ou le chlorure. Les relations entre les points d'ébullition de ces trois substances sont exprimées par l'équation :

$$21^\circ,8 + 60^\circ = 116^\circ,8 - 34^\circ,7.$$

Or les relations entre les points d'ébullition des trois substances analogues dérivées du radical sulfuryle s'expriment par l'équation :

$$35^\circ + 77^\circ = 112^\circ - 35^\circ.$$

L'analogie chimique et la température d'ébullition nous conduisent donc à doubler la formule S^2O^4Cl .

Il n'y a qu'un fait qui pourrait s'y opposer et qui semble prouver la justesse de la formule S^2O^5Cl , c'est la densité de vapeur que M. Rosenstiehl a trouvée $= 3,76$ et qui n'est que la moitié de celle qu'on calcule pour la formule $S^2O^5Cl^2$. Si l'on ne pouvait élever des doutes à ce sujet, on serait forcé d'admettre le poids atomique de l'oxygène $O = 8$ ou bien de donner à la loi qui régit les densités des gaz et les poids moléculaires une expression moins simple que celle qu'on lui donne actuellement. Je crois qu'il ne faut faire ni l'un ni l'autre. N'est-il pas permis de supposer qu'à la température où la densité de vapeur de $S^2O^5Cl^2$ a été déterminée, il y a eu décomposition de manière que la molécule $S^2O^5Cl^2$ s'est scindée en deux molécules, en $S-O^3$ et en $S-O^2Cl^2$? Une telle décomposition ne serait pas sans analogie. On a constaté la décomposition de l'acide sulfurique hydraté H^2S-O^4 en H^2O et en $S-O^3$,

décomposition qui, d'après les recherches de M. Marignac, paraît avoir lieu à la température d'ébullition. Ce fait semble donner quelque valeur à l'hypothèse précédemment énoncée et permet de se rendre compte de la densité de vapeur anormale. Le corps intéressant découvert par M. H. Rose, qui lui a donné la formule $\text{S}^{2}\text{O}^{3}\text{Cl}$, et découvert une seconde fois par M. Rosenstiehl, qui lui attribue la formule $\text{S}^{2}\text{O}^{5}\text{Cl}$, recevrait finalement la formule



qui en fait un oxychlorure de sulfuryle. Les progrès de la science permettront de faire un choix définitif entre ces formules.

Sur les carbonates basiques de cuivre et remarques sur les carbonates de cobalt et de nickel, par M. F. FIELD (1).

Lorsqu'on ajoute du sulfate cuivrique à une solution de sesquicarbonate de soude en grand excès, il ne se produit un précipité que lorsqu'on introduit dans le liquide une assez grande quantité de sel de cuivre. Lorsque le précipité s'est formé, il se dissout de nouveau par une douce chaleur en donnant une solution d'une belle couleur bleue, laquelle, par une ébullition prolongée, dépose une partie du cuivre sous forme d'un précipité vert grenu, mais sans perdre sa coloration bleue.

Si l'on n'a pas fait bouillir la liqueur pendant plus d'une demi-heure, elle est capable de dissoudre une nouvelle quantité de cuivre, qui se précipite de la même manière en vert; mais si l'ébullition a été très-prolongée, la solution filtrée de ce dernier précipité donne un dépôt noir par l'addition de sulfate de cuivre.

Le précipité vert que l'on obtient ainsi offre la composition de la malachite et du carbonate basique de cuivre ordinaire; c'est-à-dire $2(\text{CuO})\text{HO},\text{CO}^2$. Le précipité noir contient $6(\text{CuO})\text{CO}^2$. Pour en chasser l'acide carbonique, il faut que l'ébullition du liquide alcalin soit maintenue très-longtemps; mais, en suspension dans l'eau bouillante pure, il se transforme, au bout de quelques minutes, en oxyde de cuivre.

Le précipité vert et la malachite se comportent tous les deux de la même manière en présence de l'eau chaude et du carbonate de soude. Par l'ébullition avec de l'eau, l'un et l'autre sont bientôt transformés en oxyde noir de cuivre pur.

Lorsqu'on introduit de la malachite pulvérisée ou du carbonate ba-

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. xiv, p. 48 et 71. Avril 1861.

sique artificiel dans une solution chaude de carbonate de soude, on voit, par la couleur foncée que ces composés prennent déjà à 50°, et par le dégagement d'acide carbonique, qu'il y a décomposition ; par une ébullition prolongée pendant quelques minutes, on obtient le composé noir $6(\text{CuO})\text{CO}^2$. Soumis à l'ébullition avec une solution de sesquicarbonate de soude, ces deux corps donnent, l'un comme l'autre, une solution bleue que l'on peut faire bouillir pendant longtemps sans la décomposer.

Ni la malachite, ni le composé artificiel n'éprouvent de décomposition par l'action d'une solution bouillante de chlorure de sodium.

Le carbonate bleu de cuivre (azurite), $3(\text{CuO}), 2\text{CO}^2, \text{HO}$, est pareillement détruit par l'ébullition avec de l'eau ; tout l'acide carbonique se dégage et il reste de l'oxyde de cuivre.

Quand on chauffe de l'azurite avec une solution un peu concentrée de bicarbonate de soude, le minéral se dissout avec une belle coloration bleue, et on obtient, par une ébullition prolongée de la solution, un précipité vert qui contient la même proportion d'oxyde de cuivre que la malachite.

L'addition du sulfate de cuivre à un mélange de sesquicarbonate et de sulfite de soude en solution, ne produit pas de précipité. On peut tirer parti de ce fait pour convertir les sels cuivriques en sels cuivreux. Cette transformation s'opère d'une manière facile et complète par l'addition à une solution maintenue chaude du sel cuivrique d'un mélange, à parties égales, de sesquicarbonate et de sulfite de soude.

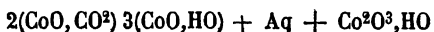
Quant à la précipitation du cuivre à l'état d'oxyde, M. Field conseille d'employer l'hypochlorite de soude au lieu de la potasse caustique. Avec le premier réactif le précipité se dépose plus vite et se lave infiniment mieux.

Carbonate de cobalt. L'addition d'une solution étendue de nitrate de cobalt à une solution de bicarbonate de soude occasionne une belle coloration violette, sans qu'il se produise de précipité avant qu'on ait ajouté une quantité considérable de sel de cobalt. On peut chauffer cette solution violette et même la maintenir pendant quelque temps en ébullition sans la décomposer complètement. Par l'addition d'une plus grande quantité de sel de cobalt on obtient un précipité rose, dont la nuance ne change pas sensiblement quand même on la fait bouillir avec le liquide surnageant pendant quelques heures. Ce précipité paraît retenir du carbonate de soude avec une persistance remarquable : si on le lave sur un filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient

plus alcalines, on obtient de nouveau une solution alcaline en enlevant la matière du filtre et en la faisant bouillir avec une nouvelle quantité d'eau. Traité de cette manière, le précipité prend une couleur brune.

Avec du nitrate de cobalt et du carbonate de soude soigneusement débarrassé de bicarbonate, on obtient un précipité bleu, qui s'altère à peine tant que la solution surnageante reste alcaline, et qu'il est aussi difficile de débarrasser de soude que le composé dont il a été question.

Après avoir bien lavé le précipité obtenu en mélangeant des solutions de nitrate de cobalt et de carbonate de soude, l'auteur l'a maintenu en ébullition avec de l'eau pendant dix heures, sans pouvoir le transformer en oxyde de cobalt pur. Le produit de cette expérience était une poudre noire contenant 12,34 % d'acide carbonique (après dessiccation à 100°) et fournissant 78,51 % d'oxyde noir de cobalt (Co^3O^4) par la calcination. D'après ces données M. Field calcule la formule :



qui exige 12,12 % d'acide carbonique et 78,41 % d'oxyde de cobalt (Co^3O^4). Traité à froid par l'acide chlorhydrique, ce composé a laissé un résidu de sesquioxyde de cobalt qui s'est dissous à chaud dans l'acide concentré avec dégagement de chlore.

L'addition de nitrate de cobalt à une solution de bicarbonate de soude contenant une petite quantité d'hypochlorite, produit une belle coloration verte sans élimination d'acide carbonique. Cette coloration est tellement forte que 0^{sr},013 de nitrate de cobalt suffisent pour colorer franchement en vert 225 centimètres cubes d'eau. Une solution qui ne contient pas trop de cobalt ne subit pas d'altération par une courte ébullition; mais, dans une solution plus concentrée, la chaleur occasionne un vif dégagement d'acide carbonique et une précipitation de sesquioxyde de cobalt.

L'auteur a vainement essayé l'application de cette méthode à la séparation du cobalt d'avec le fer ou le manganèse. Quand on ne chauffe que légèrement, il reste un peu de fer en dissolution; d'un autre côté, en portant la liqueur à une température plus élevée, on obtient un précipité contenant du cobalt.

Carbonates de nickel. Les sels de nickel montrent en général les mêmes réactions que les sels de cobalt avec un excès de carbonate de soude. On ne réussit pas à obtenir de l'oxyde de nickel pur par l'ébullition du carbonate avec de l'eau; il se forme ainsi un sel très-basique mais pas de peroxyde. Les carbonates de nickel précipités dans des so-

lutions concentrées par les carbonates alcalins paraissent retenir une trace d'alcali avec autant de force que les carbonates de cobalt.

Sur le bisulfure d'iode, par M. F. GUTHRIE (1).

Le bisulfure d'iode, IS^2 , s'obtient par l'action du bisulfure de chlore (sous-chlorure de soufre) sur l'iodure d'éthyle, suivant l'équation :



En mélangeant les deux liquides, on ne remarque aucun signe d'une réaction immédiate, mais au bout de 12 heures on trouve que la réaction s'est parfaitement accomplie. Si l'on opère dans un vase ouvert, le chlorure d'éthyle se volatilise à mesure qu'il se forme et il reste une cristallisation magnifique de bisulfure d'iode, souillée cependant par les produits de l'action de l'humidité atmosphérique sur le sulfure de chlore.

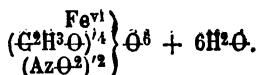
Pour éviter cet inconvénient, M. Guthrie conseille de sceller dans un tube en verre un mélange de sulfure de chlore avec un très-petit excès d'iodure d'éthyle et de le laisser en repos du jour au lendemain. Après avoir chassé le chlorure d'éthyle et l'excès d'iodure, le bisulfure d'iode reste cristallisé en belles tables et parfaitement pur.

Sur une nouvelle classe de sels de fer et sur la nature hexatomique du ferricum, par M. SCHEURER-KESTNER (2).

Ces sels ont été obtenus soit en faisant agir les acides monoatomiques ou les hydracides sur l'hydraté ferrique, et faisant intervenir le temps et la chaleur, soit en oxydant par l'acide azotique un sel ferreux additionné d'acides différents de celui qu'il renferme.

La seconde méthode n'a pu être appliquée que dans certains cas, lorsqu'il s'agissait d'obtenir un sel ferrique diacide contenant, pour un atome de fer, au moins autant de molécules de l'acide constituant le sel ferreux qu'il s'en trouvait dans ce dernier sel; mais ce mode de préparation est le plus prompt. Ces recherches confirment la manière de voir de M. Wurtz, qui considère le ferricum comme hexatomique.

I. Tétracétodiazotate ferrique :

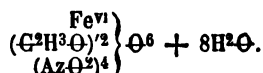


(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIV, p. 57. Avril 1861.

(2) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 653. Octobre 1861.

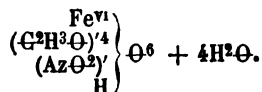
Fines aiguilles d'un rouge de sang (prismes rhomboïdaux obliques), atteignant souvent un centimètre de longueur. Elles se forment soit en faisant agir sur l'hydrate ferrique un mélange en proportions convenables d'acide acétique et d'acide azotique, soit en oxydant l'acétate ferreux par l'acide azotique.

II. *Diacétotétrazotate ferrique* :



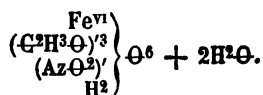
Petits prismes rhomboïdaux droits plus foncés que les précédents, noirs par réflexion, obtenus soit en traitant le tétrazotate ferrique (azotate ferrique sesquibasique) par l'acide acétique, soit par un mélange en proportions convenables d'hydrate ferrique et des acides constitutifs.

Tétracétazotate ferrique :



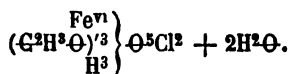
Prismes rhomboïdaux durs et brillants, obtenus, soit par l'action des deux acides sur l'hydrate ferrique, soit par la combinaison d'une molécule d'acétate ferrique avec une molécule de diazotate ferrique.

Triacétazotate ferrique :



Petites tables prismatiques (prismes rhomboïdaux obliques) ayant la couleur du prussiate rouge de potasse et obtenus avec l'hydrate et les acides.

Dichlorure de triacétate ferrique :



Cristaux noirs par réflexion, rouges par transparence, obtenus par le chlorure ferreux additionné d'acide acétique et oxydé par l'acide azotique.

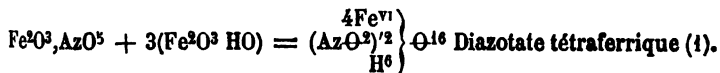
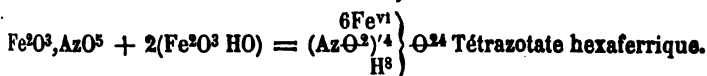
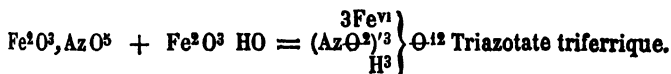
Ce dichlorure, traité par l'oxyde d'argent, échange ses deux atomes de chlore contre un atome d'oxygène, et on obtient une liqueur sirupeuse contenant du triacétate ferrique.

Constitution des sels ferriques basiques.

Le poids du ferricum étant Fe = 112, on ne peut pas exprimer la composition des sels basiques de ce métal par les formules



Mais en les comparant aux composés éthyléniques de MM. Wurtz et Lourenço, on voit qu'ils peuvent être exprimés de la manière suivante :

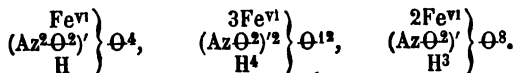


Sur quelques cyanures des métaux du platine,
par M. C. A. MARTIUS (2).

Les résidus du traitement du minerai de platine sont soumis aux opérations suivantes pour isoler les métaux qu'ils contiennent :

Après une pulvérisation et une lévigation destinées à séparer les grains les plus gros d'osmiure d'iridium, la poudre est calcinée légèrement dans un creuset fermé, puis mélangée avec 1 partie de plomb en grenaille fine et 1 partie 1/2 de litharge, et fondue dans un creuset de fer épais à une forte température rouge. Le culot de plomb, débarrassé des scories adhérentes, est traité par l'acide azotique étendu de 1 fois 1/2 son volume d'eau. Le résidu est formé d'iridium, de rhodium et de ruthénium en poudre noire et d'osmiure d'iridium en paillettes qui peuvent être séparées par lévigation. L'osmiure d'iridium est fondu avec du zinc dans un creuset de charbon qu'on chauffe jusqu'à volati-

(1) Il nous semble que ces formules pourraient recevoir une expression plus simple. Rien ne démontre en effet que ces azotates appartiennent réellement à des types aussi compliqués. Leur constitution pourrait être représentée par les formules



M. Scheurer-Kestner exprime par des formules analogues la composition des sous-sulfates ferriques. Nous ne croyons pas devoir les donner, ces formules n'étant pas reproduites exactement dans les *Comptes rendus*. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxvii, p. 357. [Nouv. sér., t. xli.] Mars 1861.

lisation du zinc; l'osmium reste sous forme d'une poudre noire qui est portée au rouge dans un courant d'oxygène pour chasser l'osmium. L'acide osmique est recueilli dans un récipient bien refroidi.

Le résidu de cette calcination et celui de l'attaque du culot de plomb réunis sont mélangés avec leur poids de chlorure de sodium et traités par le chlore d'après la méthode de M. Wöhler. La solution est additionnée d'acide chlorhydrique et du quart de son volume d'acide azotique, puis distillée de manière à être réduite au tiers. L'osmium se dégage à l'état d'acide osmique et est condensé dans de l'ammoniaque. Il est facile d'extraire l'osmium de la solution d'osmiate d'ammoniaque par évaporation et par calcination avec du chlorhydrate d'ammoniaque; l'osmium reste sous forme d'une poudre d'un bleu-noir.

La solution, encore chaude, est précipitée par le chlorhydrate d'ammoniaque; après plusieurs jours, la liqueur surnageante est décantée; elle renferme des traces d'iridium, de rhodium et d'or. Le précipité est lavé avec une solution saturée de sel ammoniac aussi longtemps que celle-ci se colore en rouge; les eaux de lavage contiennent tout le rhodium.

Le résidu formé de chlorure double d'iridium et d'ammoniaque, mélangé avec les chlorures doubles ammoniacaux de platine et de ruthénium, est fondu, avec 1 fois $\frac{1}{2}$ son poids de cyanure de potassium, dans un creuset de porcelaine. En 10 ou 15 minutes les chlorures sont transformés en cyanures. La masse fondue est versée sur une plaque de porcelaine et dissoute dans la plus faible quantité d'eau possible. La solution, additionnée à chaud d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour décomposer tout le cyanure de potassium libre, est ensuite précipitée par le sulfate de cuivre. Le précipité violet, formé principalement de platino-cyanure et d'iridio-cyanure de cuivre, est lavé à l'eau bouillante, puis décomposé par une solution bouillante de baryte caustique.

Les cyanures doubles barytiques contenus dans la solution sont très-faciles à séparer par cristallisation. Le platino-cyanure est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid et cristallise avant l'iridio-cyanure. Ce dernier est blanc et se distingue facilement du platino-cyanure. Les petites quantités de ruthénio-cyanure de potassium se trouvent dans les eaux-mères du sel d'iridium.

Cyanure d'osmium. Lorsqu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré l'un des osmio-cyanures qui sont décrits plus loin, on voit se produire un précipité violet foncé très-stable de cyanure d'osmium OsCy. Il se dégage en même temps de l'acide cyanhydrique.

Acide osmio-cyanhydrique. L'osmio-cyanure de potassium en solution saturée, mélangé avec son volume d'acide chlorhydrique fumant, laisse déposer des lamelles blanches d'acide osmio-cyanhydrique OsCy_2CyH . Ces lamelles, recueillies sur un filtre, lavées à l'acide chlorhydrique concentré, puis dissoutes dans l'alcool, se séparent en beaux cristaux anhydres prismatiques, lorsqu'on verse sur l'alcool une couche d'éther. Secs, ils sont inaltérables à l'air; humides, ils se décomposent en donnant du cyanure d'osmium. Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils ont une forte réaction acide sur le papier réactif, et déplacent l'acide carbonique des carbonates.

L'osmio-cyanure de potassium, qui a déjà été signalé par M. Claus (1), présente une analogie remarquable avec le ferrocyanure, et s'en rapproche jusque dans les particularités de l'action de ses cristaux sur la lumière polarisée. La manière la plus simple de le préparer consiste à traiter l'osmiate de potasse par le cyanure de potassium, à évaporer la solution et à chauffer le résidu sans le fondre dans un creuset de porcelaine. Quand la masse est blanche on la reprend par l'eau bouillante, on filtre et on fait cristalliser.

L'osmio-cyanure de potassium est assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses cristaux appartiennent au type du prisme droit à base carrée.

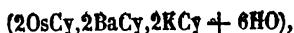
L'action de l'acide azotique étendu sur ce sel donne lieu à un vif dégagement de gaz; la solution paraît renfermer un nitro-osmiocyanure.

On n'est pas parvenu à obtenir avec l'osmium un sel correspondant au ferricyanure de potassium.

L'auteur décrit encore l'osmio-cyanure de barium



l'osmio-cyanure double de barium et de potassium



et un précipité d'un violet magnifique qui se produit lorsqu'on ajoute un sel de peroxyde de fer à l'osmio-cyanure de potassium et qui est probablement un osmio-cyanure ferrique $3\text{OsCy}_2, 2\text{Fe}^2\text{Cy}^3 + x\text{HO}$. Il signale l'existence de divers autres osmio-cyanures et d'un éther osmio-cyanhydrique.

Les cyanures du ruthénium sont tout à fait analogues à ceux de l'osmium.

Acide iridio-cyanhydrique ($\text{Ir}^2\text{Cy}^3, 3\text{HCy}$). Ce corps s'obtient en croûtes

(1) Répertoire de Chimie pure, t. III, p. 121.

cristallines lorsqu'on précipite par l'acide sulfurique l'iridio-cyanure de barium et qu'on reprend le résidu par l'éther. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. La solution, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse peu à peu déposer un précipité vert de sesquicyanure d'iridium. Le sel de potassium a été obtenu par MM. Wöhler et Booth (1). Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ses cristaux, qui sont très-beaux, appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit. Ils sont anhydres.

Le sel de barium ($\text{Ir}^2\text{Cy}^3, 3\text{BaCy} + 18\text{HO}$) est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

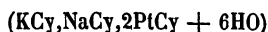
Les iridio-cyanures précipitent les sels de cuivre en bleu, ceux de mercure, de zinc, de protoxyde de fer en blanc, ceux de peroxyde de fer en jaune.

Les *rhodio-cyanures* ont une composition analogue à celle des iridio-cyanures. Le sel de potassium a été préparé par M. Claus en fondant le chlorure double de rhodium et d'ammoniaque avec du cyanure de potassium.

Ce sel est décomposé par l'acide acétique concentré avec dégagement d'acide cyanhydrique et dépôt de sesquicyanure de rhodium. L'iridiodicyanure de potassium n'étant pas décomposé dans les mêmes circonstances, on peut se servir de cette réaction pour séparer l'iridium du rhodium.

Le *cyanure de rhodium* Rh^2Cy^3 constitue une poudre d'un beau rouge carmin, soluble dans le cyanure de potassium, et décomposable par la chaleur, en laissant un résidu de rhodium métallique.

L'auteur ajoute quelques observations sur les cyanures de platine. Il décrit un *platino-cyanure double de potassium et de sodium*



qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques d'un beau jaune orangé, un *platino-cyanure de cinchonine* en aiguilles cristallines blanches, un *platino-cyanure de cadmium* $\text{CdC}_y, \text{PtC}_y$ obtenu en précipitant le sel de Gmelin par le chlorure de cadmium. Ce dernier cyanure est cristallin et jaunâtre; il se dissout dans l'ammoniaque et forme avec cette base un sel $\left. \begin{array}{l} \text{Pt} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{AzC}_y, \text{CdC}_y + \text{HO}$, cristallisable en belles aiguilles blanches.

Si l'on ajoute à une solution de platino-cyanure de potassium, saturée à chaud, une solution également saturée à chaud d'acétate ou d'azotate de plomb, on n'obtient pas immédiatement de précipité; mais

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. xxxi, p. 161.

par le refroidissement il se dépose de petits cristaux de platino-cyanure de plomb, anhydres, d'un blanc jaunâtre.

L'acide azotique étendu transforme ce sel en platino-sesquicyanure de plomb ($\text{Pt}^2\text{Cy}^3, 2\text{PbCy} + 5\text{HO}$) d'un beau rouge de minium avec des reflets bleus à la surface.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la raie bleue dans le spectre du lithium,

par M. E. FRANKLAND (1).

Au mois de juin dernier M. Tyndall fit une leçon devant les membres de la *Royal Institution* de Londres sur *les principes physiques de la chimie solaire*. Les chimistes qui faisaient partie de l'auditoire ont été surpris de voir dans le spectre du lithium que M. Tyndall a projeté sur un écran, à l'aide de la lumière électrique, une ligne bleue d'un éclat remarquable dont l'existence n'avait pas été indiquée par MM. Kirchhoff et Bunsen et qui était restée inconnue jusqu'alors. On a cru d'abord pouvoir expliquer l'apparition de cette raie en supposant que le chlorure de lithium employé dans l'expérience renfermait du strontium; mais M. W. A. Miller, après un examen rigoureux, a constaté l'absence du strontium. Dans la communication dont nous donnons un extrait, M. Frankland rend compte des observations qui semblent prouver que l'apparition de la ligne bleue est en relation avec la température extrêmement élevée à laquelle la vapeur de lithium a été soumise dans l'expérience mentionnée. Il a opéré avec du chlorure de lithium qui a donné le spectre normal du lithium sans trace de ligne bleue, lorsqu'on l'a vaporisé dans la flamme d'un bec de Bunsen; le résultat a été le même en opérant avec un appareil de Steinheil. En substituant au bec de Bunsen la flamme plus intense de l'hydrogène pur, on a vu apparaître une raie bleue, faible, mais distincte; et quand ensuite on a fait arriver de l'oxygène dans la flamme, l'éclat de cette raie a augmenté avec la température jusqu'à ce que la fusion du fil de platine ait mis fin à l'expérience. (Il est bon d'ajouter que M. Tyndall a placé son chlorure de lithium dans une cavité creusée dans le morceau de charbon formant le pôle positif, au lieu de se servir d'un

(1) *Philosophical Magazine*, 4^e sér., T. XXII, p. 472. Décembre 1861.

support en platine, et qu'il s'est assuré que les deux pointes de charbon seules ne donnaient pas la raie dont il s'agit.)

Application de la diffusion des liquides à l'analyse,

par M. TH. GRAHAM (1).

Il serait difficile de donner une idée bien exacte de ce travail par un court extrait; nous croyons donc bien faire en reproduisant presque en entier le résumé présenté par l'auteur lui-même.

La diffusibilité inégale de diverses substances paraît fournir un moyen de séparation comparable aux méthodes fondées sur la volatilité inégale, et qu'on a employées depuis longtemps. Il existe des corps *volatils* et des corps *fixes* sous le rapport de la diffusibilité, et c'est là une distinction qui paraît répondre à des différences fondamentales de constitution moléculaire. La diffusion offre un moyen précieux de mettre au jour et de soumettre à une expression quantitative les propriétés distinctives de deux classes fondamentales de substances chimiques.

Les corps de la première classe, ou les corps *diffusibles*, se font remarquer par leur aptitude à cristalliser seuls ou bien en combinaison avec l'eau. Les dissolvants les retiennent à l'état de solution avec une certaine force, de telle sorte que la volatilité de l'eau est modifiée par leur présence. La solution ne montre pas, en général, de viscosité et est toujours sapide. Ces corps réagissent avec énergie et rapidité. L'auteur les appelle *cristalloïdes*.

La gélatine animale peut être considérée comme le type des corps de la seconde classe qui ne possèdent qu'une faible diffusibilité; on peut les nommer *colloïdes*. Ils n'offrent point ou presque point d'aptitude à cristalliser, et ils affectent une structure vitreuse. Au lieu de la structure polyédrique, de la dureté et de la friabilité des cristaux, le colloïde présente des contours arrondis et une texture plus ou moins molle et tenace. L'eau qui forme la gelée remplace l'eau de cristallisation.

La force qui retient les colloïdes en dissolution est faible, de sorte que l'addition des cristalloïdes les précipite; ils n'exercent que peu d'influence sur la volatilité du dissolvant. La dissolution d'un colloïde est toujours plus ou moins visqueuse à l'état de concentration. Ils paraissent exempts de saveur, si ce n'est dans le cas où un cristalloïde prend naissance par leur contact avec le palais. Leurs hydrates solides sont des corps gélatineux, qui ne retiennent l'eau que faiblement. En général, chaque combinaison d'un colloïde avec un cristal-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 243. Juin 1861.

loïde offre peu de stabilité, lors même que le cristalloïde est un réactif énergique tel qu'un acide ou un alcali. Par rapport aux réactions chimiques, l'état cristalloïde paraît la forme énergique de la matière, et l'état colloïde la forme inerte. L'équivalent d'un colloïde est toujours élevé et sa molécule lourde. On peut ranger parmi les colloïdes l'acide silicique hydraté, et plusieurs peroxydes métalliques hydratés et solubles qui sont restés peu connus jusqu'à présent, aussi bien que l'amidon, les gommés végétales et la dextrine, le caramel, le tannin, l'albumine et les matières extractives végétales et animales. La structure particulière et l'inactivité chimique des colloïdes paraissent les rendre propres à l'organisation animale dont ils deviennent les éléments plastiques.

Bien que les propriétés des corps de ces deux classes soient très-distinctes, il paraît exister entre eux un parallélisme exact. Le fait de leur existence dans la nature semble autoriser l'admission, dans la chimie, d'une division cristalloïdale et d'une division colloïdale.

Les propriétés physiques des colloïdes leur impriment une espèce d'activité particulière, bien qu'ils soient inertes dans le sens chimique ordinaire. Tandis que la rigidité de la structure cristalline s'oppose à chaque impression extérieure, la mobilité des molécules des colloïdes les rapproche de l'état fluide, et fait que la diffusion peut avoir lieu au sein de ces corps tout comme dans l'eau même. De là la grande sensibilité des colloïdes à l'action des agents extérieurs, propriété qui se manifeste par l'aptitude à subir la cémentation lorsque les corps de cette classe peuvent exister à une température élevée. La mutabilité est encore une qualité éminemment caractéristique des colloïdes. On pourrait les comparer à l'eau, qui reste liquide au-dessous de son point de solidification ordinaire ou à une solution sursaturée. Par exemple, on obtient facilement l'acide silicique à l'état de pureté, mais on ne réussit pas à le conserver. Dans un tube scellé, il reste fluide parfois des jours ou des semaines, mais il se prend toujours en gelée au bout d'un certain temps, et il ne paraît pas que ce soit là le dernier terme de la transformation de ce colloïde; car, suivant M. H. Rose, les minéraux formés d'acide silicique déposé par l'eau, tels que le silix, ont passé de l'état vitreux ou colloïdal à l'état cristallin.

En effet, la condition colloïdale correspond à l'état dynamique de la matière, tandis que la forme cristalloïdale correspond à l'état statique. Le colloïde possède de l'énergie. On peut l'envisager avec probabilité comme la source primaire de la force qui se manifeste dans les phénomènes de la vie; en d'autres termes, comme de la matière apte à s'or-

ganiser, mais sans forme spéciale. Le caractère chronique et la périodicité des phénomènes de la vie peuvent être rapprochés de cette circonstance que les transformations de la matière colloïdale exigent toujours un certain temps pour s'accomplir.

On opère la séparation de cristalloïdes dont la diffusibilité est inégale en introduisant leur solution au moyen d'une pipette au fond d'un bocal cylindrique et plein d'eau. Il s'établit une espèce de cohobation, à l'aide de laquelle la substance qui possède la plus grande diffusibilité monte et se sépare toujours de plus en plus des autres.

Pour séparer un cristalloïde d'avec un colloïde, on se sert de la diffusion combinée avec l'action d'un septum formé d'un colloïde insoluble. On peut employer une membrane animale, une couche mince d'amidon gélatineux, même la gélatine hydratée, l'albumine ou le mucus animal. Mais de toutes les substances employées, celle qui a donné les meilleurs résultats est le papier modifié par l'action de l'acide sulfurique. Cette substance se trouve dans le commerce, en Angleterre, sous le nom de *vegetable parchment* ou de *parchment paper* (papier ou parchemin végétal). Sur une plaque en gutta-percha on dispose un anneau d'un diamètre de 200 à 250 millimètres et de 75 millimètres de profondeur, et on le ferme à l'une de ses bases avec une feuille de papier parchemin, de manière à donner à l'appareil la forme d'un tamis. On y verse une couche de 12 millimètres de la solution, par exemple de gomme et de sucre, sur laquelle on veut opérer, et on fait flotter le tout sur une quantité considérable d'eau.

Au bout de vingt-quatre heures, les trois quarts du sucre se trouvent dans l'eau extérieure, et tellement exempts de gomme, que le sous-acétate de plomb produit à peine un précipité, et qu'on peut obtenir le sucre cristallisé en évaporant la solution au bain-marie.

La manière dont le septum agit pour effectuer cette séparation paraît être la suivante : Le sucre, comme cristalloïde, est capable de s'emparer d'une partie de l'eau du septum, colloïde hydraté, et se crée de cette manière un milieu où il peut diffuser; mais la gomme, qui est un colloïde, ne possède pas la faculté de séparer l'eau combinée au septum, et par conséquent ne peut pas le traverser à l'instar du sucre. L'auteur appelle *dialyse* cette action du septum colloïde.

On a appliqué cette méthode à la préparation de plusieurs colloïdes. La solution obtenue en versant du silicate de soude dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, étant soumise à la dialyse, selon le procédé indiqué, on a trouvé au bout de cinq jours sur le septum les $\frac{7}{8}$ ^{es} de l'acide silicique employé dissous dans l'eau. La séparation de l'a-

cide chlorhydrique et du chlorure de sodium était tellement complète, que la solution de l'acide silicique ne donnait pas de précipité avec le nitrate d'argent. On a encore obtenu, à l'état de solution dans l'eau, le véritable hydrate d'alumine et la métalumine de M. W. Crum, en soumettant à la même opération des solutions de ces oxydes dans le chlorure et l'acétate correspondants, l'hydrate de peroxyde de fer aussi bien que le métaperoxyde de M. Péan de Saint-Gilles (1), et l'oxyde chromique. On obtient de même les diverses variétés de bleu de Prusse à l'état soluble en soumettant à la dialyse leur solution dans l'oxalate d'ammoniaque. Les acides stannique et titanique restent à l'état d'hydrates insolubles gélatineux.

Une solution de gomme arabique additionnée d'acide chlorhydrique donne directement l'acide gummique de M. Frémy (2) à l'état de pureté. Pareillement, on obtient l'albumine soluble pure en la dialysant avec addition d'acide acétique.

Le caramel du sucre, purifié par plusieurs précipitations par l'alcool et ensuite par la dialyse, contient plus de carbone que tous les corps caraméliques de M. Gélis (3). A l'état de concentration, le caramel se présente comme une gelée tremblante et offre des caractères colloïdaux prononcés. Comme tous les autres colloïdes, il existe sous une modification soluble et sous une modification insoluble. On transforme l'une dans l'autre par l'action d'un alcali, suivie de celle de l'acide acétique et puis de la dialyse.

La dialyse fournit une méthode propre à effectuer la séparation de l'acide arsénieux et des poisons métalliques d'avec des liquides organiques. On a trouvé que quelques milligrammes d'acide arsénieux mélangé avec du sang débarrassé de fibrine, avec du lait ou avec d'autres liquides organiques, peut être séparé en vingt-quatre heures à l'aide de l'appareil à dialyse, dans un état de pureté tel que l'on peut le précipiter par l'acide sulfhydrique et le peser.

La glace près de sa température de fusion possède les caractères d'un colloïde, tels que l'élasticité et la faculté de se fendre et de se souder de nouveau par le contact.

Si l'on considère les propriétés des colloïdes gélatineux, l'osmose paraît plutôt dépendre de la déshydratation du septum gélatineux sous des influences de nature catalytique que de la diffusion. Le septum colloïde peut s'hydrater à un plus haut degré par son contact avec l'eau

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (3^e série), T. XLVI, p. 47.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 104.

(3) *Annales de Chimie et de Physique* (3^e série), T. LXIII, p. 388.

pure qu'avec une dissolution alcaline. Des septa colloïdaux gonflés par leur contact avec un acide ou un alcali dilué, paraissent plus sensibles à l'osmose, par suite du degré exceptionnellement élevé de leur hydratation.

Influence des acides minéraux sur la solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau, par M. BACALOGLO (1).

Une solution d'acide arsénieux saturée à froid (10 à 20°) renferme 1,2 % d'acide.

Saturée à chaud et refroidie à 23°, elle renferme 2,3 % d'acide arsénieux; la quantité d'acide dissoute décroît lentement avec le temps, et se rapproche de celle que contient la solution saturée à froid.

La présence de l'acide arsénique augmente quelque peu la solubilité de l'acide arsénieux, qui, pour une solution contenant 45,8 % d'acide arsénique, s'élève à 2,9 %, et qui diminue, au bout d'un certain nombre de jours, jusqu'à 1,9 %.

Une solution d'acide phosphorique à 28,5 % dissout d'une manière permanente 6,3 d'acide arsénieux, et une solution à 19,5 %, dissout 4,8 du même corps.

L'acide sulfurique, de 43,6 à 14,8 %, dissout de 4,3 à 2,1 % d'acide arsénieux.

Dosage direct de l'acide carbonique des carbonates et analyse des manganèses, par M. M. KOLBE (2).

M. Kolbe se sert, pour doser l'acide carbonique des carbonates, d'un appareil analogue à ceux qu'on emploie généralement lorsqu'on veut déterminer l'acide carbonique par la perte de poids qu'éprouve la substance lorsqu'on la dissout dans un acide; mais il préfère absorber le gaz au moyen d'appareils semblables à ceux qui servent pour l'analyse des matières organiques.

Pour l'analyse des manganèses, après avoir fait d'abord le dosage de l'acide carbonique contenu dans la matière, il introduit dans le vase où la décomposition du carbonate s'est faite à l'aide de l'acide sulfurique étendu, de l'acide oxalique en quantité suffisante. Il chauffe ensuite et recueille comme précédemment l'acide carbonique qui se dégage. Ces deux opérations suffisent pour donner exactement la teneur d'un manganèse en carbonate de chaux et en peroxyde de manganèse.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 111. 1861. Nos 9 et 10.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 129. [Nouv. sér., T. XLIII.] Août 1861.

Séparation de la strontiane et de la chaux,
par M. F. G. SCHAFFGOTSCH (1).

L'auteur propose, pour doser indirectement la chaux et la strontiane dans un mélange de carbonates de ces bases d'après le poids d'acide carbonique que ce mélange renferme, de remplacer la fusion avec le borax par une simple calcination au rouge-blanc à la flamme d'un chalumeau ordinaire à gaz : cette température suffit pour décomposer complètement le carbonate de chaux et celui de strontiane.

Notices analytiques, par M. H. ROSE (2).

Sur le dosage du sélénium. L'acide sulfureux est le meilleur réactif pour précipiter le sélénium quand cet élément se trouve en solution à l'état d'acide sélénieux ; il est nécessaire que la précipitation se fasse en présence de l'acide chlorhydrique. On peut aussi remplacer l'acide sulfureux par l'acide phosphoreux, toujours en présence de l'acide chlorhydrique ; mais la réduction se fait beaucoup plus lentement que par l'acide sulfureux.

M. Oppenheim (3) a fait voir qu'on peut doser le sélénium en fondant les corps qui en contiennent avec du cyanure de potassium, dissolvant dans l'eau la masse fondue, puis sursaturant la solution par l'acide chlorhydrique, qui détermine la précipitation du sélénium complète au bout de quelques heures. La fusion doit se faire dans une atmosphère d'hydrogène ; il est bon, lorsque la matière renferme de l'acide sélénieux en liberté, de saturer d'abord ce dernier par un carbonate alcalin, afin d'éviter qu'il ne s'en volatilise une petite portion avant que le cyanure de potassium n'ait réagi sur lui.

La solution qu'on obtient en traitant par l'eau la masse fondue renferme du séléniocyanure de potassium et aussi une petite quantité de sélénure ; il est nécessaire, à cause de cette circonstance, de faire bouillir la liqueur pendant quelque temps avant l'addition de l'acide chlorhydrique, pour transformer le sélénure en séléniocyanure.

Sans cette précaution, une portion du sélénium pourrait se dégager à l'état d'hydrogène sélénié.

La fusion des acides du sélénium avec les carbonates alcalins, dans

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxiii, p. 615. 1861. N° 8.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxiii, p. 472 et 624. 1861. N° 7 et 8.

(3) *Voir Répertoire de Chimie pure*, t. iii, p. 365.

une atmosphère d'hydrogène, réduit ces acides en séléniures alcalins; dans la solution de ces derniers, un courant lent d'air atmosphérique précipite entièrement le sélénium. Ce procédé peut servir pour le dosage du sélénium, mais il est moins rigoureux que le précédent.

L'hydrogène sulfuré précipite complètement l'acide sélénieux de ses solutions à l'état de sulfure de sélénium SeS_2 , dont le poids peut servir à déterminer celui du sélénium. L'acide sélénieux peut être dosé dans sa solution aqueuse, ou bien en présence de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique, par simple évaporation, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100° , au-dessus de laquelle une partie de l'acide pourrait se volatiliser.

Le procédé ordinaire de dosage de l'acide séléinique, qui consiste, comme on sait, à précipiter cet acide à l'état de sel de baryte, est loin de mériter la confiance qu'on lui accorde. D'une part, le séléniat de baryte est beaucoup plus soluble que le sulfate; de l'autre, il jouit encore, à un degré beaucoup plus élevé que ce dernier sel, de la propriété d'entraîner avec lui des quantités considérables des sels solubles qui se trouvent dans la liqueur. Il vaut mieux réduire l'acide séléinique en acide sélénieux par l'acide chlorhydrique, et précipiter ensuite le sélénium par l'acide sulfureux.

Pour séparer le sélénium du tellure, on fond la substance avec 10 fois son poids de cyanure de potassium dans une atmosphère d'hydrogène, dans laquelle on laisse refroidir la masse fondue. On dissout celle-ci dans beaucoup d'eau, et on fait passer dans la solution un courant d'air atmosphérique. Au bout de 12 heures, on sépare par filtration le tellure qui s'est déposé; dans la liqueur, on dose le sélénium comme il a été indiqué plus haut.

La séparation du sélénium et du soufre peut se faire à l'aide du cyanure de potassium, soit par simple ébullition, soit par fusion. Le premier procédé ne s'applique qu'aux combinaisons non oxygénées du sélénium et du soufre. Le soufre et le sélénium se dissolvent à l'état de sulfo- et de séléniocyanures, le premier quelquefois très-difficilement, et l'acide chlorhydrique précipite le sélénium de la liqueur. Dans le second cas, lorsqu'on a fondu la substance avec du cyanure de potassium, on dissout la masse dans l'eau, on fait bouillir la liqueur; on précipite le sélénium par l'acide chlorhydrique, et dans la solution on transforme le sulfo-cyanure en sulfate, qu'on précipite par un sel de baryte.

Pour séparer le sélénium du soufre et du tellure, le meilleur procédé consiste à fondre la substance avec du cyanure de potassium dans une

atmosphère d'hydrogène, à dissoudre la masse dans l'eau, à précipiter le tellure par un courant d'air, à faire bouillir la liqueur filtrée, puis à précipiter le sélénium par l'acide chlorhydrique, et enfin à doser le soufre en le transformant en acide sulfurique par l'action du chlore après sursaturation par la potasse.

On ne peut pas séparer le sélénium des métaux avec lesquels il est combiné, lorsque les sulfures de ces métaux sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, en mettant à profit la solubilité du sélénium dans ce réactif. Le sulfure métallique insoluble est presque toujours mélangé de séléniure. Le plus souvent on parvient à séparer le sélénium des métaux en chauffant le mélange dans un courant de chlore; les chlorures de sélénium sont assez volatils pour rendre, en général, la séparation facile. Dans les solutions acides des sélérites des métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré, on peut, à l'aide de ce gaz, précipiter le sélénium à l'état de sulfure de sélénium.

Pour doser les alcalis et les terres alcalines combinées avec les acides du sélénium, il suffit de les fondre avec du chlorhydrate d'ammoniaque. L'alcali ou la terre alcaline reste à l'état de chlorure. Une seule fusion ou deux au plus suffisent pour chasser tout le sélénium.

Lorsqu'on veut doser l'acide sélénié dans une combinaison insoluble, en particulier dans le sélénié de baryte, on décompose cette combinaison par un carbonate alcalin; la transformation en sélénié alcalin se fait déjà à froid, et il est facile ensuite de réduire l'acide sélénié en acide sélénieux par l'acide chlorhydrique.

Sur le dosage du carbone dans le fer, par M. W. WEYL (1).

Lorsqu'on attaque par les acides une fonte ou un acier dans lequel on veut doser le carbone, on court le risque de perdre une partie de cet élément, qui se combine à l'hydrogène naissant et ne se retrouve plus dans le résidu insoluble. D'un autre côté la division de la substance, soit au moyen d'un mortier d'acier, soit à l'aide de la lime, introduit une autre cause d'erreur. L'auteur propose, pour éviter ces deux inconvénients, de plonger le morceau de fer destiné à l'analyse dans de l'acide chlorhydrique étendu, et de s'en servir comme électrode positive d'une pile faible. Il est important que le courant ne soit pas trop fort; en effet, dans le cas contraire, on risquerait de voir le fer devenir passif, et il se dégagerait alors à sa surface du chlore, ce qui pourrait occasionner une perte de carbone. Lorsqu'on n'emploie qu'un élément de Bunsen, tout le

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXLIV, p. 507. 1861. N° 11.

chlore se combine au fer, et le carbone reste dans un état où il est facile à recueillir et à brûler par les procédés ordinaires de l'analyse organique. Il renferme toujours une quantité notable de fer.

Le carbone se déposant entre le fragment de fer et le fil de platine qui met ce dernier en communication avec la pile, empêcherait bientôt le passage du courant. On évite cet inconvénient en ne plongeant le fer qu'en partie dans l'acide chlorhydrique, et en le pesant d'abord avant l'attaque, puis après que la partie plongée est dissoute et que l'on a détaché le carbone adhérent à la surface.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'amylène et sur quelques-uns de ses isomères,

par M. A. BAUER (1).

Pour préparer l'amylène il convient d'opérer de la manière suivante :

On introduit dans un grand ballon $1 \frac{1}{2}$ partie de chlorure de zinc fondu et finement pulvérisé dans un mortier chaud et 1 partie d'alcool amylique. On prolonge le contact pendant plusieurs jours en agitant fréquemment. Une grande partie du chlorure de zinc se dissout et il se forme un liquide très-épais. On procède ensuite à la distillation (en plaçant le ballon sur un bain de sable). Dans cette opération on observe les phénomènes suivants :

Vers 70 à 80°, le chlorure de zinc commence à réagir sur l'alcool amylique, et les vapeurs d'amylène distillent très-régulièrement, mélangées avec des vapeurs aqueuses et avec une petite quantité d'alcool amylique. Bientôt l'ébullition devient plus vive, et la liqueur se couvre d'une écume brune et le thermomètre monte de 130 à 140°. A ce moment on peut interrompre l'opération, car l'amylène a passé tout entier. On le recueille dans un ballon bien refroidi. Plus tard l'écume s'élève dans l'intérieur du ballon; la température s'élève vers 150° à 160°, et il devient nécessaire d'interrompre l'opération, car la réaction devient tellement violente que la masse pourrait déborder dans le récipient.

Le produit de la distillation est rectifié au bain-marie.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, 20 juin 1864.

Le liquide distillé est déshydraté avec du chlorure de calcium et soumis à une nouvelle rectification, dans laquelle on recueille tout ce qui passe au-dessous de 60°; enfin ce dernier produit étant distillé sur un morceau de sodium, on recueille ce qui passe au-dessous de 45°.

L'amylène ainsi obtenu n'est pas tout à fait pur : il est mêlé avec une quantité notable d'hydrure d'amyle C^5H^{12} qui bout à 30° et qui, par conséquent, ne peut être séparé que fort incomplètement de l'amylène qui bout à 35° (1).

Lorsqu'on le soumet à la distillation fractionnée, on peut en séparer le paramylène de M. Balard, qui passe vers 160°. Si l'on réunit ensuite au résidu l'huile qui se sépare lorsqu'on traite par l'eau le chlorure de zinc dans le ballon même où l'opération a été faite et qu'on soumet le tout à la distillation, on peut encore en séparer un produit passant de 240° à 250°, et un autre passant de 390° à 400°. Tous ces corps ont été étudiés.

Le *diamylène* ou paramylène de M. Balard $C^{10}H^{20}$ bout à 165°; sa densité 0° est 0,7777.

Le *triamylène* $C^{15}H^{30}$ bout entre 245° et 248°. Sa densité est 0,8139; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 7,6; le chiffre théorique correspondant à la formule précédente est égal à 7,4.

Le *tétramylène* $C^{20}H^{40}$, dont les expériences de M. Balard ont rendu l'existence probable, est un liquide épais, brunâtre, passant entre 390° et 400°. Sa densité à 0° est 0,8710.

De l'amylène pur chauffé avec du chlorure de zinc solide se transforme pareillement en diamylène. Une solution aqueuse de chlorure de zinc n'opère pas à chaud une telle transformation. Dans ce dernier cas on constate seulement que l'odeur de l'amylène devient moins désagréable et moins intense.

L'acide sulfurique concentré carbonne l'amylène lorsqu'on chauffe les deux corps ensemble au bain-marie. Il se forme en même temps une petite quantité d'un isomère ou d'un polymère de l'amylène. On sait que le brome se combine directement à l'amylène pour former un bromure $C^5H^{10}Br^2$. Il exerce de même une action énergique sur les polyamylènes. Chaque goutte de brome se combine à l'hydrocarbure en produisant un sifflement et un vif dégagement de chaleur. Il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique, et bientôt la masse se colore en violet. On modère la réaction en entourant le vase d'eau gla-

(1) J'ai fait remarquer depuis longtemps (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLII, 3^e sér., p. 140, 1854) que le butylène obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique est toujours mélangé d'hydrure de butyle.

cée. Mais, dès qu'on l'enlève et qu'on laisse revenir le liquide à la température de 14° à 16°, il commence à dégager de l'acide chlorhydrique et finit par se charbonner.

On parvient à préparer un dibromure de diamylène en opérant de la manière suivante :

On introduit le diamylène, dissous dans l'éther, dans un ballon à long col entouré d'un mélange réfrigérant, on y verse par petites portions un poids de brome environ double du sien, et on laisse reposer le mélange pendant quelque temps. On enlève ensuite l'excès de brome en agitant la liqueur avec une solution refroidie de potasse caustique, jusqu'à décoloration complète. On trouve alors deux couches liquides dans le ballon, une couche aqueuse et une couche étherée, solution du bromure. On les sépare l'une de l'autre, on agite la couche étherée à plusieurs reprises avec de l'eau glacée, et on la déshydrate finalement par le chlorure de calcium, en ayant soin de l'entourer d'un mélange réfrigérant. Sec et en solution étherée, le bromure a beaucoup moins de tendance à se décomposer. On peut l'isoler en chassant l'éther au bain-marie.

Le bromure de diamylène $C^{10}H^{20}Br^2$ est un liquide presque incolore, doué d'une odeur à la fois piquante et aromatique. Il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert. Il est soluble dans l'alcool. Il attaque énergiquement l'acétate d'argent et donne probablement naissance, dans cette réaction, à un acide glycolacétique.

Le triamylène peut aussi être combiné au brome lorsqu'on l'emploie en solution étherée et qu'on le maintient à une très-basse température ; mais le bromure formé ne peut pas être obtenu à l'état de pureté, car il se décompose déjà au-dessous de 100°.

**Sur l'éthylène-chlorure de platine, par MM. P. GRIESS
et D. A. MARTIUS (1).**

Zeise, en faisant agir le bichlorure de platine sur l'alcool, avait obtenu un corps susceptible de former des combinaisons doubles avec les chlorures de potassium et d'ammonium, et auquel il attribua la composition $C^2H^4Pt^2Cl^2$.

M. Liebig ayant contesté l'exactitude des résultats de Zeise, les auteurs ont repris ce sujet.

D'abord, ils ont voulu s'éclairer sur la nature du gaz qui se dégage si facilement des composés de Zeise. Le composé potassique chauffé,

(1) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 922. Novembre 1861.

à 200°, donne un gaz qui, après avoir traversé une solution de brome dans l'eau, produit du dibromure d'éthylène. Le dégagement du gaz paraît avoir lieu selon l'équation suivante :



La formation du gaz oléifiant, aussi bien que l'analyse de plusieurs sels, confirment parfaitement les formulés données par Zeise et sont en contradiction avec l'opinion émise par M. Liebig, qui admet l'existence du groupe $(C^2H^5)^2O$ dans ces combinaisons.

Les auteurs ont combiné l'éthylène-chlorure de platine (nom qu'ils proposent pour le composé de Zeise) avec quelques bases organiques monoatomiques et diatomiques, aussi bien qu'aux chlorures de ces bases.

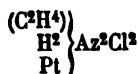
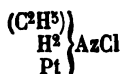
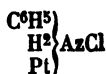
Les corps ainsi obtenus peuvent être rangés en deux séries, sous quelques rapports comparables avec certaines classes de combinaisons que forme le protochlorure de platine avec ces bases. Si l'on considère l'éthylène-chlorure de platine comme le chlorure d'un radical monoatomique $(C^2H^4Pt^2Cl)Cl$, on reconnaît tout de suite un rapport très-simple entre les combinaisons du protochlorure de platine et celles de l'éthylène-chlorure de platine.

Combinaisons du protochlorure de platine.

PREMIÈRE SÉRIE.

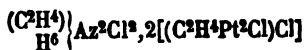
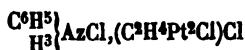


SECONDE SÉRIE.

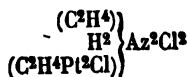
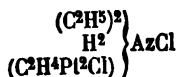


Combinaisons de l'éthylène-chlorure de platine.

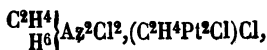
PREMIÈRE SÉRIE.



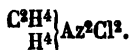
SECONDE SÉRIE.



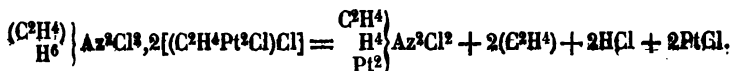
Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse du corps très-soluble



il se dégage beaucoup de gaz, tandis qu'il se sépare de beaux cristaux jaunes peu solubles dans l'eau et renfermant



Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



Sur le mercaptan benzyle (phénylique) et sur le bisulfure de benzyle (phényle (1)), par M. C. WOGT (2).

Lorsqu'on traite le chlorure phénylesulfureux par le zinc et l'acide sulfurique étendu, le chlorure est transformé en mercaptan phénylique, suivant l'équation :



Le mercaptan phénylique ou sulfhydrate de phényle obtenu dans cette réaction se présente, après dessiccation à l'aide du chlorure de calcium et rectification, comme un liquide incolore, mobile, très-réfringent, d'une odeur désagréable, d'une densité de 1,078 à 24°, bouillant à 165°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Il brûle avec une flamme blanche, éclairante. Ses vapeurs irritent les yeux. Une goutte, déposée sur la peau, occasionne une vive douleur.

Il a, comme tous les mercaptans, la propriété d'échanger facilement un atome d'hydrogène contre un atome d'un métal, et particulièrement de mercure. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate de phényle à de l'oxyde de mercure, la réaction est si vive qu'il y a d'ordinaire projection de la matière.

On obtient une combinaison de sulfure de phényle et de sulfure de

(1) Il nous semble que les noms choisis par l'auteur pour les composés qu'il décrit peuvent facilement occasionner une confusion que l'inspection des formules suffit pour faire cesser, mais qui n'en est pas moins fâcheuse. Le mot de benzyle ou benzéthyle a été employé pour désigner le radical de l'alcool benzoïque; pourquoi ne pas conserver au radical C^{12}H^5 le nom de phényle, qui ne donne lieu à aucune équivoque?
C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLII, p. 142. [Nouv. sér., T. XLIII.] Août 1861.

sodium ($C^{12}H^5S, NaS$) en faisant agir le sodium sur le mercaptan phénylique. Elle constitue une masse blanche soluble dans l'alcool; par l'action de l'acide carbonique sur la solution alcoolique, il se forme une nouvelle combinaison $NaO(C^{12}H^5S^2) (C^2O^2)O$ (1), qui est peut-être constituée d'une manière analogue au salicylate de soude.

L'auteur décrit encore les combinaisons plombique, cuivrique, mercurique et argentique du sulfhydrate de phényle.

Lorsqu'on chauffe doucement le sulfhydrate de phényle avec un excès d'acide azotique de 1,2 de densité, il se produit une réaction qui, une fois commencée, se continue toute seule. L'huile, qui primitivement nageait sur le liquide, se trouve au fond du verre, après la fin de l'opération, et se prend en une masse cristallisée qui, lavée à l'eau et dissoute dans l'alcool, fournit de belles aiguilles blanches renfermant $C^{12}H^5S^2$ (2). Ce corps, que l'auteur appelle *bisulfure de benzyle* (phényle), est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 60° , en une huile jaunâtre qui cristallise seulement à 25° ; il est volatil sans décomposition à une température élevée.

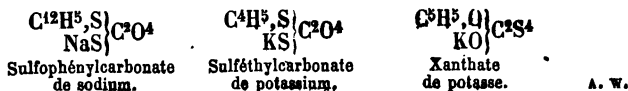
Il se transforme facilement en sulfhydrate de phényle par l'action de l'hydrogène naissant.

Le même corps se produit encore dans des circonstances assez singulières et difficiles à expliquer. Lorsqu'on abandonne à l'air du sulfhydrate de phényle en solution dans de l'ammoniaque alcoolique, au bout d'un certain temps il se dépose de beaux cristaux prismatiques de bisulfure de phényle appartenant au type du prisme rhomboïdal droit.

Il prend aussi naissance en quantité notable lorsqu'on traite le sulfhydrate de phényle par le perchlorure de phosphore.

Lorsqu'on fait agir pendant longtemps l'acide azotique sur le bisulfure de phényle, on voit ce corps disparaître, et la liqueur renferme un acide cristallisable en grandes lames cristallines, et dont le sel de

(1) Ce corps est évidemment l'analogue du sulféthylcarbonate (éthylsulfocarbonate) de potasse (Debus) que M. Chancel a obtenu par l'action de l'acide carbonique sur le mercaptan potassé,



(2) Cette formule ne nous paraît pas admissible et doit probablement être doublée. Si l'action de l'acide azotique enlève au sulfhydrate de phényle un atome d'hydrogène, le résidu $C^{12}H^5S^2$ est monoatomique, et l'on conçoit très-bien qu'il se combine à lui-même pour former le corps $C^{12}H^5S^2 \Big\} C^{12}H^5S^2$. D'ailleurs on connaît le



G. F.

zinc cristallisé renferme $\text{ZnO}(\text{C}^{12}\text{H}^5)\text{S}^2\text{O}^5 + 6\text{HO}$. Le bisulfure de phényle a donc été transformé en acide phénylsulfurique.

Le chlorure éthylsulfureux, qui s'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éthylsulfate de soude, et qui constitue un liquide difficilement décomposable par l'eau, bouillant à 160° , d'une odeur pénétrante analogue à celle de l'essence de moutarde, se transforme, par l'action de l'hydrogène naissant, d'une manière analogue au chlorure phénylsulfureux, en mercaptan éthylique.

Enfin le chlorure $\text{C}^4\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$, dérivé de l'acide sulfacétique, fournit dans les mêmes circonstances de l'acide thiacétique $\text{C}^4\text{H}^4\text{S}^2\text{O}^2$.

Sur les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, par M. C. LÖEWIG (1).

L'auteur commence par entrer dans quelques détails sur la préparation de l'éther oxalique; il a obtenu les quantités les plus considérables de ce produit en desséchant préalablement avec soin l'acide oxalique, en y ajoutant à peu près un poids d'alcool absolu ou d'alcool à 97 ou 98° , égal à celui de l'acide, et en distillant le mélange au bain de sable. Lorsque le thermomètre est arrivé à 112° , on ajoute à peu près autant d'alcool qu'il en a passé à la distillation, et on continue la distillation. A 120° on change le récipient; vers 145° , il passe une quantité notable d'éther formique avec un peu d'éther carbonique. Puis la température monte à 186° , et alors on recueille de l'éther oxalique pur. Les portions précédentes, soumises à la distillation fractionnée, fournissent encore une notable proportion de cet éther.

L'éther oxalique est mis en contact avec de l'amalgame renfermant à peu près 3% de sodium, dans des éprouvettes que l'on agite et que l'on refroidit successivement, de manière à bien mélanger la masse et à empêcher la température de s'élever, ce qui entraînerait une perte de produit.

Lorsque l'opération est terminée, on ajoute de l'éther ordinaire et on agite; on décante et on reprend par l'éther. On traite enfin, à plusieurs reprises, la solution éthérée par l'eau.

La portion insoluble dans l'éther renferme un sucre fermentescible, de l'oxalate de soude et un autre sel du même métal.

Quant à la liqueur éthérée, évaporée au bain-marie puis abandonnée à elle-même, elle laisse déposer de beaux et gros cristaux solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, d'une saveur amère, fusibles à 85° .

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 129. 1861. N° 11.—Voir l'annonce des premiers résultats de ce travail—*Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 384.

Maintenus longtemps à 140 ou 150°, ces cristaux se transforment sans changer de poids en une masse incolore, sirupeuse, amère, incristallisable. Ils ne passent pas à la distillation, mais se décomposent en bouillant à une température qui dépasse 200°. Leur solution aqueuse possède une légère réaction acide.

L'analyse de ces cristaux donne des nombres qui conduisent à la formule $C^{22}H^{11}O^{16}$.

Ils paraissent être l'éther d'un acide tribasique $C^{10}H^6O^{16}$. En effet, la potasse et même le carbonate de potasse les décomposent, avec mise en liberté d'une certaine quantité d'alcool et formation d'un sel de potasse $C^{10}H^3K^3O^{16}$. L'auteur appelle cet acide *acide désoxalique*, pour rappeler qu'il se produit par la désoxydation de l'acide oxalique.

L'auteur a étudié le sel d'argent $C^{10}H^3Ag^3O^{16}$, facilement décomposable à la lumière, le sel de plomb, le sel de baryte, le sel de soude. Il a obtenu également un sel de potasse et un sel d'argent acides de la formule $C^{10}H^3HM^2O^{16}$.

L'acide libre est cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa saveur est analogue à celle de l'acide tartrique.

Les eaux-mères dans lesquelles se sont déposés les cristaux d'éther désoxalique forment un sirop qui renferme diverses substances. En l'évaporant au bain-marie, on chasse plusieurs corps volatils; puis on traite le résidu par une petite quantité d'eau chaude pour enlever ce qui pouvait rester du corps cristallisable. On dissout ensuite dans une quantité suffisante d'eau chaude; on agite avec de l'éther; on sépare la couche éthérée, et on l'évapore au bain-marie; on reprend encore une fois le résidu par l'eau, et on traite la solution aqueuse de la même manière par l'éther. En dernier lieu, on obtient un liquide huileux, jaunâtre, qui présente la même composition que le corps cristallisable, et qui se résout comme lui, par l'action de la potasse, en alcool et acide désoxalique.

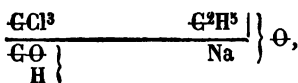
Action du chloral sur l'alcoolate de soude, par M. A. KÉKULÉ (1).

Ayant fait réagir le chloral sur l'alcoolate de soude, dans l'espoir d'obtenir un chloroforme éthylié, M. Kekulé a vu se produire, au lieu de ce corps, du chloroforme et du formiate d'éthyle, avec de petites quantités de chlorure de sodium, de formiate de soude, d'éther vinique et d'un liquide bouillant à une température élevée et qui est pro-

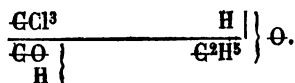
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 187. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

bablement de la triéthylformoglycérine (éther formique tribasique de M. Kay).

Pour emprunter à l'auteur la manière ingénieuse dont il exprime un grand nombre de réactions (1), nous dirons que la décomposition, au lieu de se faire dans le sens indiqué par la formule



se produit suivant cette autre formule



Le sodium de l'alcoolate ne paraît servir qu'à déterminer la réaction qui n'a pas lieu avec l'alcool seul, quoique ce dernier s'échauffe fortement lorsqu'on le mélange avec le chloral.

Sur la composition du stannéthyle, par M. A. KEKULÉ (2).

On a mis en doute, à plusieurs reprises, l'existence des stannéthyles à composition compliquée décrits par M. Löwig (3). Dans la note dont nous rendons compte, M. Kekulé fait voir qu'on aurait tort de rejeter la possibilité de l'existence de ces combinaisons que la nature tétratœmique de l'étain ($\text{Sn} = 118$) rend facile à comprendre.

En effet, en partant de l'iodure stannique et en remplaçant successivement un atome d'iode pour une molécule d'éthyle, on a :

Sn^4	Biodure d'étain
$\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^1_3$	Iodure de stannmonéthyle (inconnu)
$\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2_2$	Iodure de stanndiéthyle (iodure de stannéthyle)
$\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3_1$	Iodure de stanntriéthyle (iodure de sesquistannéthyle)
$\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$	Stanntétréthyle (stanndiéthyle).

Ce dernier corps est l'éther neutre de l'étain. Les deux précédents se comportent comme les iodures, dont la basicité est exprimée par le nombre des atomes d'iode.

Les radicaux stanndiéthyle et stanntriéthyle sont isolables, de sorte qu'il existe trois stannéthyles :

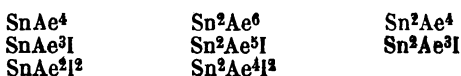
Stanntétréthyle.	Stanntriéthyle.	Stanndiéthyle.
SnAe^4	Sn^2Ae^6	Sn^2Ae^4

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 140.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 190. [Nouv. sér., t. LXIII.] Août 1861.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 308.

Si, dans ces divers stannéthyles, on remplace une ou plusieurs fois le radical éthylo par de l'iode, on obtient de nouveaux iodures



Dans ces séries nous retrouvons l'iodure d'éthstannéthyle Sn²Ae⁵I ou Sn⁴Ae³I, (Sn = 59), l'iodure de méthylène-stannéthyle Sn²Ae⁴I² (ou Sn⁴Ae⁴I² = Sn²Ae²I²) et l'iodure d'acétostannéthyle Sn²Ae³I (ou Sn⁴Ae³I) de M. Löwig.

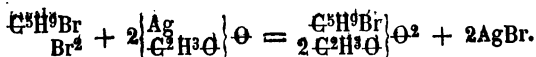
Si les radicaux de ces iodures existent à l'état de liberté, ainsi que M. Löwig l'a observé pour l'éthstannéthyle, ils ont une formule double et on a encore un stannéthyle Sn⁴Ae¹⁰, dans lequel deux molécules d'éthyle, par exemple, peuvent être remplacées par de l'iode et donner le corps Sn⁴Ae⁸I² (ou Sn⁸Ae⁸I² = Sn⁴Ae⁴I), qui serait l'iodure d'éthylène-stannéthyle.

On voit que les iodures d'éthstannéthyle et de méthylène-stannéthyle sont, avec le stanntriéthyle isolé, dans les mêmes rapports que les iodures de stanntriéthyle et de stanndiéthyle avec le stanntétréthyle, et ainsi de suite.

Un fait qui donne du poids à ces considérations, c'est la production observée par M. Frankland (1) de l'iodure de méthylène-stannéthyle (iodure de distannéthyle) dans l'action de l'iode sur le stanndiméthyl-diéthyle.

Notice préalable sur l'amyglycérine, par M. A. BAUER (2).

Lorsqu'on fait réagir du bromure d'amylène bromé $\left. \begin{matrix} C^5H^9Br \\ Br^2 \end{matrix} \right\}$ en solution alcoolique sur l'acétate d'argent, il se forme du bromure d'argent et un diacétate $\left. \begin{matrix} C^5H^9Br \\ 2C^2H^3O \end{matrix} \right\} O^2$ selon l'équation



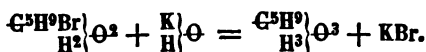
En saponifiant ce diacétate par la potasse fondue et finement pulvérisée, on obtient l'amyglycol bromé



(1) Répertoire de Chimie pure, t. 1, p. 416.

(2) Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, t. XLIV, séance du 26 juin 1861.

Lorsqu'on dissout ce dernier corps dans l'éther et qu'on chauffe la solution étherée, au bain-marie dans un tube fermé, avec de l'hydrate de potasse, il se convertit en amyglycérine



L'amyglycérine ainsi obtenue est un liquide épais, incolore, soluble dans l'eau et possédant une saveur à la fois douce et aromatique.

Le bromure d'amylène bromé qui a servi dans l'expérience précédente est préparé par l'action du brome sur l'amylène bromé.

Ce dernier bout de 100 à 110°. Il se combine directement au brome comme l'amylène. Après avoir entouré d'un mélange réfrigérant le ballon renfermant l'amylène bromé, on a soin d'y ajouter, par petites portions, deux équivalents de brome. La masse s'épaissit et finit par se prendre en un magma rouge-brun. On comprime cette masse entre des feuilles de papier et on la fait cristalliser de nouveau dans l'éther. La composition du bromure d'amylène bromé est exprimée par la formule



Il cristallise au sein de sa dissolution alcoolique ou étherée en aiguilles blanches dont l'odeur et la saveur rappellent celles du camphre. Il se dissout très-facilement dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool; l'eau le précipite à l'état cristallin de sa solution alcoolique. Les cristaux sont élastiques. Lorsqu'on veut les réduire en poudre, ils offrent la même résistance que ceux du camphre. Chauffés dans un tube, ils se subliment partiellement sans fondre.

L'amylène bromé absorbe le chlore avec dégagement de chaleur et paraît former avec lui la combinaison



Sur la réduction du propylglycol et du butylglycol en alcools propylique et butylique, par M. A. WURTZ (1).

L'auteur a réalisé cette transformation en ayant recours à l'action réductrice de l'acide iodhydrique, signalée par M. Lautemann, qui a transformé ainsi l'acide lactique en acide propionique.

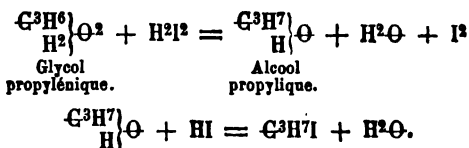
Il existe en effet la même relation entre le propylglycol et l'alcool propylique qu'entre l'acide lactique et l'acide propionique.

Le propylglycol chauffé pendant quelques heures au bain-marie avec

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LXIII, p. 123. Septembre 1861.

un excès d'acide iodhydrique concentré, se colore fortement par suite de la mise en liberté de l'iode. En saturant par la potasse et distillant, on obtient de l'eau et un liquide étheré plus dense. Déshydraté par le chlorure de calcium, le produit bout à 93°. Sa densité est 1,725 à 0°. Sa composition est celle de l'iodure de propyle C^3H^7I .

Les deux phases de la réaction peuvent être représentées par les équations suivantes :



Le butylglycol traité par l'acide iodhydrique s'est comporté d'une manière analogue, et a fourni de l'iodure de butyle qui a été analysé.

Le glycol n'est point réduit par l'acide iodhydrique. On sait que M. Maxwell Simpson a prouvé qu'il se convertit, sous l'influence de cet acide, en iodure d'éthylène.

Sur quelques-unes des matières colorantes extraites des lichens,
par M. O. HESSE (1).

L'auteur avait commencé son travail avec l'espérance de démontrer que les acides *carbohydroquinonique*, *orsellique* et *éverninique* sont homologues. Il a reconnu au contraire que cette homologie n'existe pas et que les acides cités appartiennent à trois séries distinctes et parallèles.

Acide évernique. MM. Rochleder et Heldt avaient trouvé dans l'*Evernia prunastri* de l'acide lecanorique, tandis que M. Stenhouse y avait constaté l'existence de l'acide évernique. En employant le procédé de ce dernier chimiste, M. Hesse a extrait l'acide évernique de l'*Evernia prunastri* provenant des environs de Dresde, de Göttingen et de Greifswalde.

L'acide évernique $C^{24}H^{16}O^{14}$ a été obtenu en mamelons cristallins blancs, fusibles vers 164°, et absorbant facilement le brome. Les analyses de l'acide et du sel de baryte s'accordent avec celles publiées par M. Stenhouse.

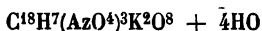
L'acide éverninique $C^{18}H^{10}O^8$ peut être retiré directement de l'*Evernia prunastri*, lorsque ce lichen renferme une quantité notable d'acide évernique. Pour cela, il suffit d'extraire le lichen par l'eau bouillante, de concentrer la solution, d'en séparer les matières brunes qui se dépo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 297. [Nouv. sér., t. XLI.]
Mars 1861.

sont pendant l'évaporation, et d'y ajouter de l'acide chlorhydrique. La liqueur se trouble, puis, au bout d'un certain temps, elle redevient limpide en laissant déposer un sédiment brun, cristallin, formé d'acide évernitique impur. L'acide est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool et son sel ammoniacal décoloré par le noir animal.

L'acide évernitique se présente en cristaux ressemblant à ceux de l'acide benzoïque, fusibles à 157°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans l'eau. L'acide azotique concentré les dissout et les transforme, surtout à chaud, en un nouvel acide précipitable par l'eau, qui ressemble à l'acide styphnique, mais qui en est pourtant distinct et que l'auteur appelle *acide évernitique*. Il forme des aiguilles cristallines très-allongées, d'un jaune clair, ou bien lorsqu'on l'a précipité par l'acide chlorhydrique de la solution de ses sels, une poudre blanche. Il est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud. Par le refroidissement, il se sépare en gouttelettes huileuses qui se transforment bientôt en cristaux.

La solution aqueuse est astringente, jaune, et colore la peau en jaune. L'acide évernitique (trinitroévernitique) est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'analyse d'un sel de potasse, en aiguilles d'un rouge orangé, a conduit l'auteur à des nombres pouvant être exprimés par la formule



laquelle, ainsi que le fait remarquer l'auteur, aurait besoin d'être appuyée sur de nouvelles expériences.

Érythrine. Ce principe immédiat, qui a aussi été appelé acide érythrique, mais auquel l'auteur conserve la dénomination qui lui a été primitivement donnée par M. Heeren, a été extrait au moyen d'un lait de chaux de la *Rocella fuciformis*. La solution, traitée par l'acide chlorhydrique, a laissé déposer un précipité blanc gélatineux d'érythrine. On obtient ce corps dans un état plus grand de pureté en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique qui précipite à la fois l'érythrine et la chaux, reprenant le précipité par l'alcool à une douce température, traitant la solution alcoolique par le noir animal, et ajoutant assez d'eau pour produire un trouble persistant. Par le refroidissement, l'érythrine se dépose à l'état cristallin.

L'analyse de l'érythrine a fourni des nombres s'accordant avec une formule déduite par M. Strecker des analyses de M. Stenhouse :



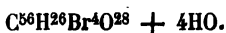
L'érythrine renferme en outre 4HO qu'elle perd à 100°; dans l'air sec, elle perd seulement 3HO.

Elle forme des masses cristallines, arrondies, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. La solution alcoolique est neutre aux papiers réactifs, et se colore en pourpre violacé par l'addition de quelques gouttes de perchlorure de fer. L'acide sulfurique la dissout à froid et l'eau la précipite de sa solution. L'acide chlorhydrique la dissout à chaud.

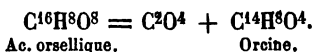
L'érythrine entre en solution en présence des alcalis ou des terres alcalines. La solution magnésienne récente donne, avec l'acétate de plomb neutre, un précipité blanc amorphe renfermant



Le brome, en présence de l'éther aqueux, transforme l'érythrine en *quadribromérythrine*, qui se présente en petites masses cristallines, sphéroïdales, solubles dans l'alcool, et renfermant



Acide orsellique. L'érythrine bien séchée, portée à l'ébullition avec une petite quantité de lessive de soude, donne lieu à un vif dégagement d'acide carbonique. La solution, traitée par un acide, laisse déposer un précipité cristallin formé principalement de [β] érythrine et d'acide orsellique. Cet acide, cristallisé dans l'alcool, se présente en masses incolores, fusibles à 176°, et se décomposant à cette température en acide carbonique et orcine

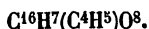


Ac. orsellique.

Orcine.

Par l'action du brome sur l'acide orsellique, on a obtenu de la tribromorcine $C^{14}H^5Br^3O^4$ cristallisable en prismes rougeâtres, anhydres, fusibles à 98°.

Lorsqu'on fait bouillir pendant un certain temps de l'érythrine avec dix fois son poids d'alcool et que l'on ajoute, après distillation d'une partie de l'alcool, de l'eau bouillante, la liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'orsellate d'éthyle



Cet éther se présente en lamelles ou en belles aiguilles incolores solubles dans les acides chauds, attaquables par l'acide azotique, solubles aussi, à chaud, dans la soude caustique et se séparant en grande partie par le refroidissement, sans altération. Il fond à 132° en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline à 127°,5. L'action du chlore et du brome fournissent du bichlororsellate et du bibromorsellate d'éthyle, également cristallisables.

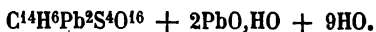
L'acide azotique agit avec assez d'énergie sur l'éther orsellique et le transforme principalement en acide oxalique. Lorsqu'on arrête la réaction à temps, on obtient en outre une substance cristallisable renfermant $C^{16}H^{10}O^{12}$ et paraissant être en relation avec la télérythrine obtenue par M. Kane, par l'oxydation lente de l'éther orsellique.

La *picroérythrine* se produit lorsqu'on fait bouillir l'érythrine avec l'alcool, ou bien lorsqu'on décompose cette substance par la baryte ou la chaux. C'est un corps cristallisable, fusible à 158° , ne cristallisant plus par le refroidissement, d'une légère réaction acide. Elle renferme $C^{24}H^{16}O^{14}$, et est par conséquent isomérique avec l'arbutine; elle diffère de la salicine par C^2H^2 , et cristallise quelquefois avec $2HO$ de plus. Laisseé pendant 6 heures en contact avec de l'émulsine à la température de 40° , la picroérythrine n'a pas subi de modification. L'hydrate de potasse la transforme, à 240° , en acide acétique, acide carbonique et orcine, avec dégagement d'hydrogène et production d'une petite quantité d'une résine brune. D'après cette réaction, la picroérythrine n'est pas homologue avec la salicine, pas plus que l'arbutine.

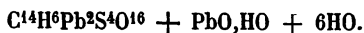
Le brome, en présence de l'éther, transforme la picroérythrine en dibromopicroérythrine. Ce corps se présente, lorsqu'il est sec, sous forme d'une résine jaunâtre, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau bouillante.

Orcine. Lorsqu'on dissout l'orcine dans beaucoup d'acide sulfurique concentré, et qu'on porte la solution à une température de 60 à 80° , on voit la liqueur noircir.

Après refroidissement, on ajoute de l'eau, on sature à froid avec le carbonate de plomb et on évapore rapidement la liqueur filtrée, suffisamment concentrée; cette dernière se prend en une masse cristalline formée principalement d'orcine. On extrait cette dernière substance par l'éther; on dissout le résidu dans l'eau bouillante, on neutralise la solution à chaud par le carbonate de plomb, on filtre et on laisse reposer. Il se dépose d'abord une poudre qui paraît amorphe, puis de beaux cristaux brunâtres, d'un éclat fortement nacré, d'orcino-bisulfate de plomb basique :

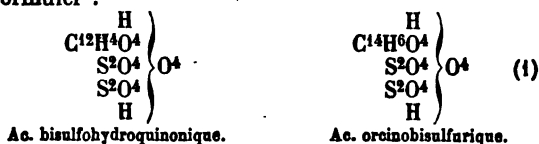


Les eaux-mères du sel précédent en fournissent encore un autre, en petits prismes microscopiques, renfermant :

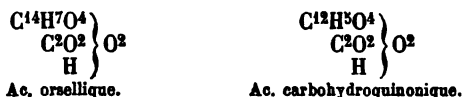


L'acide-orcino-bisulfurique se rapproche de l'acide bisulfohydroquino-

nique, et l'on pourrait croire que ces deux corps sont homologues. On peut les formuler :

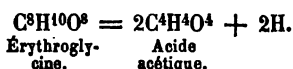


Des rapports analogues existent entre l'acide orsellique et l'acide carbohydroquinonique :

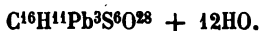


Un seul fait empêche d'admettre l'homologie de ces corps, c'est que l'orcine et l'hydroquinone ne sont pas homologues entre elles.

Érythroglycine. L'hydrate de potasse décompose l'érythroglycine à 220°, avec production d'acide acétique et dégagement d'hydrogène :



En traitant l'érythroglycine, à 60 ou 70°, par 20 à 30 parties d'acide sulfurique concentré, et en saturant la liqueur, préalablement étendue d'eau, par le carbonate de plomb, on obtient un sel sirupeux amorphe, cristallisant en aiguilles lorsqu'on le recouvre d'alcool et renfermant



C'est de l'érythroglycinsulfate de plomb.

L'auteur a préparé encore les sels de baryte et de chaux du même acide; ils renferment tous deux 6 molécules d'eau et cristallisent difficilement ou pas du tout.

Acide roccellique. Cet acide a été retiré du *Roccella fuciformis*, en traitant le lichen par l'éther. La solution éthérée a laissé après l'évaporation une masse cristalline verdâtre. Cette dernière a été dissoute dans la plus petite quantité possible d'une solution bouillante de borax. La liqueur filtrée a laissé déposer, par refroidissement, de l'acide roccellique presque blanc.

Les eaux-mères renfermaient de l'orcine et une quantité notable d'acide roccellique, qu'on a précipité par l'acide chlorhydrique, et repris par la solution de borax. L'acide ainsi préparé, quoique blanc, se dissout dans les alcalis en les colorant encore légèrement en jaune.

(1) Ces formules rationnelles nous paraissent inadmissibles.

On peut l'obtenir parfaitement pur après avoir décoloré par le noir animal la solution alcoolique bouillante du sel de potasse. Pour précipiter l'acide roccellique des solutions de ses sels alcalins, il est bon d'opérer à chaud; dans ce cas l'acide se dépose à l'état cristallin et est facile à laver.

Sa composition peut être représentée par la formule $C^{34}H^{30}O^8$.

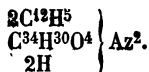
Il se présente en prismes blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 132° en un liquide incolore qui cristallise vers 108° . Vers 200° , une partie de l'acide se sublime, une autre partie se transforme en acide anhydre.

L'auteur a examiné un grand nombre de sels de l'acide roccellique. Les sels alcalins sont très-solubles et difficiles à purifier. Ceux des autres métaux sont presque tous insolubles dans l'alcool et dans l'eau. Nous nous contenterons de citer le sel d'argent $C^{34}H^{30}Ag^2O^8$.

L'éther roccellique $C^{34}H^{30}(C^4H^5)^2O^8$ peut être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide. Il forme une huile jaunâtre, d'une odeur faiblement aromatique, plus légère que l'eau, soluble dans l'alcool, plus difficilement dans l'éther, insoluble dans l'ammoniaque.

En portant l'acide roccellique à la température de 280° environ, on le déshydrate et on le transforme en une huile incolore ou jaunâtre, d'une odeur rappelant celle des matières grasses, tachant le papier, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid. Les alcalis chauds la transforment de nouveau en acide roccellique. L'ammoniaque paraît former avec elle un acide amidé.

On a obtenu la *roccelphénylamine* en chauffant l'acide roccellique avec un excès d'aniline à 180 ou 200° . Il reste une masse noire qui cristallise, après un certain temps, lorsqu'on la recouvre d'alcool. Après une purification convenable, on parvient à obtenir de belles lamelles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, fusibles à 55° , et renfermant



L'acide roccellique peut être considéré comme appartenant à la série des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, c'est-à-dire comme étant un homologue de l'acide oxalique et de l'acide malonique.

Acides usniques. L'auteur distingue deux acides usniques : L'acide [α] a été extrait du *Ramalina calicaris* en traitant ce lichen par un lait de chaux, et en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis

en la faisant bouillir. L'acide alpha-usnique se dépose sous forme cristalline. On le purifie en le dissolvant dans l'acide acétique bouillant, en décolorant la solution par le noir animal, et en filtrant; l'acide se sépare par refroidissement en minces aiguilles jaunes fusibles à 203° et renfermant $C^{36}H^{18}O^{14}$.

Le sel de potasse se présente en belles lames cristallines renfermant un seul atome de potassium et 6 molécules d'eau de cristallisation.

L'acide beta-usnique est fourni par le *Cladonia rangiferina*. On le retire de ce lichen au moyen d'une lessive étendue de soude caustique, et, après précipitation, on purifie l'acide en reprenant le précipité par l'éther, évaporant la solution éthérée, et traitant le résidu par l'alcool, qui dissout les matières résineuses et laisse l'acide usnique. On dissout ce dernier dans l'alcool bouillant concentré, et on le décolore par le noir animal.

L'acide beta-usnique diffère de l'acide alpha-usnique uniquement par son point de fusion, qui est situé à 175°.

L'auteur termine son travail par quelques remarques sur les acides cétrarique et chrysophanique et sur la physodine.

Il propose pour l'acide cétrarique la formule $C^{18}H^{8}O^8$, qui placerait ce corps entre les acides roccellique $C^{18}H^6O^8$ et éverninique $C^{18}H^{10}O^8$.

Quant à l'acide chrysophanique, dont la formule est peut-être $C^{20}H^6O^6$, il a tenté de le transformer en alizarine par fusion avec l'hydrate de potasse. Dans cette réaction, il s'est bien dégagé de l'hydrogène, comme l'exigerait la formule indiquée, mais il ne s'est pas formé d'alizarine.

Pour la physodine, on pourrait remplacer la formule $C^{20}H^{11}O^{15}$, proposée par M. Gerding (1), par celle plus vraisemblable $C^{20}H^{10}O^{14}$.

Produits de l'action du chlore et du brome sur l'acide citrique, les citrates alcalins, l'esprit de bois et l'éther acétométhyllique,

par M. S. CLOEZ (2).

En examinant les produits de l'action du chlore sur l'esprit de bois, l'auteur a reconnu une grande analogie entre leurs propriétés et celles des produits chlorés provenant de l'acide citrique, et il s'est assuré que tous ces composés sont identiques avec ceux qui résultent de l'action du chlore sur l'éther acétométhyllique.

Le liquide chloré huileux fourni par l'acide citrique bout à 204°; sa densité à 12° est de 1,744. La densité de sa vapeur déterminée à 248

(1) *Archiv der Pharmacie* [2^e sér.], T. XVI, p. 42.

(2) *Comptes rendus*, T. LIII, p. 1120. Décembre 1861.

est égale à 9,615. Le calcul donne 9,708 pour la formule $C^6Cl^6O^4$, représentant 4 volumes de vapeur.

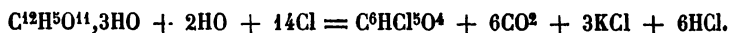
Ce liquide possède les propriétés de l'éther méthylacétique perchloré; traité par une dissolution de potasse, il donne du chlorure de potassium, du trichloracétate et du carbonate de potasse. Avec l'ammoniaque gazeuse, il fournit de la trichloracétamide, et il reste en dissolution un composé peu stable qui se décompose à la température de l'ébullition en acide chlorhydrique et en acide carbonique.

Cette formation d'éther méthylacétique perchloré est exprimée par l'équation suivante :



Le chlore agit sur des citrates alcalins, même à la lumière diffuse. Il se forme dans ces conditions de l'éther méthylacétique pentachloré.

La réaction se représente par l'équation suivante :



C'est un liquide identique avec le produit final de l'action du chlore sur l'esprit de bois à l'abri des rayons solaires. Les alcalis caustiques le décomposent en dichloracétate, chlorure et carbonate.

Avec la solution alcoolique d'ammoniaque on obtient, au lieu du dichloracétate, de la dichloracétamide.

L'action du chlore sur l'esprit de bois et l'éther méthylacétique fournit des composés moins chlorurés, qu'on peut isoler en opérant avec précaution; on a obtenu ainsi les corps :



Le brome n'agit pas sur l'acide citrique, même à 100° et au soleil.

M. Cahours a fait connaître depuis longtemps l'éther acétométhylque pentabromé, auquel il a donné le nom de bromoxaforme.

Ce composé, découvert par lui dans l'action du brome sur le citrate de potasse, s'obtient également au moyen du brome et de l'esprit de bois, ou du brome et de l'éther méthylacétique.

L'éther méthylacétique pentabromé donne, avec une dissolution faible de potasse, du formiate et du carbonate de cette base. L'ammoniaque aqueuse agit de la même façon.

L'ammoniaque alcoolique fournit de la dibromacétamide soluble dans l'alcool chaud, d'où elle se dépose en prismes incolores, fusibles à 154°, ayant pour composition :



CHIMIE MINÉRALE.

Sur les combinaisons de l'iode et de l'étain,

par M. J. PERSONNE (1).

Lorsqu'on fait agir directement l'iode sur l'étain à équivalents égaux, le mélange étant placé dans des tubes scellés pour éviter la perte d'iode occasionnée par la violence de la réaction, la réaction commence à 50° et s'accompagne d'un dégagement de lumière.

On trouve dans le tube un culot d'étain métallique dont le poids est la moitié de celui de l'étain employé, et un corps rouge très-fusible et très-volatil.

En faisant agir l'iode sur un excès d'étain au sein du sulfure de carbone, l'action a lieu à la température ordinaire avec dégagement de chaleur, et on n'obtient encore que du biiodure, quel que soit l'excès d'étain.

Le biiodure d'étain est d'un rouge orangé; il cristallise en octaèdres; il fond à + 146° et se solidifie à + 142°. Il bout à + 295°. L'eau le décompose en acide iodhydrique et en bioxyde d'étain; il se dissout dans la benzine, l'éther et l'alcool anhydre, et paraît contracter une combinaison avec ces corps.

Il ne s'unit pas aux oxydes d'étain non plus qu'aux iodures alcalins, mais il forme avec le gaz ammoniac sec trois combinaisons :

1° $2(\text{SnI}^2)3\text{AzH}^3$	jaune;
2° $\text{SnI}^2, 2\text{AzH}^3$	blanc;
3° $\text{SnI}^2, 3\text{AzH}^3$	blanc.

Ces corps sont volatils, décomposables par l'eau; ils s'obtiennent par l'action du gaz ammoniac sec sur le biiodure en solution dans l'éther ou dans le sulfure de carbone.

Le protoiodure ne peut s'obtenir qu'en traitant l'étain en poudre par une dissolution d'acide iodhydrique ou par double décomposition avec le protochlorure d'étain. On obtient ainsi de belles aiguilles rouges à reflet jaune. Ces cristaux sont hydratés et conservent encore un peu d'eau après une dessiccation de 30 jours dans le vide sec.

Ils distillent à la température de fusion du verre vert. Ainsi distillé, ce protoiodure se présente sous la forme d'une masse cristalline d'un beau rouge vif qui fournit une poudre vermillon. L'eau le décompose en partie en oxyde d'étain et en acide iodhydrique qui empêche la dé-

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 216.

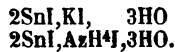
composition ultérieure de l'autre partie. Il se dissout à chaud dans les solutions aqueuses des chlorures et iodures alcalins ainsi que dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le protoiodure d'étain s'unit au protoxyde d'étain pour former plusieurs composés qui s'obtiennent par l'action de l'eau sur le protoiodure ou sur les iodures doubles qu'il forme. Ces composés sont :

- 1° $3\text{SnI}, \text{SnO}$;
- 2° $3\text{SnI}, \text{SnO}$;
- 3° SnI, SnO ;
- 4° $\text{SnI}, 2\text{SnO}$.

Ils sont pulvérulents, orangés ou jaunes ; l'eau les détruit.

Les iodures doubles que SnI forme avec l'iodure de potassium et l'iodure d'ammonium sont hydratés. Ils ont pour formules :



On obtient encore le protoiodure par l'action de l'iode sur l'étain en poudre au sein d'une solution concentrée de chlorure de potassium et d'ammonium.

L'action de l'iode sur l'étain est donc tout à fait semblable à celle du chlore et du brome sur ce métal.

Sur l'équivalent du Lithium, par M. L. TROOST (1).

Le chlorure de lithium purifié par l'alcool et l'éther contient encore du césium et du rubidium en quantités notables, ainsi que des traces de sodium.

En traitant ce chlorure par le carbonate d'ammoniaque, on obtient le carbonate de lithine ; le précipité lavé est mis en suspension dans de l'eau, où l'on fait passer un courant d'acide carbonique ; il se dissout rapidement, puis se précipite de nouveau à l'état cristallin par l'ébullition de la liqueur. Une nouvelle dissolution et une seconde précipitation suffisent pour donner un sel qui, à l'analyse spectrale, ne présente aucun indice de sodium, de césium et de rubidium.

L'auteur a converti ce carbonate en chlorure et en a précipité le chlore par le nitrate d'argent ; il a obtenu pour l'équivalent du lithium :

$$\begin{array}{l} 1^\circ \quad 7,030 \\ 2^\circ \quad 6,990 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1^\circ \\ 2^\circ \end{array}} \right\} \text{moyenne} \quad 7,01$$

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 306.

Il s'est servi ensuite du carbonate lui-même; il a dosé sur des quantités séparées la lithine en la combinant avec l'acide sulfurique, et l'acide carbonique en chauffant le carbonate avec un excès de quartz pulvérisé.

Il a obtenu	7,00	} moyenne	7,01
	7,02		

Il faut avoir soin de ne pas chauffer le carbonate au-dessus de 100° quand on le dessèche, car il se décompose à une chaleur modérée.

Le dosage de la lithine par l'acide sulfurique a donné le nombre 7,06 pour l'équivalent du lithium.

Ces expériences confirment les déterminations de cet équivalent faites par M. Dumas et celles que M. Ch. Diehl vient d'exécuter avec le contrôle de l'analyse spectrale dans le laboratoire de M. Bunsen.

Sur la présence du rubidium dans certaines matières alcalines de la nature et de l'industrie, par M. L. GRANDEAU (1).

Les résidus de la raffinerie de salpêtre de Paris contiennent du rubidium; l'eau-mère qui suinte de ces résidus est très-riche en chlorure de ce métal. Aucun des produits de cette raffinerie ne renferme de césium.

Les eaux-mères des marais salants et de l'eau de la mer donnent des résultats complètement négatifs relativement à la présence du césium et du rubidium. Les salins de betteraves de Corbehem (Pas-de-Calais) contiennent par kilogramme 1^{er},87 de chlorure de rubidium, et les dernières eaux-mères de ces salins en renferment 4^{es},70.

La betterave enlève donc au sol, par une action très-remarquable, le rubidium qu'il renferme en quantité si minime, que sa présence n'y peut être décelée, malgré l'extrême sensibilité du procédé d'analyse spectrale.

Réduction de l'acide sulfurique à l'état d'hydrogène sulfuré par l'hydrogène naissant, par M. H. KOLBE (2).

Lorsqu'on introduit de l'acide sulfurique concentré dans un appareil à hydrogène, on remarque que le gaz qui se dégage est souillé d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Cette quantité est d'autant plus notable que la liqueur dans laquelle se produit la dissolution du

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 450.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLIX, p. 174, [NOUV. SÉR., T. XLII, Août 1861.

zinc est plus chaude, et que l'acide arrive en contact avec le zinc dans un plus grand état de concentration.

Lorsque l'acide est étendu du double de son volume d'eau avant son introduction dans l'appareil, l'hydrogène dégagé est complètement exempt d'acide sulfhydrique.

Action du peroxyde de manganèse sur l'azotate de soude,
par M. WOEHLER (1).

Lorsqu'on calcine ensemble du peroxyde de manganèse et de l'azotate de soude à l'abri de l'air, il ne se produit pas trace de manganate de soude. Ce fait s'explique par la décomposition de l'azotate de soude, qui a lieu très-facilement et à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour que l'acide manganique prenne naissance. La décomposition de l'azotate est si complète, que ce procédé peut être employé pour la préparation de la soude pure.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur une pseudomorphose du pyroxène du lac Inférieur,
par M. F. PISANI (2).

Ce minéral possède les caractères extérieurs du pyroxène; sa dureté a considérablement diminué, puisqu'elle n'est plus que de 2,5 environ. La densité est inférieure à 2,495.

Il est fusible au chalumeau en un émail blanc et donne de l'eau dans le tube; il est à peine attaqué par l'acide chlorhydrique.

Son analyse a donné :

		Oxygène.		Rapports.
Silice	56,52	30,13		6
Alumine	20,49	9,55		2
Protoxyde de fer	2,67	0,59	}	4,73
Chaux	0,93	0,26		
Magnésie	5,94	2,37		
Potasse	3,88	0,66		
Soude	3,32	0,85		
Eau	7,40	6,58		
	101,15			4,3

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLIX, p. 375. [Nouv. sér., T. XLIII.] Septembre 1861.

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 52.

La silice reste donc la même que dans le pyroxène, tandis que la chaux a presque disparu. L'alumine apparaît en quantité notable comme dans les autres pseudomorphoses du pyroxène. La présence de la potasse et de la soude annonce l'intervention d'un liquide alcalin.

**Production artificielle de la lévyne, par M. H. SAINTE-CLAIRE
DEVILLE (1).**

1° L'auteur a préparé deux solutions, l'une de silicate de potasse et l'autre d'aluminate de soude, en proportions telles, que les quantités d'oxygène contenues dans la silice et dans l'alumine fussent entre elles comme 2 est à 1.

Les matières introduites séparément dans un tube scellé en verre épais, se sont solidifiées à froid au moment du mélange. Chauffé à 170°, le magma s'est transformé en une liqueur limpide dont on a séparé par décantation des petits cristaux en tables hexagonales; ces cristaux ont les propriétés et la composition de la lévyne, comme le montre l'analyse, qui donne :

Silice	44,7	6
Alumine	21,5	3
Chaux	0,9	} 1
Soude	5,5	
Potasse	8,6	
Eau	19,7	
	<hr/>	
	100,9	

La liqueur restée dans le tube ne contenait ni alumine ni silice en quantités notables.

2° Le même mélange, chauffé à une température plus élevée, donne de la silice cristalline difficile à séparer d'un peu de lévyne qui l'accompagne.

La liqueur restant dans le tube est fortement chargée d'aluminate de soude et de potasse.

Cette expérience montre qu'on ne pourra pas dans ces circonstances obtenir les feldspaths, la silice se séparant de l'aluminate alcalin pour cristalliser à part.

3° Quand on chauffe en vase clos un mélange de silicate et d'aluminate de potasse, la matière qui se prend en gelée se transforme vers 200° en un sable cristallin qui a pour composition :

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 324.

Silice	46,3	8
Alumine	22,7	3
Chaux	0,3	}
Soude	0,7	
Potasse	16,2	
Eau	14,5	
	<hr/>	6 à 8
	100,7	

Lorsque dans le même mélange on fait prédominer l'aluminate, on obtient une matière qui n'est pas cristalline. On ne produit donc pas des silicates naturels dans ces circonstances; on aurait pu présumer qu'il se serait formé de l'amphigène.

4° En calcinant du nitrate ou du carbonate de baryte avec un excès d'alumine anhydre, ou en précipitant du sulfate d'alumine par de la baryte, on produit un aluminate de baryte, soluble dans dix fois son poids d'eau, cristallisable dans l'alcool, formé de :

Baryte	49,2
Alumine	30,8
Eau	20,0
	<hr/>
	100,0

L'auteur a essayé, en mélangeant dans des tubes scellés une dissolution de cet aluminate avec du silicate de potasse, de reproduire l'harmotome, silicate alumineux à base de baryte. La composition du sable cristallin obtenu ne présente pas la composition de cette matière. Seulement, le rapport des quantités d'oxygène contenues dans l'alumine et dans les bases alcalines est toujours celui de 3 à 1.

CHIMIE ORGANIQUE.

Nouvelles recherches sur la formation des carbures d'hydrogène,
par M. BERTHELOT (1).

Le gaz des marais soumis à l'action de la chaleur ou mieux à l'étincelle d'un puissant appareil d'induction, éprouve une métamorphose remarquable. Une partie se sépare en ses éléments et une autre partie très-considérable se condense en un carbure d'hydrogène plus compliqué C⁴H², l'acétylène. On obtient ainsi ce dernier en grande quantité.

L'acétylène se change facilement en gaz oléfiant. Cette action s'ef-

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 515.

fectue en attaquant le zinc par l'eau ammoniacale en présence de l'acétylure cuivreux, ce qui fournit de l'hydrogène et du gaz oléfiant mêlés à un peu d'acétylène.

On traite le mélange par le protochlorure de cuivre ammoniacal, lequel dissout simultanément les carbures $C^{20}H^{20-2}$ tels que l'acétylène, et les carbures $C^{20}H^{20}$ tels que le gaz oléfiant; mais l'acétylène forme une combinaison insoluble qui n'est pas détruite par l'ébullition de la liqueur, tandis que le gaz oléfiant absorbé peut être dégagé par l'ébullition.

Le gaz oléfiant peut être à son tour surhydrogéné et transformé en acétène. A cet effet on change le gaz oléfiant en bromure $C^4H^4Br^2$; puis on remplace le brome par l'hydrogène, ce qu'on réalise très-aisément par l'emploi du cuivre, de l'iodure de potassium et de l'eau.

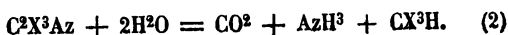
Le gaz des marais renfermé dans un tube de verre de Bohême scellé, puis chauffé à la température à laquelle le verre commence à se ramollir, donne naissance à une petite quantité de naphthaline



Sur le formène quadrinitré (carbone quadrinitré),

par M. L. SCHISCHKOFF (1).

On sait que l'acétonitrile trinitré se transforme, en fixant les éléments de l'eau, en acide carbonique, ammoniacque et nitroforme (formène trinitré) :



Le nitroforme est un acide fort; son atome d'hydrogène est remplacé facilement par 1 atome de potassium, de zinc, d'argent, etc.

D'un autre côté, ce même atome d'hydrogène peut être remplacé par du brome ou par le groupe AzO^2 .

Lorsqu'on expose, pendant quelques jours, à la lumière solaire, du nitroforme mélangé avec du brome, on voit la liqueur se décolorer peu à peu avec dégagement d'acide bromhydrique. Lorsque la réaction est terminée, on lave le produit à l'eau. Il constitue un liquide huileux, incolore, peu soluble dans l'eau, se solidifiant à $+12^\circ$ en une masse blanche cristalline. Chauffé à 140° , il se décompose. On peut le distiller sans altération avec l'eau ou dans un courant d'air.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 247. [Nouv. sér., T. XLIII.] Août 1861.

(2) *Comptes rendus*, T. XLV, p. 144. H=1. C=12. O=16. Az=14. X=AzO².

Le même produit se forme d'une manière plus facile encore lorsqu'on traite par le brome la solution aqueuse du sel de mercure. Il renferme :



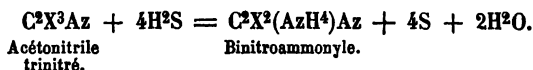
En faisant passer un courant d'air dans un mélange d'acide azotique fumant, d'acide sulfurique concentré et de nitroforme, et en chauffant le liquide à 108°, on voit distiller un produit qui, lavé à l'eau, forme un liquide limpide, mobile, distillant sans altération à 126° et se prenant à + 13° en une masse blanche cristalline. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. L'analyse de cette substance correspond à la formule



Lorsqu'on chauffe rapidement le formène quadrinitré, et qu'il ne fait pas explosion, il se décompose simplement en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses. Il est incombustible ; mais lorsqu'on le porte sur un charbon allumé, il détermine une vive combustion.

Sur l'acétonitrile binitré, par M. L. SCHISCHKOFF (1).

L'auteur a fait voir précédemment (2) que l'acétonitrile trinitré, traité par l'hydrogène sulfuré, se transforme en binitroammonyle :



Des expériences ultérieures ont démontré que le binitroammonyle n'est autre chose que le sel ammoniacal d'un acide nouveau, l'acétonitrile binitré C^2X^2HAz .

On obtient cet acide en agitant avec de l'éther une solution aqueuse de binitroammonyle additionnée d'une quantité équivalente d'acide sulfurique. L'éther abandonne, après évaporation, un liquide sirupeux dans lequel se déposent des cristaux en tables volumineuses renfermant de l'eau de cristallisation.

On n'est pas encore parvenu à purifier complètement cet acide ; mais avec le produit brut on a pu régénérer le binitroammonyle au moyen de l'ammoniaque.

On a obtenu également des sels de potasse et d'argent cristallisa-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 249. [Nouv. sér., T. XLIII.] Août 1861.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. XLIX, p. 310.

bles, solubles dans l'eau, et dont la composition répond aux formules :



L'acétonitrile binitré et ses sels, traités par l'acide azotique fumant, fournissent avec la plus grande facilité l'acétonitrile trinitré.

Le sel d'argent détone sous le marteau, mais bien moins violemment que le fulminate.

Sur les produits de l'action de l'acide azotique dilué sur quelques hydrocarbures de la série benzolique, par MM. DE LA RUE et HUGO MÜLLER (1).

Les auteurs ont étudié l'action de l'acide azotique étendu (1 volume d'acide du commerce et 3 volumes d'eau) sur du naphte de houille composé pour la plus grande partie de toluène, de xylène et de pseudocumène. Chauffé pendant plusieurs jours avec quinze fois environ son volume d'acide dilué, le naphte s'est transformé d'abord en un liquide pesant, puis en une matière floconneuse d'un blanc jaunâtre; on a interrompu l'expérience dès que la substance ne s'est plus modifiée d'une manière sensible. Après avoir séparé par filtration la substance d'un blanc jaunâtre des eaux-mères acides, on la traite par une grande quantité d'eau bouillante qui en dissout la plus grande partie en laissant un résidu (composé de quelques combinaisons nitrées à moitié liquides et de quelques autres corps) et qui la dépose de nouveau par le refroidissement. Afin d'enlever les corps nitrés encore adhérents, on la dissout dans l'ammoniaque; on ajoute du sulfure d'ammonium et on fait bouillir jusqu'à ce que ces corps soient changés en composés amidés. Au liquide rouge foncé que l'on obtient de cette manière, on ajoute d'abord quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui produisent un précipité brun composé des substances amidées, ensuite, après séparation de ce premier précipité, on précipite complètement par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée. On obtient ainsi un mélange de plusieurs acides que l'on traite de nouveau par refroidissement de la solution aqueuse. La matière obtenue est fondue, puis introduite dans une petite cornue, et on la distille avec précaution. Il passe au commencement un liquide incolore qui se concrète bientôt dans le col de la cornue comme l'acide palmitique; plus tard de longues aiguilles d'un autre corps commencent à se déposer contre les parois de la cornue, juste au-dessus du liquide bouillant. On arrête alors l'opération et on

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIV, p. 54. Avril 1861.

chauffe doucement le col de la cornue pour faire écouler le produit qui s'y est condensé, puis on continue la distillation tant qu'il se dépose des cristaux dans la panse de la cornue.

Le corps qui ressemble à l'acide palmitique est un mélange de deux acides qui peuvent être séparés au moyen du naphte de Birmah purifié, qui distille à 90° environ et qui constitue probablement l'hydrure de capryle C^8H^{18} . Celui des deux acides qui se dissout dans le naphte de Birmah possède les propriétés extérieures de l'acide benzoïque. L'analyse a conduit à la formule $C^6H^4O^2$; il est donc l'homologue de l'acide benzoïque et isomère, peut-être identique, avec l'acide récemment obtenu par M. Church (1). C'est une substance cristalline plus dense que l'eau, fusible à 60° environ, mais restant quelquefois liquide même à la température ordinaire, surtout quand elle n'est pas parfaitement pure; elle est peu soluble dans l'eau froide; mais l'eau chaude la dissout mieux et la dépose par le refroidissement à l'état d'une huile pesante qui se solidifie après un temps plus ou moins prolongé. L'alcool la dissout en toute proportion. Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse de cet acide, il passe avec la vapeur d'eau; il se sublime aussi à l'état sec sans se décomposer, et se volatilise lentement même à la température ordinaire, de sorte qu'il se couvre de belles cristallisations. Il possède un goût extrêmement âcre, et il forme avec les alcalis des sels bien définis. Ce sont là, pour la plupart, les propriétés de l'acide colligue de M. Fröhde.

L'acide qui ne se dissout pas dans le naphte de Birmah offre la composition de l'acide benzoïque, mais il en diffère par quelques-unes de ses propriétés: il cristallise avec beaucoup moins de facilité. Il paraît probable que c'est l'acide *salylique* de MM. Kolbe et Lautemann (2).

Les auteurs n'ont pas obtenu une quantité suffisante de l'acide qui s'est sublimé dans la panse de la cornue, pour pouvoir en préciser la nature. Cet acide donne par la sublimation de grands cristaux prismatiques isolés, et diffère ainsi de l'acide téréphtalique, avec lequel, du reste, il a beaucoup de ressemblance.

Enfin l'acide qui est resté insoluble quand on a traité par l'eau chaude le précipité obtenu par l'addition de l'acide chlorhydrique à la solution ammoniacale des acides bruts, après ébullition avec le sulfure d'ammonium, est principalement de l'acide téréphtalique (3).

(1) Voir plus loin page 143 de ce volume.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 469.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 311.

Sur les bisulfures des radicaux alcooliques et sur leurs combinaisons avec les iodures, par M. E. LINNEMANN (1).

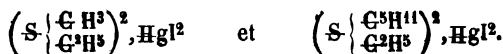
M. Carius (2) a obtenu des éthers mixtes sulfurés par une réaction analogue à celle qui fournit des éthers mixtes oxygénés par l'action des alcools sur les éthers des acides polybasiques. M. Linnemann s'est proposé de préparer les mêmes corps en mettant les combinaisons mercurielles des mercaptans en contact avec les éthers iodhydriques. Dans ces circonstances, il se produit des combinaisons d'iodure de mercure avec les bisulfures des radicaux alcooliques, combinaisons dont il est difficile de séparer les bisulfures sans décomposition.

On réussit mieux en remplaçant la combinaison de mercaptan et de mercure par le mercaptan potassé $S \left\{ \begin{smallmatrix} C^2H^3 \\ K \end{smallmatrix} \right.$, ou plutôt par une solution de monosulfure de potassium dans l'alcool absolu. En faisant bouillir cette solution avec de l'iodure d'amylo, distillant, lavant le produit et le fractionnant par distillation, on finit par recueillir un liquide bouillant entre 130 et 140°, qui est identique avec le sulfure d'éthylamylo de M. Carius.

M. Loir (3) a fait connaître des combinaisons des sulfures des radicaux alcooliques avec les chlorures et les iodures métalliques. Ces combinaisons renferment toutes une molécule de chlorure ou d'iodure métallique $HgCl^2$; HgI^2 , $PtCl^2$, etc., pour une molécule de sulfure.

Les combinaisons obtenues par l'auteur contiennent moitié moins d'iodure.

Lorsqu'on fait agir les iodures de méthyle ou d'amylo sur le sulféthylate mercurique sec, dès qu'on chauffe, la réaction est tellement vive, qu'il y a projection de matière et décomposition. Lorsque le sel de mercure est en solution alcoolique, l'opération marche plus lentement, et il faut faire bouillir le liquide pendant quelques heures. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux renfermant



La première combinaison constitue une poudre cristalline jaune de soufre, ou de petits prismes transparents d'une légère odeur, qui fondent dans l'alcool bouillant et se prennent en une masse offrant l'aspect

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 61. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIII, p. 472.

(3) *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 1095 et t. XLVI, p. 1280.

de la porcelaine. Lorsqu'on fait bouillir la combinaison avec une quantité d'alcool insuffisante pour la dissoudre, elle se décompose et il se sépare du mercure et du sulfure de mercure. Lorsqu'on la chauffe seule, elle se dissout rapidement. L'hydrogène sulfuré la décompose avec formation de sulfure de mercure, d'acide iodhydrique et probablement de sulfure de méthyléthyle.

Le second corps ressemble beaucoup au premier par l'aspect et les propriétés.

Action de l'acide sélénique sur l'alcool, par M. Chr. FABIAN (1).

Par l'évaporation d'une solution étendue d'acide sélénique, on arrive, en portant la température jusqu'à 265°, à obtenir un acide renfermant jusqu'à 83 % d'acide sélénique anhydre. Dans le vide, en présence d'acide sulfurique concentré, le titre de l'acide peut s'élever jusqu'à 85 % d'acide anhydre. L'acide monohydraté $\text{SeO}_3 \cdot \text{HO}$ en renfermerait 87,7 %.

L'acide sélénique, concentré dans le vide, ayant été mis en contact avec son poids d'alcool absolu, s'est fortement échauffé. En élevant la température, on a vu distiller de l'éther, puis, à 160°, il s'est produit une vive réaction et l'appareil s'est rempli d'un gaz vert foncé qui s'est condensé en prismes blancs d'acide sélénieux. Les produits de cette réaction sont, outre l'acide sélénieux, l'acide formique, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'aldéhyde et une petite quantité d'acide acétique.

On obtient l'acide éthylsélénique en chauffant pendant un certain temps à 100° parties égales d'acide sélénique et d'alcool, étendant d'un volume égal d'eau, saturant par le carbonate de plomb, filtrant, évaporant dans le vide jusqu'à moitié, et précipitant le plomb par l'acide sélénique, puis par l'hydrogène sulfuré. L'acide éthylsélénique ainsi obtenu ne peut pas être concentré sans décomposition. Abandonné à lui-même, il se dédouble rapidement en acide sélénique et alcool.

Les éthylséléniates sont aussi très-peu stables. Ils sont tous très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils sont isomorphes avec les éthylsulfates correspondants et cristallisent avec ces derniers, mélangés en toute proportion.

L'auteur a préparé les sels de potassé, de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, de cuivre et d'argent.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* [vol. supplémentaire], t. 1, p. 241. 1861.

Préparation de l'éther oxalique, par M. H. KOLBE (1).

On mélange d'une manière intime 180 grammes d'acide oxalique séché à 160° avec 100 grammes de bisulfate de potasse, et on chauffe le tout dans une cornue tubulée à 150 ou 180°. On introduit peu à peu dans la cornue 250 grammes d'alcool à 95°, ou mieux encore d'alcool absolu, mélangé avec 25 grammes d'acide sulfurique concentré. On cohobe le liquide qui a passé dans le commencement de l'opération et on distille lentement en ayant soin de ne pas laisser la température s'abaisser au-dessous de 150°. On lave à l'eau le produit, on le sèche et on le distille.

On obtient ainsi en éther oxalique pur 90 % environ de la quantité théorique calculée d'après la proportion d'acide oxalique employé. Les eaux de lavage fournissent en outre une certaine quantité d'oxamide lorsqu'on les additionne d'ammoniaque.

Sur l'essence de menthe solide du commerce, par M. E. DE CORUP-BESANZ (2).

Le commerce reçoit depuis quelque temps, comme venant du Japon, un produit désigné par le nom d'essence de menthe solide et qui se présente en petits cristaux incolores d'une odeur pénétrante. La matière examinée par l'auteur présentait les propriétés et la composition du camphre de menthe, mais elle était mélangée avec une notable proportion (13,66 %) de sulfate de magnésie (3).

Sur l'acétone benzyl-éthylque, par M. W. KALLE (4).

En versant successivement de petites quantités de zinc-éthyle étendu d'éther dans un matras rempli d'acide carbonique et renfermant du chlorure de benzoyle mélangé avec trois fois son volume d'éther, et en attendant pour chaque addition nouvelle que la réaction, très-vive, se soit produite, puis chassant l'éther par distillation et ajoutant de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 172. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 245. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

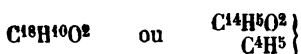
(3) Nous ferons remarquer que ce fait a déjà été indiqué par M. Oppenheim, p. 14 de ce volume, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1861, p. 97.

FX L.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 165. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

l'eau, on voit surnager une couche huileuse formée principalement d'acétone benzyléthylrique.

Ce liquide, d'une agréable odeur étherée, maintenu quelque temps à l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse pour détruire l'éther benzoïque qui a pu se former, puis desséché sur du chlorure de calcium, bout à 210°. Il est incolore et très-réfringent. Sa composition s'accorde avec la formule :



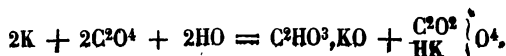
Il ne se combine pas avec les bisulfites alcalins (1).

L'action du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle est beaucoup plus violente encore, et n'a fourni qu'une huile chlorée très-volatile qu'on n'a pas pu séparer de l'éther avec lequel elle était mélangée.

Transformation directe de l'acide carbonique en acide formique,
par MM. H. KOLBE et R. SCHMITT (2).

Le potassium placé en lames minces dans une capsule sous une cloche remplie d'acide carbonique, et séparé de l'atmosphère ambiante par une couche d'eau tiède, est transformé au bout de 24 heures en un mélange de bicarbonate et de formiate de potasse.

La réaction se produit suivant l'équation :



Pour isoler l'acide formique, on a traité le mélange des sels par l'acide sulfurique étendu distillé; puis on a neutralisé par le carbonate de plomb, à chaud, la liqueur acide recueillie dans le récipient. La solution limpide, filtrée à chaud, a laissé déposer par évaporation du formiate de plomb pur.

Le sodium paraît fournir dans les mêmes circonstances moins de formiate que le potassium.

L'électrolyse d'une solution concentrée de carbonate de potasse n'a pas donné de formiate au pôle négatif.

(1) L'homologue le plus rapproché du corps en question, le méthylbenzoyle, que j'ai obtenu en distillant un mélange de benzoate et d'acétate de chaux, présente la même particularité. (*Comptes rendus*, t. XLV, p. 1013.) C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 251. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

Sur un nouvel homologue de l'acide benzoïque,
par M. A. H. CHURCH (1).

L'auteur publie une note provisoire sur un acide de la formule $C^6H^4O^2$ (par conséquent homologue de l'acide benzoïque) qu'il a obtenu par l'oxydation de l'acide sulfobenzidique. Pour le préparer on dissout de la benzine pure dans un léger excès d'acide sulfurique fumant; on chauffe la dissolution pendant quelque temps à 160 degrés; puis on la mélange avec un volume égal d'eau, et on l'introduit dans une cornue; on y ajoute peu à peu des petits fragments de bichromate de potasse, en élevant lentement la température du liquide. Le nouvel acide se volatilise avec la vapeur d'eau, et on le trouve dans le récipient en partie surnageant la liqueur distillée, en partie en dissolution. C'est une substance blanche, cristalline et fusible. M. Church n'admet pas l'identité de cet acide avec l'acide collique (auquel M. Fröhde (2) a assigné la même formule $C^6H^4O^4$), vu sa plus grande solubilité dans l'eau chaude. La composition des sels du nouvel acide est exprimée par la formule générale $C^6H^3MO^2$.

Les acides sulfotoluénique et sulfocuminique traités de la même manière fournissent de l'acide benzoïque: avec l'acide sulfocyménique l'auteur a obtenu un corps qui paraît être l'acide insolinique de M. Hofmann.

La nitrobenzine ne s'oxyde que lentement par l'action du mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse; mais par une ébullition très-prolongée on réussit à la transformer en un acide blanc qui cristallise dans l'eau chaude sous forme de lames nacrées. Cet acide a pour formule $C^6H^3(NO^2)O^2$, et les sels correspondants, $C^6H^2(NO^2)MO^2$.

Le nitrotoluène, le nitrocymène et l'acide nitrosulfotoluénique s'oxydent plus facilement et fournissent de l'acide nitrobenzoïque.

Sur l'acide benzyloxy-sulfureux, par M. W. KALLE (3).

L'auteur désigne sous ce nom une substance cristallisable qu'il a obtenue par l'action ménagée et successive du zinc-éthyle sur le chlorure de sulfophényle $[C^{12}H^5, S^2O^4]Cl$ en solution étherée. Il espérait, dans cette réaction, obtenir un corps de la formule $\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix} S^2O^4$; mais

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIV, p. 52. Avril 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 378.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 153. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

l'éthyle, au lieu de se porter sur le résidu $C^{12}H^5, S^2O^4$, s'est combiné avec le chlore, et c'est le zinc qui a pris la place du chlore pour donner naissance au composé $C^{12}H^5, Zn, S^2O^4 = ZnO, (C^{12}H^5, S^2O^4)O$.

Lorsqu'on reprend le produit par l'eau, ce sel se combine avec une seconde molécule d'oxyde de zinc provenant de l'action de l'eau sur le zinc-éthyle en excès et forme un sel basique qui n'est pas soluble dans l'eau, même à l'ébullition, mais que l'acide chlorhydrique dissout à chaud en le décomposant.

La solution abandonne, par le refroidissement, une belle cristallisation du corps $C^{12}H^5, H, S^2O^4$ (1), soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il possède une réaction très-acide et se décompose sans se volatiliser lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100° .

Exposé à l'air, il tombe en déliquescence et se combine avec l'oxygène pour se transformer en acide phénylsulfureux.

L'action de l'hydrogène naissant le transforme en sulfhydrate de phényle. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec énergie et avec un vif dégagement d'acide chlorhydrique.

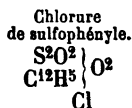
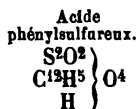
L'auteur décrit les sels d'ammoniaque, de baryte, de cuivre, de zinc, tous cristallisables et solubles dans l'eau.

Action du protochlorure d'iode sur quelques substances organiques,
par MM. SCHUETZENBERGER et SENGENWALD (2).

I. *Action du protochlorure d'iode sur le nitrobenzoate de soude.* — Lorsqu'on mélange des équivalents égaux de ces corps, la masse s'échauffe; le produit brut de la réaction, chauffé au bain de sable, fournit un dégagement régulier d'acide carbonique. Le résidu renferme du sel marin,

(1) Pour se conformer à la nomenclature reçue et pour rapprocher le plus possible ce corps de ses analogues, il nous semble qu'il faudrait l'appeler *hydrure de sulfophényle*. Il est dérivé du chlorure de sulfophényle en remplaçant le chlore par l'hydrogène. On connaît d'ailleurs beaucoup de composés où le sulfophényle joue le rôle de radical monoatomique, par exemple le phénylure de sulfophényle $\left. \begin{matrix} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right\}$, corps découvert par M. Mitscherlich et rapporté par Gerhardt au type H^3 (voir *Chimie organique*, t. III, p. 77). Ce dernier est évidemment le dérivé phénylique du corps obtenu par M. Kalle.

Nous ferons observer toutefois que le chlorure de sulfophényle peut aussi être considéré comme la chlorhydrine de l'acide phénylsulfureux.



C. F.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 197.

de l'iode, de l'acide nitrobenzoïque et un produit huileux qu'on sépare par une lessive de soude qui le laisse intact et dissout les autres corps. C'est un mélange de nitrobenzine monoiodée qui passe à 290° environ et d'un corps solide, cristallisable, qui probablement représente la nitrobenzine biiodée.

La nitrobenzine monoiodée est liquide, jaune, d'une odeur prononcée d'amandes amères, soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans l'eau.

II. *Action du protochlorure d'iode sur le bromobenzoate de soude.* — On opère comme dans le cas précédent. Le liquide huileux, insoluble dans la potasse, contient de la benzine monoiodée et un produit bouillant vers 300° qui se dédouble par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse en bromobenzoate de potasse et phénate de potasse ; ce dernier serait le bromobenzoate de phényle.

Action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique. — La réaction est énergique. Le produit de la réaction se dissout dans la soude ; la solution donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité liquide, épais, blanc grisâtre.

La substance ainsi purifiée ne peut être distillée sans décomposition à la pression ordinaire, mais, en la distillant dans le vide, le liquide se partage en deux parties, l'une liquide, que l'analyse a démontré être de l'acide phénique monoiodé ; l'autre solide, dure, amorphe, contenant un peu d'acide rosolique et de l'acide phénique biiodé.

L'acide phénique monoiodé est liquide, sirupeux, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur persistante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se décompose par la distillation ; il se combine aux alcalis pour former des sels insolubles dans une lessive concentrée.

L'acide biiodé est solide, incolore, fusible vers 110°, très-peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'eau alcoolisée, d'où il se dépose sous forme de fines aiguilles ; soluble dans l'alcool, l'éther et dans les alcalis, avec lesquels il forme des sels très-solubles dans l'eau pure, insolubles dans une lessive alcaline concentrée. La chaleur le décompose avec mise en liberté d'iode et formation d'acide rosolique.

Sur les dérivés pyrogénés de l'acide citrique et sur quelques composés du groupe butyrique, par M. Aug. CAROURS (1).

On introduit dans un matras d'essayeur 10 grammes d'acide citrique pur et on y ajoute peu à peu 127^{gr},4 de brome, c'est-à-dire la

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 175. Janvier 1862.

quantité nécessaire pour former, par son union avec l'acide citraconique, le composé dibromé. Au bout de quelques heures de contact à 100° dans un tube scellé, la décoloration est complète. En ouvrant le matras, il ne se dégage pas d'acide bromhydrique. La masse solide obtenue se dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, et il se dépose par évaporation des cristaux dont la formule est



qui est celle d'un homologue de l'acide succinique dans lequel 2 équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par 2 équivalents de brome.

Cet acide, saturé imparfaitement par la potasse, donne de l'acide carbonique et un sel de potasse d'où l'acide azotique précipite une huile qui ne tarde pas à se concréter. Le produit se dissout facilement dans l'éther, et il s'en sépare par évaporation de longues aiguilles incolores qui ont pour formule $C^8H^6Br^2O^4$. Leur formation s'explique par l'équation :



L'acide itaconique se comporte comme son isomère, l'acide citraconique

Le produit bromé précédent, qui présente la composition de l'acide dibromobutyrique, en offre également les propriétés. Il cristallise en longs prismes déliés fondant entre 45 et 48°, bouillant vers 230 à 232° en éprouvant une décomposition partielle.

L'acide dibromobutyrique s'éthérifie facilement par l'acide chlorhydrique et l'alcool. Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur agréable rappelant celle des pommes. Il bout entre 191 et 193°. L'acide forme avec les bases des sels généralement solubles et cristallisables.

L'acide monobromobutyrique s'éthérifie plus facilement que le précédent. Son éther est un liquide incolore, d'une odeur piquante, irritant fortement les yeux. Il bout entre 175 et 178°. Sa densité est 1,345 à 12°.

Ce produit, ainsi que l'acide libre, donne avec l'ammoniaque un acide amidé homologue de l'alanine (2).

L'acide valérique est attaqué à 140° par le brome. On obtient un acide bromé liquide, bouillant entre 226 et 230° sans décomposition bien sensible, s'éthérifiant facilement en donnant un composé bouillant entre 190 et 194°.

(1) On sait que M. Kekulé a réussi récemment à obtenir l'acide dibromoacécinique par l'addition directe du brome aux acides fumarique et maléique. *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 484.

(2) Ce fait avait été communiqué à la Société chimique par MM. Friedel et Machuca dans la séance du 19 décembre 1861. (*Voyez* page 147.) Fx L.

L'acide caproïque est attaqué à 140° par le brome. Au bout de quelques heures la couleur du brome a disparu.

Le produit, retiré des tubes et purifié, donne un liquide bouillant vers 240°.

Celui-ci se change par l'action de la potasse et de l'oxyde d'argent en acide leucique, tandis que l'ammoniaque le transforme en un acide amidé, l'acide capramique, qui n'est autre que la leucine.

L'éther monobromobutyrique et ses homologues forment, par leur contact avec les bases ammoniacales amidées, imidées et nitrilées, des combinaisons cristallisables.

Sur l'action de l'ammoniaque sur l'acide monobromobutyrique et sur les acides dibromobutyrique et dibromopropionique, par MM. CH. FRIEDEL et V. MACHUCA (1).

L'ammoniaque alcoolique agit avec la plus grande facilité sur l'acide monobromobutyrique; au bout de quelque temps de contact à la température du bain-marie dans un matras scellé, on voit se produire bientôt un abondant dépôt de bromhydrate d'ammoniaque.

Le contenu du matras, dissous dans l'eau et soumis après addition de litharge à l'ébullition jusqu'à ce que l'ammoniaque ait été chassée, a donné une solution qui, filtrée et traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit du sulfure de plomb,

La liqueur, légèrement acide, laisse déposer par évaporation de belles lamelles nacrées d'un corps ayant pour formule $C^4H^9AzO^2$.

C'est donc un homologue du glycocole que MM. Perkin, Duppa et Cahours ont obtenu dans une réaction analogue.

Ses propriétés sont semblables à celles du glycocole; sa saveur est sucrée; il rougit légèrement le tournesol quand il est en dissolution dans l'eau et il forme des combinaisons avec les acides et les bases.

L'acide dibromobutyrique a été obtenu en faisant agir 2 atomes de brome dans un tube scellé à 140° sur l'acide monobromobutyrique; ce dernier acide, comme l'acide dibromobutyrique, a été distillé dans le vide afin d'éviter la légère décomposition qui se produit par la distillation à la pression atmosphérique.

L'acide dibromobutyrique obtenu par les auteurs était liquide (2).

L'acide dibromopropionique est cristallin, blanc, soluble dans l'eau. Il fond à 65° et distille vers 227° en s'altérant un peu.

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 220. (Voir aussi le *Bulletin de la Société chimique*, décembre 1861, p. 116.)

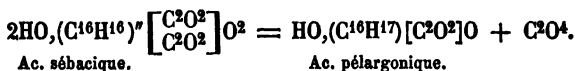
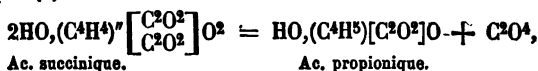
(2) Suivant M. Cahours, il se présente sous forme de cristaux.

Ces acides s'attaquent facilement par l'oxyde d'argent en présence de l'eau.

Transformation des acides dicarboniques en acides monocarboniques correspondants, par MM. H. KOLBE et KOCH (1).

La plupart des acides tricarboniques tribasiques pouvant être transformés par la chaleur en acide carbonique et en acides dicarboniques bibasiques correspondants (ac. citraconique = ac. carbonique + ac. aconitique; ac. méconique = ac. carbonique + ac. coménique), on peut s'attendre à voir les acides dicarboniques se dédoubler également dans des circonstances favorables en acide carbonique et en acides monocarboniques.

Ainsi, l'acide succinique se transformerait en acide propionique et acide carbonique, l'acide sébacique en acide pélargonique et acide carbonique (2):



En chauffant l'acide succinique avec de l'hydrate de chaux, on est en effet parvenu à obtenir une petite quantité d'acide propionique. Lorsqu'on élève trop la température, on n'obtient que de l'acide acétique, qui est fourni par la décomposition de l'acide propionique lui-même. Il en est de même lorsqu'on fond l'acide succinique avec de l'hydrate de potasse.

C'est probablement la même difficulté de régler la température qui fait que la décomposition de l'acide sébacique par la chaleur, en présence de l'hydrate de chaux, n'a pas encore jusqu'ici donné d'acide pélargonique, mais bien de l'acide cœnanthylique.

Sur la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose, par M. T. MUSCULUS (3).

L'auteur résume ainsi son travail :

Si l'on admettait que l'amidon pût se transformer en glucose en passant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIX, p. 173. [Nouv. sér., t. XLIII.] Août 1861.

(2) Nous donnons ici les formules de M. Kolbe, afin de montrer ce qu'il entend par acides dicarboniques et monocarboniques, ces désignations, ainsi que les formules auxquelles elles répondent, lui étant particulières. C. F.

(3) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 194.

préalablement à l'état de dextrine sous l'influence de la diastase ou des acides qui n'agissent que par leur présence, on arriverait à cette conclusion :

Un corps, par le fait seul de la présence d'un autre, subirait toute une série de métamorphoses. Or nous voyons bien, dans un grand nombre de réactions, des décompositions ou des combinaisons s'effectuer sous l'influence de la force catalytique, mais nulle part cette force mystérieuse ne détermine à la fois une désagrégation, une dissolution, un changement isomérique et une hydratation.

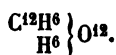
Il est mieux de dire que, sous l'influence de l'acide sulfurique, l'amidon se dédouble en dextrine et en glucose avec fixation d'eau, exactement comme les corps gras qui donnent, avec le même acide, un acide gras et de la glycérine avec fixation d'eau. Il y a cependant une différence, c'est que l'un des produits de la décomposition de l'amidon peut se transformer dans l'autre, ce qui n'arrive pas avec les corps gras.

D'ailleurs tous les autres glucosides se décomposent d'une façon analogue: on obtient toujours, sous l'influence de l'acide sulfurique, de la potasse ou d'une substance azotée, du glucose par fixation d'eau et un autre corps.

La salicine donne du glucose et de la saligénine; la phlorizine, du glucose et de la phlorétine; le tannin, du glucose et de l'acide gallique, etc.

Sur la synthèse des glucosides, par M. ROSENSTIEHL (1).

Le but de ce travail était de vérifier si la benzine $C^{12}H^6$ est réellement le radical du glucose considéré comme alcool hexatomique



Lorsqu'on fait réagir 1 équivalent d'hexachlorure de benzine sur 6 équivalents d'acétate d'argent en solution acétique à 160° pendant 30 heures, on constate que l'acide acétique renferme en dissolution un corps réduisant la liqueur de Barreswil.

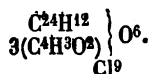
On sature l'acide acétique par le carbonate de soude et on agite avec de l'éther.

L'évaporation de ce liquide fournit une huile colorée très-amère, réduisant la liqueur de cuivre, qui paraît être un mélange de plusieurs glucosides. En traitant cette huile pendant quelques heures au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu, les glucosides les plus altérables sont détruits, et par le refroidissement l'acide sulfu-

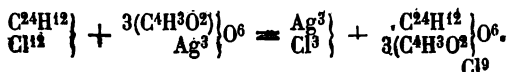
(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 178.

rique laisse déposer de petits cristaux peu abondants, très-amers, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, ce corps dégage de l'acide acétique.

L'analyse conduit à la formule.



La réaction pourrait se représenter de la manière suivante :

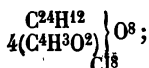


La formule du glucose serait alors $C^{24}H^{24}O^{24}$, comme l'avait admis Gerhardt et antérieurement M. Peligot.

En variant les conditions de l'expérience, l'auteur a obtenu, par un traitement analogue, un produit très-soluble dans l'eau bouillante, dont il se sépare en gouttes huileuses, qui fournissent en se desséchant dans le vide un vernis transparent dur, cassant, fusible comme un corps gras.

Cette matière présente les propriétés de la précédente, seulement elle est plus altérable; elle contient moins de chlore.

Sa composition se rapproche de la formule :



mais il est plus naturel d'admettre que ce produit est un mélange de plusieurs glucosides se rapprochant du glucose hexacétique de M. Berthelot.

Sur la cératophylline, par M. O. HESSE (1).

Ayant traité une certaine quantité de *Parmelia ceratophylla* var. *physodes* pour en extraire de la physodine, l'auteur n'a pas obtenu ce corps, mais bien une substance nouvelle qu'il a nommée *cératophylline*. Cette substance s'obtient en lavant le lichen à l'eau froide, et en l'épuisant ensuite avec de l'eau de chaux. La liqueur, légèrement colorée en jaune, donne avec les acides un précipité notable, surtout lorsque le lichen traité a été recueilli sur des troncs de bouleau, et lorsque la macération n'a pas dépassé 15 heures. Le précipité, lavé, séché, repris

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLIX, p. 365. [Nouv. sér., T. XLIII.] Septembre 1861.

par l'alcool à 75° bouillant, a laissé comme résidu une matière élastique d'un vert foncé qui pouvait renfermer de la physodine et de l'acide unique. Pour séparer ces corps, on a fait bouillir la masse avec une solution concentrée de carbonate de soude. La liqueur n'a laissé déposer, par le refroidissement, aucun de ces deux corps, mais bien de la cératophylline.

Cette dernière, purifiée par cristallisation dans l'alcool faible, et décolorée à l'aide du noir animal, se présente en petits prismes blancs, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la potasse, l'ammoniaque, l'eau de chaux.

La solution alcoolique, dont la réaction est neutre, donne, avec une petite quantité de perchlorure de fer, une coloration pourpre, et avec une solution de chlorure de chaux une coloration rouge de sang, qui disparaît lorsqu'on ajoute un excès du réactif.

La cératophylline fond à 147° en un liquide qui se prend entre 136 ou 138° en masse cristalline. Déjà, vers la température de fusion, elle commence à se volatiliser et elle peut être facilement sublimée sans décomposition. Elle paraît se rapprocher beaucoup de l'orsellate d'éthyle $C^{12}H^{12}O^8$, dont le point de fusion est inférieur de 15°; elle ne diffère probablement de ce corps que par nC^2H^2 .

Faits pour servir à l'histoire du rouge pyrrolique,

par M. O. HESSE (1).

La putréfaction de la levûre de bière fournit de la tyrosine, de la pseudoleucine, du nitrile leucique, un corps qui se dépose dans la solution alcoolique sous forme d'une poudre grenue, un autre corps cristallisant dans l'alcool en rhomboédres, de l'ammoniaque, de l'amyamine, de la triméthylamine, des traces d'éthylamine et de caproylamine, de l'acide acétique, de l'acide propionique, de l'acide butyrique, de l'acide caprylique, de l'acide lactique, et des traces de plusieurs autres acides de la série $C_nH^{2n}O^4$. Ce n'est pas tout encore : lorsqu'on soumet à la distillation sèche les résidus provenant des opérations qui ont fourni les corps précédemment cités, on obtient de l'amyamine, de l'ammoniaque et un corps qui, traité à chaud par l'acide chlorhydrique, se transforme en une masse rouge amorphe. Cette dernière n'est autre chose que du rouge pyrrolique, et le produit qui lui a donné naissance est le pyrrol.

Lavé et desséché dans le vide, le rouge pyrrolique constitue une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 368. [Nouv. sér., t. XLVII.]
Septembre 1861.

masse noire brillante, qui est brune lorsqu'on la réduit en poudre, et qui, peu soluble dans l'eau, l'éther, les acides et l'ammoniaque, est assez soluble dans l'alcool. Elle renferme un peu de soufre, qui y est probablement contenu à l'état de mélange.

Les nombres obtenus par M. Hesse pour la composition du rouge pyrrolique ne s'accordent ni avec ceux publiés par M. Anderson, ni avec ceux plus récents indiqués par M. Schwanert.

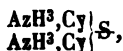
Sur le sulfure de cyanogène, par M. F. LINNEMANN (1).

Le sulfure de cyanogène Cy^2S , qui peut être considéré comme de l'acide sulfocyanhydrique anhydre, s'obtient par une réaction analogue à celle qui fournit les acides anhydres, c'est-à-dire par l'action de l'iodure de cyanogène sur le sulfocyanure d'argent. On mélange le sel d'argent avec une quantité convenable d'iodure de cyanogène en solution étherée, et on évapore à sec en remuant bien la masse jusqu'à ce qu'elle forme une poudre homogène. Cette poudre, abandonnée à elle-même pendant quelques heures dans de petites fioles, se transforme en iodure d'argent et sulfure de cyanogène. Le sulfure de cyanogène peut en être extrait par sublimation, ou mieux par dissolution dans le sulfure de carbone. La solution dans ce réactif, faite à chaud, filtrée et refroidie à quelques degrés au-dessous de zéro, laisse déposer des cristaux limpides d'une odeur qui rappelle celle de l'iodure de cyanogène. Ce corps se volatilise peu à peu à la température ordinaire. On le sublime facilement, à 30 ou 40°, en lamelles très-réfringentes, d'une forme rhombique. Il fond à 60° en un liquide incolore qui cristallise par le refroidissement. A une température plus élevée, il se décompose et se colore en brun.

Le sulfure de cyanogène est soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau, et cristallise facilement du sein de ces divers véhicules. Il est décomposé à froid par les acides azotique et chlorhydrique. Il précipite l'iode de l'iodure de potassium. Avec la potasse en fusion, il dégage de l'ammoniaque avec formation d'acide carbonique, de sulfure de potassium et de sulfocyanure du même métal. Le potassium l'attaque vivement et le transforme en cyanure et sulfocyanure de potassium. L'hydrogène naissant, de même que l'hydrogène sulfuré et le monosulfure de potassium, donnent lieu à une réaction analogue et produisent de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 36. [Nouv. sér., t. XLIV.]
Octobre 1861.

Le sulfure de cyanogène se combine directement avec deux molécules d'ammoniaque pour former le corps



qui constitue une poudre cristalline insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu, déliquescente et fusible à 94°.

La solution aqueuse de sulfure de cyanogène se décompose en laissant un corps jaune, qui donne une poudre fortement électrique, et dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles qu'on attribue au pseudosulfure de cyanogène. Seulement, au lieu de laisser un résidu jaune de-melon lorsqu'on la chauffe, elle donne un corps particulier d'un brun rouge.

A l'air humide, le sulfure de cyanogène s'altère pareillement et se transforme en une poudre jaune ressemblant aussi au pseudosulfure de cyanogène, et dont la composition ne répond à aucune formule rationnelle.

Le sulfure de cyanogène se produit aussi en petite quantité lorsqu'on fait réagir le chlorure de soufre sur le cyanure de mercure. Il a été obtenu de la sorte par Lassaigne en 1828 (1), et est bien identique, ainsi que M. Linnemann s'en est assuré, avec le corps qui prend naissance dans la réaction de l'iodure de cyanogène sur le sulfocyanure d'argent.

Le sélénure de cyanogène a été préparé par le même procédé et ressemble entièrement au sulfure.

L'action de l'iode sur le sulfocyanure d'argent fournit un composé volatil et instable qui paraît être CyI-S , et dont la solution éthérée se décompose avec formation d'un corps jaune floconneux qui renferme du carbone, de l'azote, du soufre et les éléments de l'eau.

Sur l'acétate de cyanogène, par M. SCHUETZENBERGER (2).

Le chlorure d'acétyle et le cyanate d'argent réagissent avec énergie; aussi convient-il de refroidir avec un mélange de glace et de sel. Il ne se dégage aucun produit gazeux, et il reste une masse pulvérulente sèche qui, chauffée au-dessus de 100°, dégage de l'acide carbonique d'une manière continue; en même temps il passe à la distillation un liquide mobile incolore, à odeur piquante. Ce liquide bout entre 80 et 85°. A la fin de l'opération il passe un liquide huileux qui se concrète en une masse cristalline formée de belles aiguilles blanches.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. xxxix, p. 117.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 155.

Le premier liquide est un mélange d'acétate de cyanogène et de cyanure de méthyle, ces deux produits ayant à peu près le même point d'ébullition; en effet, sous l'influence de l'eau il se produit une vive effervescence due à un dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient en même temps de l'acétamide.

L'auteur admet que l'eau a produit la réaction suivante :



Le liquide qui reste après l'action de l'eau bout à 78° environ et constitue le cyanure de méthyle. Ce dernier corps est produit, ainsi que l'acide carbonique, par la décomposition d'une partie de l'acétate de cyanogène.

Les analyses montrent également que ce liquide est un mélange de cyanure de méthyle et d'acétate de cyanogène.

Quoique l'auteur n'ait pu isoler l'acétate de cyanogène à l'état de pureté, il lui assigne les propriétés suivantes :

Liquide incolore, d'une odeur irritante, bouillant vers 80°, décomposable par la chaleur, par l'eau et par l'alcool, brûlant avec une flamme pourpre.

Le produit solide qui passe en dernier lieu fond vers 70°, bout vers 225°; la potasse le décompose à l'ébullition en ammoniaque et en acétate de potasse. Ce corps présente à l'analyse la composition de la diacétamide.

En chauffant le produit de la réaction du chlorure de benzoyle sur le cyanate d'argent ou de plomb, on observe un violent dégagement d'acide carbonique et il distille un liquide qui présente la composition et les propriétés du cyanure de méthyle.

Sur la composition du myronate de potasse, par M. H. WILL. (1).

Dans un travail commencé par MM. Will et Körner avant la publication des résultats obtenus par MM. Ludwig et Lange (2), les deux premiers chimistes ont trouvé que la composition du myronate de potasse est exprimée par la formule



Ce corps renferme les éléments du glucose $C^6H^{12}O^6$, de l'essence de moutarde C^4H^5AzS , et du bisulfate de potasse $S-O^4HK$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 376. [Nouv. sér., t. XLIII.] Septembre 1861.

(2) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*. 1860, p. 430 et 577, et *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 74.

Sur une transformation de l'urée, par M. FLEURY (1).

On a introduit dans un tube de verre très-épais de l'urée avec un léger excès de sulfure de carbone et de l'alcool absolu.

Le tube fermé à la lampe a été chauffé pendant 36 heures; à ce moment le liquide avait pris une teinte jaune et ne se remplissait plus de cristaux d'urée par le refroidissement.

En cassant alors la pointe du tube sous le mercure, il se dégage une grande quantité d'acide carbonique. Le liquide contient, outre un produit à odeur alliagée, du sulfocyanure d'ammonium. Évaporée à sec, cette dissolution fournit des cristaux un peu déliquescents, dégageant de l'ammoniaque par la potasse et ne produisant pas avec l'acide hypozotique l'effervescence caractéristique de l'urée.

La réaction qui s'est passée pouvait être prévue :



La transformation inverse est plus difficile à exécuter. On a chauffé à 100°, dans un tube scellé, du sulfocyanure d'ammonium avec de l'oxyde de mercure et de l'alcool absolu; il s'est formé un sulfocyanure double d'ammonium et de mercure, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui n'a pas encore été décrit. Il se produit même à froid dans ces conditions.

Avec l'oxyde d'argent, il s'est produit du sulfocyanure d'argent insoluble, du sulfure d'argent, du sulfate d'argent et un corps qui donne avec l'acide azotique chargé de produits nitreux un abondant dégagement de gaz, tandis qu'il n'en fournit pas avec le même acide pur. C'est là une réaction caractéristique de l'urée.

Sur la cespitine et sur quelques autres bases formées dans la distillation de la tourbe, par MM. A. W. CHURCH et W. OWEN (2).

L'examen des bases qui se produisent dans la distillation de la tourbe d'Irlande a fourni aux auteurs un alcali nouveau, la *cespitine*, bouillant à 95°, soluble dans l'eau, légèrement huileux, d'une odeur forte et peu agréable, presque insoluble dans une solution concentrée de potasse, formant, avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, un sel en beaux cristaux d'un rouge orangé : $C^{10}H^{14}AzCl + PtCl^2$.

Ce corps présente la composition et le point d'ébullition de l'amylamine; mais il diffère de cette dernière base en ce qu'il forme, avec

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 519.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 224. 1861. N° 12.

l'iodure d'éthyle, par digestion à 180°, un produit incristallisable qui, traité par l'oxyde d'argent, ne produit pas de base volatile, mais un hydrate d'oxyde d'éthyl-cespitane, La cespitine ne renferme donc plus d'hydrogène typique.

La cespitine se transforme, comme la picoline et la pyridine, en une base platinée nouvelle lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps son sel de platine avec de l'eau. Il se dégage de l'acide chlorhydrique; la liqueur prend une couleur plus claire, et il se dépose, par refroidissement, des lamelles jaune clair de chlorure de *platino-cespityl-ammonium* $C^{10}H^{13}PtAzCl^2$.

Les autres bases obtenues ont été reconnues identiques avec la pyridine et avec ses homologues. L'absence de l'aniline a été constatée par des expériences rigoureuses.

Sur une nouvelle méthode pour la préparation et la recherche des alcaloïdes, par MM. L. von USLAR et J. ERDMANN (1).

Le nouveau procédé proposé par les auteurs est fondé sur la grande solubilité des alcaloïdes végétaux dans l'alcool amylique, surtout à chaud, et sur la faible solubilité des chlorhydrates des mêmes alcaloïdes. L'eau pure, et surtout l'eau alcaline, n'enlève pas trace de ces corps à leur solution amylique; au contraire, l'eau acidulée d'acide chlorhydrique permet de les extraire avec facilité d'une manière complète.

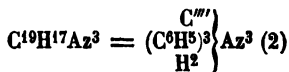
Étant donnée une masse de matières organiques dans lesquelles on a à rechercher les alcaloïdes, on fait digérer ces matières réduites en bouillie claire avec une petite quantité d'acide chlorhydrique. On filtre, on rend la liqueur alcaline avec l'ammoniaque, et on évapore à siccité au bain-marie. On reprend le résidu à trois ou quatre reprises par l'alcool amylique chaud, et on filtre l'extrait. On traite ensuite ce dernier par l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique. La solution acide, agitée plusieurs fois avec de l'alcool amylique, abandonne à ce dernier les matières grenues et les principes colorants dont elle pouvait s'être chargée et finit par rester incolore. Il suffit alors de concentrer quelque peu cette solution par évaporation, de l'additionner d'un léger excès d'ammoniaque et de la traiter par l'alcool amylique, puis d'évaporer l'alcool amylique au bain-marie. La base reste le plus souvent dans un état de pureté suffisant. Si elle était encore colorée, il suffirait de renouveler le traitement.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 121. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

On a pu retrouver de la sorte avec facilité des quantités de chlorhydrate de morphine ne dépassant pas cinq milligrammes, mélangées avec un kilogramme et demi environ de bol alimentaire. On a également bien réussi avec d'autres alcaloïdes.

Recherches sur les matières colorantes dérivées de l'aniline,
par M. A. W. HOFMANN (1).

L'auteur a obtenu antérieurement la carbotriphényltriamine

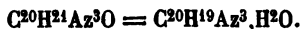


par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline. La production de ce corps est accompagnée par celle d'une matière colorante d'un cramoisi magnifique (rouge d'aniline) et de plusieurs bases amorphes.

Il revient particulièrement dans ce travail sur la matière colorante rouge de l'aniline et sur ses composés salins, qui lui ont été remis par M. Nicholson.

Pour obtenir la base de la matière colorante qu'il nomme *rosaniline*, M. Hofmann décompose par un grand excès d'ammoniaque la solution bouillante de l'acétate que l'on emploie généralement en teinture; elle se précipite sous forme de cristaux de couleur rougeâtre qui présentent déjà une assez grande pureté. Le liquide incolore séparé du précipité dépose, par le refroidissement, des aiguilles et des tablettes cristallines parfaitement blanches; c'est la rosaniline pure. Malheureusement sa solubilité dans l'eau est très-faible; elle est un peu plus soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sous l'influence de l'air elle devient rapidement rose, puis rouge. Pendant ce changement de couleur on n'observe pas de variation de poids sensible. La rosaniline se décompose par la chaleur en dégageant un liquide huileux principalement formé d'aniline, et en laissant pour résidu une masse charbonneuse.

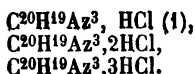
Sa formule est



C'est une base puissante, bien définie, présentant les caractères d'une triamine triacide. Elle paraît capable de produire trois classes de sels, savoir :

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 429.

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



Cependant on n'a réussi à former que les représentants de la première et de la troisième classe. Les sels de la première classe sont extrêmement stables; ceux de la troisième sont décomposés à 100°.

Les formules précédentes montrent que les cristaux blancs de la base constituent un hydrate. Les sels de cette base s'obtiennent, soit en attaquant la base par les acides, soit en soumettant les composés ammoniacaux de ces acides à l'ébullition en présence de la base libre.

Les sels à un équivalent d'acide présentent la plupart, à la lumière réfléchie, l'aspect vert métallique des ailes de cantharide. Vus par transmission, les cristaux sont rouges, devenant opaques. Les solutions de ces sels possèdent la magnifique couleur cramoisie qui les fait utiliser. Les sels à 3 équivalents d'acide sont d'un brun jaunâtre; ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que les sels monacides.

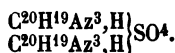
Chlorures. Le chlorure monacide $\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{Az}^3, \text{HCl}$ se dépose de sa solution bouillante en tablettes rhombiques bien déterminées. Il retient un peu d'eau à 100°; mais il devient anhydre à 130°. Il est hygroscopique, plus soluble dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré que dans l'eau.

Le sel obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré est le composé triacide $\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{Az}^3, 3\text{HCl}$.

À 100° ce sel perd graduellement son acide; les cristaux deviennent d'un bleu indigo lorsqu'on les maintient à cette température, et le sel vert primitif à 1 équivalent d'acide est régénéré. Ces deux chlorures donnent des chloroplatinates incristallisables, difficiles à obtenir purs.

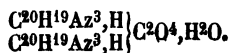
Bromure de rosaniline. Encore moins soluble que le chlorure. Deséché à 130°, il a pour formule $\text{C}^{20}\text{H}^{19}\text{Az}^3, \text{HBr}$.

Sulfate de rosaniline. Cristaux verts à reflet métallique, difficilement solubles dans l'eau; à 130°, leur composition est :



Le sulfate acide cristallise difficilement.

Oxalate de rosaniline. Sa formule est :



(1) On voit que la rosaniline anhydre diffère de la carbtriphenyltriamine par les éléments de CH^2 . M. Hofmann n'a pas indiqué comment la rosaniline dérive de l'aniline.

Il est difficile de chasser cette eau sans décomposer le sel.

Acétate de rosaniline $C^{20}H^{19}Az^3, HC^2H^3O^2$. On obtient des cristaux d'un quart de pouce d'épaisseur. C'est un des sels les plus solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Formiate de rosaniline. Semblable à l'acétate.

Chromate de rosaniline. Précipité rouge-brique se changeant par l'action de l'eau bouillante en une poudre verte cristalline presque insoluble.

Picrate de rosaniline. Magnifiques aiguilles rougeâtres.

Action des agents réducteurs sur la rosaniline. Elle est rapidement attaquée par l'hydrogène naissant ou par l'hydrogène sulfuré ; sa solution dans l'acide chlorhydrique, laissée au contact du zinc, est bientôt décolorée. Il reste dans le liquide, outre du chlorure de zinc, le chlorure d'une nouvelle triaminee nommé par l'auteur *leucaniline* ; mais sa séparation est très-difficile.

On la prépare facilement au moyen de la fuchsine, qu'on met en digestion avec du sulfure d'ammonium. On obtient une masse jaune, résineuse, qu'on pulvérise, qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué pour séparer le soufre et les impuretés.

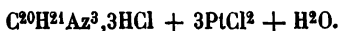
Cette solution fournit avec l'acide chlorhydrique concentré un abondant précipité cristallin qu'on lave à l'acide chlorhydrique concentré, et qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique étendu pour faire cristalliser le nouveau chlorure. Il se présente en tablettes rectangulaires très-petites, très-souvent d'un blanc éclatant, qu'on purifie par dissolution dans l'eau ou dans l'alcool qui le dissolvent facilement, et d'où on peut le précipiter de nouveau par l'éther.

Ce chlorure est triacide ; il retient après dessiccation dans le vide un équivalent d'eau. Sa formule est :



Il ne peut pas être desséché à 100°, du moins au contact de l'air ; mais on peut éliminer l'eau en maintenant la substance assez longtemps à 100° dans un courant d'hydrogène.

Il donne un très-beau sel de platine jaune orangé, cristallisé en prismes, difficilement soluble dans l'eau froide. A 100°, sa formule est



Le chlorure fournit, par l'addition de l'ammoniaque, la leucaniline en poudre blanche, se teintant légèrement en rose à l'air. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Le meilleur dissolvant

vant est le chlorure précédent, dans lequel la leucaniline est franchement soluble, et d'où elle se sépare en aiguilles entrelacées et réunies en groupes arrondis. Chauffée avec précaution, elle devient rouge et fond à 100° en un liquide rouge. La leucaniline est anhydre et a pour formule



Ses sels sont bien cristallisés, très-solubles dans l'eau, d'où ils sont précipités par leurs acides respectifs.

Azotate. Sa formule est :



lorsqu'elle a été séchée dans le vide. Aiguilles blanches solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La leucaniline offre avec la rosaniline la même relation que l'indigo blanc avec l'indigo bleu.

Rosaniline	$C^{20}H^{19}Az^3$
Leucaniline	$C^{20}H^{21}Az^3$
Indigo bleu	$C^{16}H^{10}Az^2O^2$
Indigo blanc	$C^{16}H^{12}Az^2O^2$

La leucaniline est facilement transformée en rosaniline par les agents oxydants. En chauffant la solution incolore de son chlorure avec le bioxyde de barium, le perchlorure de fer et surtout le chromate de potasse, le liquide prend rapidement la couleur cramoisie des sels de rosaniline. Cependant il faut éviter un excès de l'agent oxydant, sans quoi la rosaniline régénérée serait transformée en produits d'une oxydation plus avancée.

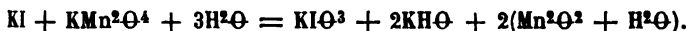
La toluidine et les autres homologues de l'aniline fournissent aussi des matières colorantes.

La rosaniline et la leucaniline en solution azotique sont attaquées d'une manière énergique par l'acide azoteux, en produisant de nouvelles bases dont les composés platiniques sont fulminants au contact de l'eau bouillante et de l'ammoniaque à la température ordinaire.

CHIMIE MINÉRALE.

Action du permanganate de potasse sur l'iodure de potassium,
par M. WELTNIEN (1).

L'iodure de potassium est transformé en iodate par le permanganate de potasse; il se forme en même temps de la potasse caustique et du peroxyde de manganèse :



La formation de la potasse caustique est remarquable ; l'auteur s'est assuré que la réaction est conforme à l'équation, en dosant le manganèse du bioxyde ainsi que la potasse caustique formée.

Sur l'azotate ferrique, par M. R. WILDENSTEIN (2).

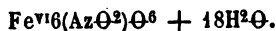
L'auteur a analysé des cristaux cubiques parfaitement limpides, qui s'étaient déposés dans une solution très-peu acide d'azotate ferrique abandonnée pendant longtemps à elle-même. Il a trouvé des nombres s'accordant avec la formule



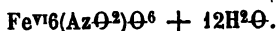
donnée par M. Hausmann (3).

Nouvelles recherches sur l'azotate ferrique,
par M. SCHEURER-KESTNER (4).

Dans une précédente communication (5), l'auteur avait indiqué la composition de l'azotate ferrique cristallisé qu'il avait représenté par la formule :



M. Wildenstein a publié depuis les analyses d'un azotate ferrique ne contenant que 12 molécules d'eau



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 349. [Nouv. série, t. XLIV.] Décembre 1861.

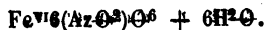
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 243. 1861. N° 20.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIX, p. 109.

(4) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 614. Mars 1862.

(5) *Répertoire de Chimie pure*, page 95 de ce volume. Mars 1862.

De son côté, M. Ordway (1) avait fait mention du sel

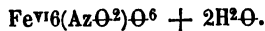


Ces trois formules correspondant à des quantités d'oxyde ferrique très-différentes, l'auteur a cherché à déterminer dans quelles conditions se forment ces diverses cristallisations.

Or le sel à 18 molécules d'eau s'obtient par le refroidissement de la dissolution directe du fer dans l'acide azotique. Lorsque la liqueur est exempte de sels basiques, la cristallisation est immédiate.

Si la dissolution est basique et qu'on veuille obtenir les cristaux, il faut évaporer à froid au-dessus de l'acide sulfurique; on obtient le même produit à 18 molécules d'eau.

Si l'évaporation a lieu au bain-marie, on obtient par refroidissement une masse cristalline



L'eau-mère de ces premiers cristaux abandonne au bout de quelque temps des prismes incolores formés par un sel identique avec celui de M. Willdenstein, et renfermant 12 molécules d'eau.

Dialyse de l'azotate ferrique. L'action du dialyseur sur l'azotate ferrique a donné à l'auteur des résultats analogues à ceux obtenus par M. Graham (2), qui a démontré que la dissolution de l'hydrate ferrique dans le chlorure du même métal pouvait être transformée en une dissolution d'hydrate ferrique presque pur dans l'eau. On peut, en employant la méthode de M. Graham, obtenir des dissolutions ne contenant plus que 4 molécules d'acide azotique sur 10 d'oxyde ferrique, en partant de l'azotate contenant deux fois autant d'hydrate ferrique que le sel neutre. L'azotate ferrique neutre est lui-même décomposé par la membrane.

Sur l'oxyde brun de chrome et l'acide chromique,

par M. H. SCHIFF (3).

On peut préparer l'oxyde brun de chrome en traitant le chlorure de chrome violet par l'hypochlorite de soude; l'alun de chrome, traité de la même manière, ne donne que de l'oxyde vert.

L'auteur recommande le procédé de préparation suivant: On mélange

(1) *Sillim. American Journ.*, T. LXXVII, p. 197.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. IV, p. 102.

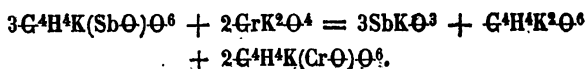
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXX, p. 207. [Nouv. sér., T. XLIV.] Novembre 1864.

parties égales d'acide oxalique et de bichromate de potasse en poudre. Ce mélange est mis en pâte épaisse avec de l'acide azotique. La masse est chauffée un peu au-dessous du point de fusion de l'azotate de potasse formé. On reprend par l'eau froide; il reste de l'oxyde brun. Cet oxyde est décomposé très-lentement par l'eau, qui dissout de l'acide chromique en fort petite quantité; les eaux de lavage donnent à peine les réactions de l'acide chromique.

L'auteur a reconnu qu'au moyen de la teinture de gaiac on peut déceler, dans 10 centimètres cubes d'eau additionnés d'acide sulfurique pur, un millionième de gramme d'acide chromique.

On sait que le bisulfate ou le bioxalate de potasse transforment le tartrate neutre de potasse en bitartrate. Le bichromate n'opère pas cette transformation; bien plus, une dissolution de chromate neutre est transformée par le bitartrate de potasse en chromate rouge. Le bichromate de potasse n'agit donc pas comme un sel acide; il joue le rôle d'un sel neutre, ce qui semble confirmer les vues de MM. Kekulé, Wurtz et de l'auteur, qui considèrent le chromate rouge comme un sel neutre (1).

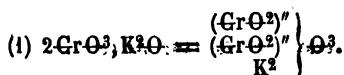
Il y a double décomposition entre l'émétique et le chromate rouge; il se forme un sel contenant de l'acide antimonique, et l'antimoine de l'émétique est remplacé par du chrome :



Sur une nouvelle combinaison de chrome et d'antimoine,
par M. J. MORLAND (2).

Lorsqu'on fond du sulfocyanhydrate d'ammoniaque et lorsqu'on le saupoudre de bichromate de potasse pulvérisé, on voit se produire une couleur pourpre qui passe au cramoisi; en même temps il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque.

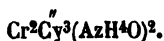
L'eau extrait du résidu les sulfocyanures d'ammonium et de potassium, du bichromate et du sulfate de potasse, et laisse un corps neutre soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, et cristallisant dans ce dissolvant en dodécaèdres rhomboïdaux avec les faces



A. W.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 252. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 61. 1861. N° 17.

de l'octaèdre. Sa saveur est amère. Sa composition répond à la formule



Ces cristaux, lorsqu'on les chauffe, donnent de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré, une combinaison cyanique et laissent du sulfure de chrome, qui à l'air se transforme en acide sulfureux et oxyde de chrome.

Les acides et les alcalis n'agissent pas sur ce corps à froid; les alcalis en séparent de l'oxyde de chrome à chaud; l'acide sulfurique, à la température du bain-marie, le décompose en sulfate d'ammoniaque et sulfate bleu d'oxyde de chrome.

Faits pour servir à l'histoire des combinaisons du cérium,
par M. HOLZMANN (1).

L'auteur, qui continuait ses recherches sur les combinaisons cériques sur lesquelles il avait déjà publié un mémoire (2), a été prévenu par M. Lange (3) dans la publication des nouveaux résultats qu'il avait obtenus.

Il se borne maintenant à faire connaître les résultats qui sont en désaccord avec les faits annoncés par ce chimiste.

L'azotate double magnésio-céreau est tout à fait incolore, et ne renferme que 6 molécules d'eau de cristallisation. Il s'obtient en beaux cristaux hexagonaux par l'évaporation d'un mélange de solutions très-concentrées d'azotate de magnésie et d'azotate de protoxyde de cérium. L'azotate ammoniaco-céreau se présente en masse cristalline rayonnée, déliquescence, et renferme



Il existe aussi un azotate double d'ammoniaque et d'oxyde céroso-cérique, qui cristallise en prismes microscopiques d'un beau jaune orangé, déliquescents; sa composition est analogue à celle du sel de potasse correspondant :



Le chlorure céreau et le chlorure de platine, évaporés ensemble, donnent par le refroidissement des cristaux d'un jaune orangé, solubles

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 76. 1861. N° 18.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 241.

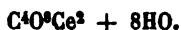
(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 471.

dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther, déliquescents à l'air humide, et renfermant



Le chlorure céreux paraît se combiner avec l'iodure de zinc.

L'oxalate de protoxyde de cérium (de lanthane ou de didyme) peut être obtenu en rhomboédres parfaitement réguliers, en dissolvant le sel dans l'acide azotique chaud assez concentré, et en faisant évaporer lentement sur la potasse. La composition des cristaux répond à la formule

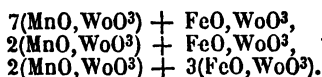


CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur quelques tungstates cristallisés et sur le wolfram artificiel,
par MM. GEUTHNER et FORSBERG (1).

On sait, par les anciennes recherches de M. Manross, qu'on obtient la scheelite et la scheelite plombifère cristallisées en calcinant un mélange de tungstate de soude et de chlorure de calcium ou de plomb. Les auteurs se sont servis de la même méthode pour obtenir différents tungstates ; ils ajoutent au mélange du chlorure de sodium, qui facilite la formation des cristaux. Les tungstates de barium, de magnésium, de zinc et de cadmium peuvent être obtenus ainsi à l'état cristallisé. Avec les chlorures de fer et de manganèse on obtient des composés semblables aux wolframs naturels. Les sels de barium BaO, WoO_3 , de magnésium MgO, WoO_3 , et de zinc ZnO, WoO_3 , sont isomorphes avec ceux de calcium et de plomb (formes hémédriques) ; les tungstates de fer et de manganèse, qui possèdent une composition analogue à celle des tungstates précédents, cristallisent dans la forme du wolfram. Les wolframs riches en fer sont brun foncé ; riches en manganèse, ils sont d'une couleur plus claire. Le sel de manganèse a une densité de 6,7 ; celui de fer, de 7,1.

Les auteurs ont obtenu en outre les combinaisons suivantes :

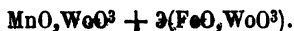


(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 270. [Nouv. série, t. XLIV.] Décembre 1861.

Cette dernière combinaison ne se trouve pas dans la nature; mais on connaît le composé :

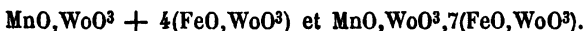


En calcinant un mélange composé de 1 partie de chlorure ferreux, 1 de chlorure manganéux, 6 de chlorure de sodium et 5 de tungstate de soude, on obtient de petits cristaux. Ces cristaux, fondus avec leur poids de chlorures de fer et de manganèse, se transforment en cristaux plus gros, noirs,



Ce corps correspond à un wolfram de Limoges et du Cumberland analysés par M. Schaffgotsch et par Berzelius. Dans l'expérience précédente le fer a déplacé une partie du manganèse.

Les auteurs ont encore obtenu les deux composés :



Il n'eût pas été possible de produire des tungstates doubles de fer et de bases alcalines, ni des tungstates de chrome et d'argent.

Sur la pyrosmalite, par M. J. LANG (1).

La pyrosmalite de Philipstedt en Wermland (Nordmarken), dont on ne connaissait qu'une analyse faite en 1815 par Hisinger, a donné à l'auteur les résultats suivants, moyenne de plusieurs déterminations :

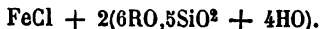
Silice	35,43
Protoxyde de fer	30,72
Protoxyde de manganèse	21,01
Alumine	0,24
Chaux	0,74
Chlore	3,79
Eau	7,74

99,67

Densité, 3,174 — 3,168 à 14°-15°; dureté, 4,5.

Le minéral ne perd rien à 200°; l'eau a été déterminée en calcinant la substance en poudre fine avec une grande quantité d'oxyde de plomb, dans un courant d'air sec, et en recueillant l'eau.

M. Lang représente les rapports qu'il a trouvés par la formule :



(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 424. 1861. N° 15.

Sur la sturctite de l'Oural, par M. F. DE KOBELL (1).

Cette substance a été trouvée en petits cristaux rayonnés d'un bleu d'azur sur un échantillon venant des mines de Vadainsk, près de Nertschinsk.

L'analyse a donné :

Sulfate de plomb	76,41
Oxyde de cuivre	17,43
Eau et traces de chlore	6,16
	<hr/>
	100,00

L'eau et l'excès de sulfate de plomb proviennent d'une petite portion de gangue qu'il n'a pas été possible de séparer entièrement.

Sur la darwinite, nouvelle substance minérale, par M. FORBES (2).

On a trouvé près de Potrero Grande, au sud-ouest de Copiapo (Chili), dans des veines minces d'une roche porphyrique qui traversent l'oolithe supérieure, une substance qui a été prise pour de l'argent, puis pour de l'arsenic. Ce minéral est compacte, fragile, gris d'argent sur les cassures fraîches, jaune de bronze sur les cassures anciennes. Dureté, 3,5; densité, 8,69 à 8,57.

Il renferme (moyenne de 4 analyses) :

Cu	88,14
Ag	0,28
As	11,58

Ces nombres correspondent à la formule



On sait qu'on a déjà trouvé au Chili la *domeykite* Cu^8As , et l'*algodonite* Cu^{12}As . La darwinite vient se placer à côté de ces minéraux; elle se rencontre d'ailleurs dans des formations géologiques du même âge.

Sur la rastolite de Monroe, comté d'Orange (New-York),

par M. F. PISANI (3).

Cette substance, envoyée en Europe par M. le prof. Shepard, de New-Haven, possède les caractères extérieurs du mica et se trouve

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 454. 1861. N° 16.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 58. 1861. N° 17. — *Philosophical Magazine* (4), T. XX, n° 135, p. 428.

(3) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 686.

dans une quartzite associée d'une manière assez intime avec de la pyrite. L'opacité des cristaux n'a pas permis à M. Descloizeaux d'en déterminer la forme. La *rastolite* est attaquée en grande partie par l'acide chlorhydrique, mais jamais complètement. Il en est de même de l'eau régale; elle donne de l'eau dans le tube et fond au chalumeau en une scorie noire. Abstraction faite de la pyrite, le fer y est tout entier à l'état de protoxyde.

L'analyse a donné :

		Rapport de l'oxygène.
Silice	34,98	6
Alumine	21,88	3
Protoxyde de fer	28,44	} 3
Magnésie	6,24	
Eau	9,22	3

Ces nombres conduisent à la formule :



La *rastolite* se rapproche donc d'une *chlorite* ferrugineuse telle que la *delessite*, ou d'une *ripidolite*.

De la présence de la lithine dans les pierres météoriques (1).

M. Bunsen a soumis à l'analyse spectrale une pierre météorique de Juvénas tombée le 15 mai 1821 et celle qui est tombée le 28 février 1857 à Parnallee dans l'Hindoustan; ces deux pierres météoriques contiennent de la lithine, métal qui jusqu'à présent n'avait été signalé dans aucun des aérolithes soumis à l'analyse (2).

Analyse de la tritomite de Brevig, par M. F. MOELLER (3).

Ce minéral a un poids spécifique de 4,26 à + 17°,5 C. L'acide chlorhydrique le décompose en dégageant du chlore; il se précipite de l'acide silicique qui, attaqué par l'acide fluorhydrique, laisse un résidu blanc. Ce résidu a été mélangé avec du charbon et soumis, au rouge, à un cou-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 253. [Nouv. sér., t. XLIV.] Novembre 1861.

(2) A la liste des dix-huit corps simples signalés antérieurement dans les aérolithes, il convient donc d'en d'ajouter un dix-neuvième, le lithium, et un vingtième, l'azote, que M. Boussingault a trouvé à la dose de 0,00011 (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 77.) dans le fer météorique tombé à Linarto en Hongrie, et analysé par Clarck. Cette proportion n'est que la moitié de celle qui a été trouvée par M. Boussingault dans l'acier *Krupp*, par une méthode qu'il a fait connaître. (*Comptes rendus*, t. LIII, p. 5.)

Fx L.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 241. [Nouv. sér., t. XLIV.] Novembre 1861.

rant de chlore. Le charbon est resté mélangé à des oxydes de cérium, tandis qu'il s'est déposé dans la partie antérieure du tube une matière brune ayant les caractères de l'acide tantalique et de l'acide zirconique. Le chlore dégagé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le minéral a été dosé par le procédé de M. Bunsen. Les nombres trouvés par l'auteur correspondent à la composition suivante :

		Rapports entre l'oxygène.	
SiO ²	— 15,38	SiO ²	— 15,38
SnO ²	— 0,74	SnO ²	— 0,74
TaO ² + ZrO ² (?)	— 3,63	TaO ² + ZrO ²	— 3,63
CeO	— 14,83	Ce ² O ³	— 4,48
LaO + DiO	— 44,05	Mn ² O ³	— 0,49
YO	— 0,42	Fe ² O ³	— 2,27
MnO	— 0,44	Al ² O ³	— 1,61
FeO	— 2,04	CeO	— 10,66
Al ² O ³	— 1,61	LaO + DiO	— 44,05
MgO	— 0,16	YO	— 0,42
CaO	— 6,41	CaO	— 6,41
BaO	— 0,19	BaO	— 0,19
SrO	— 0,71	SrO	— 0,71
KO	— 2,10	MgO	— 0,16
NaO	— 0,56	KO	— 2,10
HO	— 5,63	NaO	— 0,56
O	— 0,59	HO	— 5,63
	99,49		99,49

8,99 — 9,46 (1)

2,51

10,51

5,00

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide phosphorique en présence de l'oxyde de fer et des bases terreuses, par M. Aimé GIRARD (2).

Après avoir passé en revue les procédés de dosage ou de séparation de l'acide phosphorique indiqués par MM. H. Rose, Otto, Fresenius, Wackenroder, Sonnenschein, Reynoso, Chancel, l'auteur rend compte de son procédé, fondé d'une part sur l'insolubilité du phosphate d'étain dans l'acide azotique, d'autre part sur la solubilité de ce phosphate dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le procédé de M. Reynoso a servi de point de départ à la méthode qu'indique M. Girard ; ce dernier auteur fait observer que l'emploi du

(1) 8,99, en n'ayant pas tenu compte que de TaO², sans mélange de ZrO², et 9,46 dans le cas contraire.

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 468.

procédé de M. Reynoso expose à entraîner avec l'acide stannique la presque totalité de l'oxyde de fer et une partie de l'alumine, en même temps que l'acide phosphorique.

L'auteur croit facile de remédier à cet inconvénient en traitant le précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui dissout le phosphate d'étain et laisse le fer et l'alumine à l'état insoluble.

En supposant le cas très-complicé où l'on aurait simultanément de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, etc., en présence de l'acide phosphorique, on dissout la matière, exempte de chlorures, dans l'acide azotique, et l'on introduit dans cette liqueur un poids d'étain égal à 4 ou 5 fois au moins celui de l'acide phosphorique présumé. L'étain, en passant à l'état d'acide stannique, entraîne tout l'acide phosphorique avec une partie du fer et de l'alumine; on lave par décantation, on filtre, on lave de nouveau, puis on dissout le précipité dans une petite quantité d'eau régale, sans se préoccuper du filtre désagrégé ou des petites portions de phosphate d'étain qui resteraient insolubles; on sursature par l'ammoniaque, puis on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque; on laisse reposer, puis on filtre pour séparer l'alumine et le sulfure de fer insolubles. Dans la liqueur filtrée, le sulfate de magnésie précipite directement (et plus rapidement que dans les circonstances ordinaires) le phosphate ammoniaco-magnésien.

La méthode, soumise à l'épreuve d'une série de synthèses, a donné des résultats d'une concordance tout à fait satisfaisante.

CHIMIE ORGANIQUE.

Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène, par M. BERTHELOT (1).

Le seul procédé d'expérimentation qui ait réussi à M. Berthelot pour obtenir la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène consiste à faire circuler de l'hydrogène pur dans un vase contenant deux pointes de charbon, entre lesquelles se produit l'arc voltaïque, avec élévation excessive de température. Les baguettes de charbon ont été préalablement purifiées de toute matière goudronneuse ou hydrogénée par un traitement au chlore à une température rouge.

Dans ces conditions, la combinaison de l'hydrogène avec le carbone

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 642.

s'effectue à l'instant dès que l'arc jaillit. C'est de l'acétylène qui prend naissance, comme on peut s'en assurer en faisant traverser aux gaz formés autour des pôles une dissolution de protochlorure de cuivre ammoniacal; il se dépose une poudre rouge d'acétylure cuivreux. L'auteur n'a pas constaté la formation d'autres carbures. Dans les conditions où a opéré M. Berthelot, il se formait environ 10 centimètres cubes d'acétylène par minute. L'acétylène contenu dans le précipité rouge a été dégagé par l'acide chlorhydrique; il a présenté tous les caractères de l'acétylène pur; son analyse s'accorde avec la formule



En terminant sa note, M. Berthelot déclare avoir ignoré, au moment où il faisait ses expériences, la substance de la note très-succincte publiée en 1859 par M. Morren, et insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie*, t. XLVIII, page 342.

Suivant M. Berthelot, la conclusion de M. Morren sur la production d'un carbure d'hydrogène par l'union directe du carbone et de l'hydrogène ne lui paraît pas suffisamment justifiée, en considérant les termes mêmes suivant lesquels le fait est énoncé (2).

Nouveau mode de formation de quelques hydrogènes carbonés,
par M. Ad. WURTZ (3).

Du zinc-éthyle et de l'iodure d'allyle ont été mêlés dans la proportion d'une molécule du premier corps et de deux molécules du second, et le mélange a été chauffé dans des tubes scellés au bain-marie. Une réaction énergique se manifeste et l'on voit se former de l'iodure de

(1) On sait qu'en partant de l'acétylure cuivreux, M. Berthelot a réalisé la production de l'éthylène C^2H^4 sous l'influence de l'hydrogène naissant. En 1857, M. Berthelot, en soumettant à une température de 150° le bromure d'éthylène en présence de l'iodure de potassium et de l'eau, avait obtenu de l'hydrure d'éthyle.

D'après une communication qui nous est faite par M. Berthelot, cette réaction s'accomplirait d'après l'équation suivante:



L'hydrure d'éthyle ne se produit pas lorsqu'on traite le bromure d'éthylène par le cuivre, l'iodure de potassium et l'eau. Nous saisissons cette occasion pour rectifier une erreur qui s'est glissée à cet égard dans l'extrait de la note de M. Berthelot sur la formation des carbures d'hydrogène, insérée dans le numéro d'avril dernier, t. IV du *Répertoire*, page 135, ligne 12. Fx L.

(2) Depuis la communication de M. Berthelot, M. Morren a fait connaître avec plus de détails les conditions dans lesquelles il avait opéré en 1859 (lettre à M. Dumas, insérée aux *Comptes rendus*, t. LIV, p. 733). La production d'un carbure d'hydrogène formé par la combinaison du carbone dans une atmosphère d'hydrogène en présence de l'étincelle d'induction jaillissant entre des électrodes de charbon avait été constatée par l'analyse spectrale (indiquée en 1858 par M. Plücker). Fx L.

(3) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 387.

zinc. Les tubes refroidis sont ouverts; il se dégage beaucoup de gaz, et l'iodure de zinc reste imprégné d'un liquide. On en sépare la plus grande partie par distillation, et on chauffe ce produit pendant quelques jours dans un tube scellé avec du potassium.

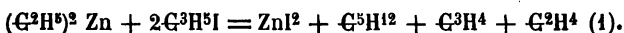
On le soumet ensuite à la distillation et on en retire de l'allyle, qui est le corps le plus abondant, de l'hydrure d'amyle et de l'amylène.

Si on recueille ce qui passe entre 25° et 32° on obtient principalement de l'hydrure d'amyle. Entre 32° et 39° on recueille de l'amylène mêlé encore à de l'hydrure d'amyle. Pour les séparer, on traite le liquide par le brome; l'hydrure d'amyle non attaqué passe à une basse température et le bromure d'amyle vers 175°.

L'amylène se forme par l'addition des éléments de l'éthyle et de l'allyle



L'amylène qui prend naissance dans ces conditions serait donc une sorte de radical mixte, éthylallyle. Quant à l'hydrure d'amyle, il peut se former par la réaction suivante :



Il se forme en outre dans cette réaction d'autres carbures d'hydrogène. On les a séparés en ajoutant de l'eau au résidu, chauffant avec du sodium et distillant. Vers 160° on a recueilli un carbure d'hydrogène, qui possède à peu près la composition du paramylène.

Le bromure C^5H^9Br (amylène bromé) attaque le zinc-éthyle avec difficulté. Au bout de quatre-vingt-seize heures de contact à 120° — 130°, il n'y avait qu'un dépôt très-faible de bromure de zinc; par la distillation on n'a obtenu que quelques gouttes d'un liquide qui, rectifié sur le potassium, passe au-dessous de 45°. C'est probablement de l'amylène régénéré.

Sur les sulfures doubles des radicaux alcooliques,

par M. L. CARIUS (2).

Sulfure d'éthyle et de méthyle $S \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix}$. — Ce corps correspond à l'éther mixte $\Theta \begin{Bmatrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix}$ découvert par M. Williamson.

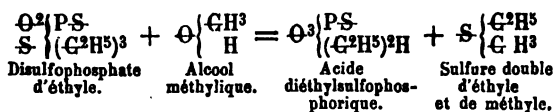
(1) J'ai constaté que le gaz formé dans cette réaction est absorbé en partie par le protochlorure de cuivre ammoniacal. Mais ayant recueilli et décomposé par l'acide chlorhydrique le précipité jaune qui s'était formé et qui était peu abondant, je n'ai pu mettre en liberté qu'une trace de gaz. Je ne puis donc pas affirmer que les gaz en question renferment de l'allylène ou de l'acétylène. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxix, p. 313. [Nouv. sér., t. XLIII.] Septembre 1861.

Pour le préparer, on chauffe à 150° dans un tube fermé un mélange de disulfophosphate d'éthyle (1) avec un volume double d'alcool méthylique pur. La température de 150° ne doit pas être dépassée. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée; le tube renferme alors un liquide éthéré brunâtre, et une masse vitreuse presque incolore et soluble dans l'eau.

La couche éthérée est du sulfure d'éthyle et de méthyle presque pur. C'est un liquide incolore, très-fluide, dont l'odeur très-désagréable rappelle plutôt celle du sulfure de méthyle que celle du sulfure d'éthyle. Son point d'ébullition est situé à 58,8-59°5 (corrigé) sous la pression de 0^m,757. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,609. Le nombre théorique est 2,6258.

La réaction qui lui donne naissance est représentée par l'équation :



Il est à remarquer que cette réaction donne toujours lieu à la formation de produits secondaires, résultant principalement de la décomposition de l'acide diéthylsulfophorique.

Le sulfure double d'éthyle et de méthyle donne, comme les sulfures simples des radicaux alcooliques, des combinaisons cristallines avec les chlorures métalliques. Sa solution alcoolique, mélangée avec une solution alcoolique de sublimé corrosif, en précipite de petites paillettes offrant la composition $\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{Hg}^2\text{Cl}^2$.

Sulfure d'éthyle et d'amylo $\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^5\text{H}_{11} \end{array} \right\}$. — Pour préparer ce corps, on chauffe 1 molécule de disulfophosphate d'éthyle avec 2 molécules d'alcool amylique pur à 150°, jusqu'à ce que la masse vitreuse qui se dépose n'augmente plus en volume. Le liquide éthéré qui surnage est décanté et soumis à la distillation. Le liquide qui passe entre 120 et 140° est dissous dans plusieurs fois son volume d'alcool, et précipité par l'eau; ce traitement est répété plusieurs fois, et le produit est finalement lavé à l'eau jusqu'à ce qu'on soit assuré qu'il ne renferme plus d'alcool amylique.

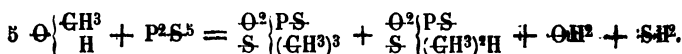
Le sulfure double d'éthyle et d'amylo constitue un liquide incolore possédant l'odeur du sulfure d'éthyle et du sulfure d'amylo. Il bout de 132° à 133°5 (corrigé) sous la pression de 0^m,758. Sa densité de vapeur

(1) Répertoire de Chimie pure, T. II, p. 50.

a été trouvée égale à 4,4954 (calculé 4,5606). Sa solution alcoolique donne un précipité blanc dans une solution alcoolique de bichlorure de mercure.

Action de l'acide sulfophosphorique anhydre sur les alcools méthylique et amylique, par M. A. KOVALETSKY (1).

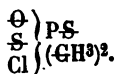
L'alcool méthylique pur, mis en contact avec l'acide sulfophosphorique anhydre (pentasulfure de phosphore), réagit sur ce corps avec énergie. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et on obtient une liqueur visqueuse qui est formée d'une solution d'acide *diméthyldisulfophosphorique* dans du *disulfophosphate de méthyle*.



Le disulfophosphate de méthyle se prépare en mélangeant avec 5 ou 6 volumes d'eau le produit de la réaction précédente; on sépare l'éther, on lave rapidement à l'eau et on sèche le produit dans le vide ou dans un courant d'air à une température qui ne dépasse pas 40°. On obtient ainsi un liquide huileux incolore, qui ne se solidifie pas à - 12°, et dont la densité est plus grande que celle de l'eau. Son odeur est désagréable et pénétrante.

Chauffé à 150°, il se décompose avec une vive ébullition. Il peut être distillé à peu près sans décomposition dans un courant de vapeur d'eau. L'eau en dissout très-peu; l'alcool étendu en dissout davantage. L'eau et plus rapidement les sulfures alcalins ou les alcalis le transforment en acide diméthyldisulfophosphorique. L'acide sulfurique le décompose déjà à froid, avec dégagement d'acide sulfureux. Lorsqu'on étend le mélange d'eau, il se dépose une huile pesante et la solution renferme de l'acide méthylsulfurique.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement le disulfophosphate de méthyle, et donne naissance à un produit dont la formule est probablement



Le disulfophosphate de méthyle se combine avec l'iodure de mercure pour former un sel cristallisé en aiguilles.

L'acide diméthyldisulfophosphorique se trouve dans les eaux de lavage de l'éther précédent, mélangé avec une petite quantité d'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxix, p. 303. [Nouv. sér., t. XLIII.]
Septembre 1861.

phosphorique. On fait digérer la liqueur avec du marbre, et on précipite la solution du sel de chaux par l'acétate de plomb. Le précipité de diméthylsulfophosphate de plomb est lavé et dissous dans l'alcool absolu bouillant pour le faire cristalliser. Ce sel peut servir à préparer l'acide; pour cela on le dissout dans l'alcool étendu et on le traite par l'hydrogène sulfuré. Par évaporation à l'air, puis dans le vide après addition d'eau, on obtient l'acide sous forme d'un liquide visqueux très-acide, dans lequel il se forme quelquefois des masses cristallines déliquascentes.

L'acide diméthylsulfophosphorique se décompose déjà au-dessous de 100°, avec production de sulfure de méthyle. Les sels qu'il forme avec les métaux alcalins et terreux sont très-solubles dans l'eau. Ceux qu'il forme avec les métaux denses sont au contraire insolubles. Ils sont tous très-solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, et la benzine. Le perchlorure de fer précipite l'acide et ses sels solubles en rouge brun. Les sels de plomb et de mercure cristallisent bien.

L'alcool amylique agit sur le pentasulfure de phosphore comme l'alcool méthylique; seulement, au lieu de disulfophosphate d'amylic, il se produit du tétrasulfophosphate.

Ce dernier corps $S_3 \begin{matrix} \text{P} \\ \text{S} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$, est un liquide épais, jaune, d'une odeur faible mais désagréable, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle, soluble dans l'alcool absolu. Il se décompose à 100° et donne du sulfure d'amylic.

L'acide diamylicsulfophosphorique se produit en même temps que l'éther amylictétrasulfophosphorique et se trouve dans les eaux de lavage de ce corps. On le purifie comme l'acide diméthylsulfophosphorique à l'aide du sel de plomb, qui cristallise facilement dans l'alcool bouillant en prismes rhomboïdaux obliques ne présentant d'ordinaire que les faces P et M. Ses sels ressemblent aux diméthylsulfophosphates; les sels alcalins et terreux sont également très-solubles dans l'eau; ceux des métaux denses sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Sur la préparation de quelques éthers sulfurés.

par M. E. BAUDRIMONT (1).

L'auteur a modifié le procédé de préparation de M. Regnault en substituant l'éther iodhydrique à l'éther chlorhydrique pour obtenir

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 616.

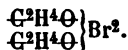
les éthers sulhydriques et les mercaptans au sein de l'alcool et par double décomposition au moyen des sulfures et des sulhydrates de sulfures alcalins.

L'éther iodhydrique, moins volatil que l'éther chlorhydrique, se prête mieux, comme on pouvait s'y attendre d'après les faits connus, à la production de ces composés sulfurés, qu'on obtient avec plus de facilité et d'abondance.

Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène, par M. Ad. WURTZ (1).

Lorsqu'on mêle, en quantités équivalentes, du brome refroidi et de l'oxyde d'éthylène et qu'on abandonne la liqueur dans un tube scellé placé dans un mélange réfrigérant, on la trouve transformée le lendemain en une masse de cristaux qu'on sépare, par décantation, d'un liquide épais qui les imprègne. Ces cristaux constituent de grands prismes rouges qui fondent à 65° en un liquide rouge foncé. Ce liquide bout vers 95° en émettant une vapeur orangée qui, en se condensant, reproduit le liquide et la masse cristalline rouge.

Les cristaux émettent une vapeur sensible à la température ordinaire. Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther. Leur odeur est irritante. Ils constituent une combinaison d'oxyde d'éthylène et de brome

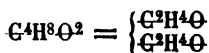


Cette formule indique une addition directe de brome à un corps oxygéné. Elle fait voir que l'oxyde d'éthylène se double au moment de la combinaison.

Le brome n'est que faiblement uni à l'oxyde d'éthylène. Lorsqu'on traite le composé par l'hydrogène sulfuré ou par certains métaux, on enlève le brome. Le mercure est particulièrement commode pour opérer cette décomposition.

On introduit le mercure dans un tube avec les cristaux rouges et on abandonne le tout pendant 24 heures. On obtient une masse incolore qui renferme du bromure de mercure imprégné d'un liquide volatil.

Ce liquide, doué d'une odeur faible mais agréable, cristallise à +90°, bout à 102°. Sa densité à 0° est 1,0482. Sa composition répond à la formule

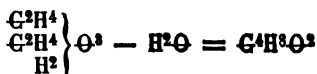


(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 277.

qui a été contrôlée par la détermination de la densité de vapeur. L'expérience a donné 3,10; la théorie indique 3,047.

Au moment où les cristaux rouges sont décomposés par le mercure, ils mettent donc en liberté non pas de l'oxyde d'éthylène, mais de l'oxyde d'éthylène doublé ou *dioxyéthylène*.

Ce corps, qui est un polymère de l'aldéhyde, constitue probablement l'éther de l'alcool diéthylénique



et peut-être un homologue du dioxyméthylène.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther; l'ammoniaque ne l'attaque pas. Il se combine difficilement avec l'acide acétique anhydre à 120°.

Une solution éthérée du bromure est décomposée immédiatement par l'acétate d'argent. Mais l'auteur n'a obtenu dans cette réaction que quelques gouttes d'un liquide épais, bouillant à une température élevée et qu'on peut supposer être l'acétate correspondant à ce bromure.

Transformation de l'oxyde d'éthylène en alcool. Une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène a été introduite dans un vase renfermant de l'amalgame de sodium et entourée d'un mélange réfrigérant.

Le liquide alcalin a été distillé le lendemain; on en a retiré de l'alcool; l'hydrogène s'ajoute donc directement à l'oxyde d'éthylène :



Le liquide d'où l'alcool a été séparé par distillation renferme du glycol et des alcools polyéthyléniques.

Combinaison directe de l'oxyde d'éthylène avec l'acide chlorhydrique. Quand on mêle, sur la cuve à mercure, à 20°, volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'oxyde d'éthylène, qui est gazeux à cette température, on les voit disparaître aussitôt; il se forme du glycol chlorhydrique.

Sur quelques produits de décomposition du chlorure d'acétyle,
par M. HUEBNER (1).

Lorsqu'on fait agir le pentachlorure de phosphore sur les composés organiques, le chlore peut se substituer soit à l'oxygène, soit à l'hydrogène du corps primitif. Le chlorure d'acétyle, exposé pendant quelque

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 330. [Nouv. sér., t. XLIV.] Décembre 1861.

temps à l'action du pentachlorure de phosphore, dans un tube scellé et chauffé à 100°, se transforme en plusieurs composés. On obtient, par la distillation du protochlorure de phosphore, du chlorure d'acétyle trichloré C^2Cl^3OCl , bouillant à 118°, un composé $C^2H^3Cl^3$, paraissant bouillir à 60°; enfin des cristaux incolores, passant de 180 à 181°, et renfermant C^2HCl^5 .

Le chlorure d'éthylène, traité par le pentachlorure de phosphore, fournit un isomère du corps $C^2H^3Cl^3$.

Le chlorure d'acétyle traité par le cyanure d'argent se transforme en cyanure d'acétyle, comme dans les mêmes conditions le chlorure de benzoyle se transforme en cyanure de benzoyle (Wöhler et Liebig). L'opération se fait dans un tube scellé, qu'on chauffe à 100° pendant deux heures. Le cyanure d'acétyle a pour formule : C^2H^3O, CAz . Il bout à 93° centigrades; il est plus léger que l'eau, dans laquelle il se dissout peu à peu en se transformant en acides cyanhydrique et acétique. Ce corps, traité par la potasse, se transforme en un isomère cristallisé, bouillant vers 170°, et fondant vers 69°.

Action du chlore sur l'acide acétique anhydre, par M. H. GAL (1).

L'auteur a soumis l'acide acétique anhydre à un courant de chlore sec, en chauffant au bain-marie à 100°. Une partie du liquide a distillé et il est resté dans la cornue une masse cristalline. Ces cristaux fondent à 45° et entrent en ébullition vers 185°. Leur composition correspond, ainsi que leurs propriétés, à l'acide acétique monochloré



Le liquide qui a distillé renferme de l'acide acétique anhydre inaltéré et un produit bouillant vers 50° qui possède la composition et les propriétés du chlorure d'acétyle



D'après cela, le chlore sec agissant à 100° sur l'acide acétique anhydre serait fixé sans substitution. En vertu d'un dédoublement, il se fait du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracétique, conformément à l'équation :



résultat qui, suivant l'auteur, n'aurait pu être prévu en attribuant à

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 570.

l'acide acétique anhydre la constitution formulée par Gerhardt (1).
L'action du brome donne des résultats analogues.

Sur la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine,
par M. F. BELLSTEIN (2).

Préparation de l'acide glycérique. — Le produit de la réaction de l'acide nitrique sur la glycérine est évaporé au bain-marie dans une capsule à fond plat; le résidu est repris par une grande quantité d'eau et saturé par le carbonate de plomb ou par l'oxyde de plomb. La liqueur portée à l'ébullition et filtrée dépose, par la concentration et le refroidissement, du glycérate de plomb qu'on purifie par plusieurs cristallisations. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit de l'acide glycérique presque incolore.

Action de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique. — Lorsqu'on ajoute de l'iodure de phosphore à de l'acide glycérique étendu d'une petite quantité d'eau, il se manifeste une réaction très-vive, qu'il convient de modérer par l'immersion du vase dans l'eau froide. Il se dégage de l'acide iodhydrique et des vapeurs possédant une odeur d'ail. Dans le ballon, la matière, primitivement liquide, se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline, laquelle est presque incolore si l'acide glycérique l'était lui-même. Il n'y a pas trace d'iode mis à nu. En dissolvant ce produit dans l'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, de l'acide iodopropionique, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

Cet acide forme une masse cristalline d'un blanc éclatant et d'un aspect nacré. Il renferme $\text{C}^3\text{H}^5\text{I}\text{O}^2$. Il est assez soluble dans l'eau chaude, moins soluble dans l'eau froide. Les solutions saturées le déposent en écailles nacrées; plus étendues, elles fournissent de grandes lames douées d'un éclat vitreux. Les eaux-mères, évaporées lentement au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, donnent de grands cristaux réguliers appartenant au type rhomboidal.

L'acide iodopropionique se dissout très-bien dans l'alcool et dans

(1) Pourquoi pas? si l'on suppose que l'atome de chlore enlève un radical acétyle à l'état de chlorure, tandis qu'un second atome de chlore, prenant la place d'un atome d'hydrogène qui se détache de l'autre radical acétyle, forme de l'acétyle chloré et par suite de l'acide monochloracétique. A. W.



(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 226. [Nouv. sér., t. XLIV.] Novembre 1861.

l'éther. Il fond à 82°. Il possède une réaction fortement acide et décompose les carbonates avec effervescence. On peut faire bouillir la solution aqueuse sans lui faire éprouver de décomposition. Il n'en est pas de même des sels, qui se décomposent facilement dans ces circonstances. Une solution aqueuse d'acide iodopropionique est précipitée presque immédiatement par le nitrate d'argent avec formation d'iodure d'argent. En faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide iodopropionique, on obtient l'éther iodopropionique.

On pourrait interpréter par l'équation suivante la réaction de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique :



Le composé PO^3 n'est pas mis en liberté, mais se dédouble en présence de l'eau en acide phosphorique et en acide phosphoreux.

Lorsqu'on neutralise l'acide iodopropionique par la potasse et qu'on chauffe, il se forme de l'iodure de potassium et la liqueur redevient acide.

On pouvait prévoir dans cette circonstance la formation de l'acide lactique, qui peut se produire, d'après MM. Friedel et Machuca, lorsqu'on traite l'acide bromopropionique par l'oxyde d'argent. Il n'en est rien : l'acide qui prend naissance fournit un sel de zinc cristallisé en fines aiguilles et plus soluble que le lactate. Les autres sels de cet acide paraissent également plus solubles que les lactates correspondants. L'acide lui-même est donc totalement différent de l'acide lactique et constitue probablement un isomère de celui-ci.

Synthèse des acides succinique et pyrotartrique,
par M. MAXWEL SIMPSON (1).

On sait déjà par une communication antérieure (2) que l'auteur a réussi à transformer le cyanure d'éthylène en acide succinique, sans cependant être parvenu à obtenir le premier corps à l'état de pureté. Cette purification lui a réussi depuis, et il fait maintenant connaître les propriétés du cyanure d'éthylène d'une manière plus précise qu'il ne l'avait fait auparavant.

Le cyanure d'éthylène est une substance solide et cristalline, colorée légèrement en brun; il fond à 37°, et possède un poids spécifique de 1,023 à 45°; il est neutre aux papiers réactifs et possède une saveur âcre

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 190. Avril 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 100.

et désagréable. Le potassium le décompose avec formation de cyanure de potassium. Sa solution aqueuse ne produit pas de précipité avec le nitrate d'argent. Chauffé avec l'acide nitrique ou chlorhydrique, il donne de l'acide succinique et du nitrate ou chlorhydrate d'ammoniaque. Le cyanure d'éthylène forme une combinaison cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther, qui contient $C^4H^4Cy^2, 4(AgAzO^6)$. Ce corps fond par la chaleur et fait explosion comme la poudre à canon.

Cyanure de propylène et synthèse de l'acide pyrotartrique. — M. Simpson prépare le cyanure de propylène en chauffant au bain-marie un mélange de 2 molécules de cyanure de potassium avec 1 molécule de bromure de propylène et une quantité considérable d'alcool. A la température ordinaire, c'est un liquide neutre, d'une saveur âcre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il distille entre 277° et 290°, en se décomposant partiellement. Le potassium l'attaque avec formation de cyanure de potassium. Le nitrate d'argent en solution aqueuse ne réagit pas. Chauffé avec la potasse, le cyanure de propylène fournit de l'ammoniaque et un acide.

Pour obtenir l'acide pyrotartrique au moyen du cyanure de propylène, on mélange le cyanure avec 1 fois 1/2 son volume d'acide chlorhydrique concentré, et on le chauffe au bain-marie dans un tube scellé. Par refroidissement, le contenu du tube se prend en une masse cristalline, que l'on sèche et qu'on dissout dans l'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool par évaporation, on fait cristalliser le résidu dans l'eau; finalement on fait digérer le produit avec de l'éther. De cette manière, on obtient une substance cristalline, incolore, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'un goût acide et agréable, fusible à quelques degrés au-dessus de 100°, et possédant la composition et toutes les propriétés de l'acide pyrotartrique (1).

M. Simpson se propose de rechercher si l'on peut obtenir une série d'acides isomères avec les acides de la série succinique, en partant des cyanures des radicaux diatomiques des aldéhydes, tels que le cyanure d'éthylidène $C^4H^4Cy^2$; et, en outre, d'examiner les cyanures des radicaux triatomiques.

(1) Il convient de rappeler que l'acide que M. Kekulé vient d'obtenir (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband L, p. 342) par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide itaconique est également l'acide pyrotartrique et non pas son isomère, l'acide lipique de M. Wirtz. G. C. F.

**Production de l'acide succinique au moyen du gaz d'éclairage,
par M. A. GEUTHER (1).**

M. Simpson (2) est parvenu récemment à transformer l'éthylène en acide succinique, en faisant agir la potasse sur le cyanure d'éthylène. M. Geuther, sans connaître le travail de M. Simpson, avait fait des recherches dans le même but et est arrivé au même résultat: M. Simpson a préparé le cyanure d'éthylène en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le cyanure de potassium, tandis que M. Geuther a obtenu le même corps en remplaçant le bromure par le chlorure.

Sur les produits d'oxydation du toluène, par M. R. FITTIG (3).

On a introduit du toluène C^7H^8 , extrait des huiles de houille légères, et bouillant de 108 à 143°, dans un ballon mis en communication avec l'extrémité inférieure d'un réfrigérant de Liebig, et on l'a chauffé avec de l'acide azotique du commerce, étendu de 2 parties d'eau. L'ébullition a été continuée tant qu'il s'est dégagé des vapeurs rouges, et ce dégagement a duré pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, on a distillé l'huile qui surnageait le liquide acide jusqu'à ce que le quart de celui-ci fût passé, et on a obtenu par le refroidissement du résidu une masse cristalline solide, qui a été séparée par le filtre, lavée avec une petite quantité d'eau froide et séchée.

Cette masse est un mélange de plusieurs acides inégalement solubles dans l'eau. On l'a épuisée par de petites quantités d'eau bouillante. Il est resté un produit qu'on a mis de côté. Les solutions ont laissé déposer par le refroidissement un acide solide volatil, qui a été purifié par distillation. Le produit distillé a été traité par l'eau et saturé, à la température de l'ébullition, par du marbre en poudre. Par le refroidissement, on a obtenu des aiguilles faiblement colorées en jaune. C'est un sel de chaux de la composition $C^7H^5CaO^3$. Ce sel a été purifié par de nombreuses cristallisations dans l'eau bouillante. Il a fini par former des aiguilles incolores. L'acide qui a été séparé des diverses portions de ce sel a présenté un point de fusion constant, et la composition $C^7H^6O^3$.

Cet acide a été nommé *oxytoluique*. Il se dissout peu dans l'eau froide,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 268.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 100.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 214. [Nouv. sér., t. XLIV.] Novembre 1861.

avantage dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il se dépose en petites aiguilles incolores et brillantes de la solution aqueuse chaude. Il fond à 180° et se solidifie à 177°. Déjà avant de fondre il se sublime; à une température plus élevée il distille sans altération.

Il forme avec la potasse un sel soluble, cristallisable en petites aiguilles brillantes. Ce sel est anhydre.

Le sel de chaux cristallise en petites aiguilles, qui renferment



Le sel de baryte forme des aiguilles anhydres. Le sel d'argent



constitue un précipité blanc volumineux, qu'on obtient par double décomposition.

L'acide oxytoluïque est donc monobasique. Chose digne d'intérêt, il est isomérique avec les acides salicylique et oxybenzoïque (1). Il offre quelque ressemblance avec l'acide *ampélique* que Laurent a obtenu en traitant par l'acide nitrique l'huile de schiste et la partie de l'huile de houille distillant entre 130 et 140°. L'acide oxytoluïque se distingue d'ailleurs de ses isomères, par ce caractère qu'il ne donne pas d'acide phénique lorsqu'on distille son sel de chaux avec un excès de chaux.

En concentrant les eaux-mères d'où l'oxytoluâte de chaux s'était déposé, on a obtenu un autre sel de chaux, lequel, après un grand nombre de cristallisations, a offert la composition



C'est la formule du benzoate de chaux. L'acide qui a été séparé de ce sel possédait en effet le point de fusion de l'acide benzoïque (120°) et, après avoir été purifié convenablement, la forme cristalline et la composition de cet acide.

Recherches sur les dérivés pyrogénés de l'acide citrique,
par M. A. CAHOURS (2).

L'acide citraconique bibromé (3) est différent des acides maléique ou succinique bibromé, qui ne sont qu'une même substance.

(1) Gerland, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXII, p. 496.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 506.

(3) Ce nom nous paraît impropre, car il désignerait un produit de substitution de l'acide citraconique dans lequel 2 atomes d'hydrogène auraient été remplacés par 2 atomes de brome. L'acide en question est formé au contraire par une addition de brome. Dans un mémoire étendu qui forme la suite de ses belles recherches sur les acides organiques, et qui a été publié dans le 3^e cahier du *Supplementband* des *Annalen der Chem. und Pharmacie* (9 décembre 1861), M. Ke-

En effet, ces deux derniers acides se dédoublent par la potasse en acide tartrique, tandis que le premier fournit, dans ces circonstances, outre l'acide carbonique, un isomère de l'acide dibromobutyrique.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes, avec une lessive faible de potasse, l'acide dibromocitraconique, puis qu'on ajoute un léger excès d'un acide minéral, il se sépare une substance huileuse qui tantôt demeure liquide et qui tantôt se solidifie presque entièrement. La substance solide n'est pas de l'acide dibromobutyrique, comme l'auteur l'avait supposé d'abord (1); la composition de ce produit s'accorde avec la formule $C^8H^5BrO^4$, qui ne diffère de celle de l'acide huileux que par 1 équivalent d'acide bromhydrique.

Cet acide constituerait le dérivé monobromé d'un acide intermédiaire entre les acides allylique et angélique, qui serait représenté par la formule $C^8H^6O^4$ (2). Ce qui semble corroborer cette manière de voir, c'est que le brome attaque l'acide angélique, et fournit un produit $C^{10}H^8Br^2O^4$ susceptible de se dédoubler par la potasse en bromure alcalin et en un autre acide, $C^{10}H^7BrO^4$.

L'action de la potasse sur l'acide citraconique dibromé présente donc deux phases distinctes.

L'auteur désigne l'acide cristallisable sous le nom d'acide *propylallylique monobromé*, ses sels sont solubles et cristallisables; chauffé avec du brome, cet acide fixe 2 équivalents de ce corps sans dégagement d'acide bromhydrique, en engendrant le composé représenté par la formule $C^8H^5Br^2O^4$ qui, par la potasse, fournit un acide bibromé $C^8H^4Br^2O^4$. Ce dernier s'unit directement au brome comme l'acide monobromé pour engendrer le composé $C^8H^4Br^4O^4$, que la potasse décompose comme ses analogues.

Les acides du groupe angélique se comportent donc comme l'éthylène et ses homologues; ils fixent directement du brome, que les alcalis éliminent en partie sous forme de bromure. On obtient deux séries parfaitement tranchées, l'une présentant une suite de produits isomères avec les composés du groupe acétique, tandis que la seconde offre les phénomènes de substitutions ordinaires.

De même qu'avec l'éthylène on obtient des termes isomères de ceux que fournit l'éther bromhydrique, l'acide propylallylique donne des

culé décrit l'acide *dibromopyrotartrique* $C^8H^6Br^2O^4$, formé par l'addition directe du brome aux éléments de l'acide itaconique $C^8H^6O^4$. En traitant la solution soit de l'acide bromé, soit de l'acide itaconique lui-même par l'amalgame de sodium, il a obtenu de l'acide pyrotartrique $C^8H^8O^4$. A. W.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. iv, p. 146.

(2) C'est la formule qui est attribuée à l'acide crotonique.

composés qui présentent l'isomérisie la plus complète avec les dérivés par substitution de l'acide butyrique.

L'acide allylique paraît se comporter de la même manière. L'acide œnanthylique, chauffé dans des tubes scellés avec du brome, dans le rapport de 1 à 2 équivalents, se change en un liquide huileux pesant, bouillant vers 250° en éprouvant une décomposition partielle : c'est l'acide monobromœnanthylique $C^{14}H^{13}BrO^4$.

L'acide valérique monobromé, traité par une dissolution de gaz ammoniac dans l'alcool absolu, donne du bromhydrate d'ammoniaque et un acide amidé, l'acide valéramique, homologue du glyocolle et de l'alanine et se combinant comme eux avec les acides et les oxydes métalliques.

Faits pour servir à l'histoire des acides sulfanilique et amidophénylsulfurique, par M. E. SCHMITT (1).

On sait que Gerhardt a obtenu l'acide sulfanilique en traitant par un excès d'acide sulfurique le mélange d'oxanilide et de formanilide qui résulte de l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline.

MM. Hofmann et Buckton ont obtenu le même acide en traitant l'aniline par l'acide sulfurique fumant. Ce procédé a été employé par l'auteur, qui a d'abord combiné les deux corps en ajoutant goutte à goutte 2 parties d'acide sulfurique fumant à 1 partie d'aniline. Lorsqu'on chauffe ensuite le mélange avec précaution jusqu'au moment où il brunit plus fortement et où il se dégage de l'acide sulfureux, le sulfate d'aniline, d'abord formé, se convertit en acide sulfanilique. Celui-ci se concrète en une masse cristalline lorsqu'on traite, après le refroidissement, ce produit visqueux par l'eau froide. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude avec addition de charbon animal.

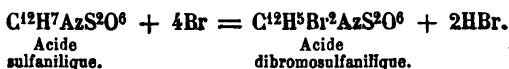
L'acide sulfanilique (phénylsulfamique $C^{12}H^7AzS^2O^6 + 2Aq$) est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en belles tables rhomboïdales, qui renferment 2 équivalents d'eau de cristallisation. Il supporte une température de 220° sans se décomposer. A une température élevée il dégage de l'acide sulfureux en même temps qu'il se forme du sulfite d'aniline, lequel se condense dans le récipient sous forme d'une masse cristalline. La potasse en fusion le dédouble en acide sulfurique et en aniline.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 129. [Nouv. sér., t. XLIV.] Novembre 1861.

Le chlore et l'iode n'agissent pas sur sa solution aqueuse ; mais le brome la décompose à chaud et il se forme un précipité blanc formé par de fines aiguilles enchevêtrées. Ce corps, qui est insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond peu au-dessus de 100° et se sublime à une plus haute température en aiguilles brillantes. C'est de l'aniline tribromée, qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Lorsqu'on fait agir 4 équivalents de brome sur 1 équivalent d'acide sulfanilique dissous dans l'eau chaude, il se forme, indépendamment de la tribromaniline, de l'acide *dibromosulfanilique*, d'après l'équation

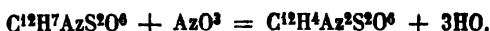


On obtient cet acide en transformant le produit brut en sel barytique que l'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude et que l'on décompose ensuite exactement par l'acide sulfurique. L'acide dibromosulfanilique cristallise de sa solution aqueuse en grands prismes incolores qui renferment 3 équivalents d'eau de cristallisation. A 110° ils perdent cette eau. L'acide se dissout facilement dans l'eau, plus difficilement dans l'alcool, surtout froid. La solution aqueuse donne des précipités cristallins dans les solutions de chlorure de barium, d'acétate de plomb et d'azotate d'argent. Ce sont les dibromosulfanilates correspondants.

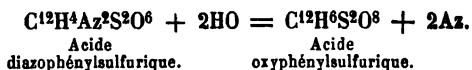
L'acide dibromosulfanilique supporte sans décomposition une température de 180°. Au-dessus de ce point il se décompose en donnant de la tribromaniline. Il donne pareillement de la tribromaniline lorsqu'on le chauffe avec la potasse ou la chaux.

Acide diazophénylsulfurique. — Lorsqu'on dirige un courant rapide de gaz nitreux à travers de l'alcool tenant en suspension de l'acide sulfanilique finement pulvérisé, il se dégage de l'azote et la liqueur finit par se remplir d'une bouillie formée par de fines aiguilles. Ce corps est l'acide *diazophénylsulfurique*, formé par suite de la réaction que M. Griess a observée le premier, en faisant passer un courant de gaz nitreux à travers une solution alcoolique d'acide amidonitrophénique. Le diazodinitrophénol qui prend naissance dans cette dernière réaction est analogue par son mode de formation à l'acide diazophénylsulfurique. Celui-ci est insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant le décompose avec dégagement d'azote. L'eau froide ne le dissout pas. Il se dissout dans l'eau à 60 ou 70° et la solution rapidement

refroidie à zéro le dépose en fines aiguilles. La solution aqueuse est très-instable et se décompose lentement et d'une manière continuelle en dégageant de l'azote; la chaleur favorise singulièrement cette décomposition, qui donne naissance à de l'acide *oxyphénylsulfurique*. L'acide diazophénylsulfurique sec détone par l'action de la chaleur, même à la température du bain-marie. Il fait explosion par le frottement avec un corps dur ou par le choc. Les alcalis, l'ammoniaque, les acides chlorhydrique et bromhydrique et l'hydrogène sulfuré le décomposent pareillement avec dégagement d'azote. L'acide diazophénylsulfurique a pour formule $C^{12}H^4Az^2S^2O^6$. Comme dans le corps de M. Griess, 1 équivalent d'azote paraît s'être substitué à 3 équivalents d'hydrogène (1). Il prend naissance par suite de la réaction suivante :



Acide oxyphénylsulfurique. — L'eau chaude décompose l'acide diazophénylsulfurique et en chasse tout l'azote. La liqueur, évaporée ou desséchée dans le vide, laisse un acide sirupeux qui forme des sels solubles avec toutes les bases : c'est l'acide oxyphénylsulfurique. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Le dioxyphénylsulfate d'argent, obtenu en saturant l'acide par le carbonate d'argent, est soluble et reste, après l'évaporation dans le vide, sous forme d'une masse cristalline, un peu colorée en brun. Il renferme $C^{12}H^5AgS^2O^8$.

Acide phénylsulfurique. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide diazophénylsulfurique avec de l'alcool à 90° centésimaux, il se décompose en dégageant de l'azote. Il se forme en même temps des quantités notables d'aldéhyde. Évaporée au bain-marie, la liqueur laisse un sirop brun qui renferme de l'acide phénylsulfurique. On a formé avec cet acide les sels de plomb et de baryte. Ils renferment :



L'acide lui-même possède donc la même composition que l'acide sulfobenzidique que M. Mitscherlich a obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur la benzine. Toutefois les deux acides paraissent

(1) En effet, si l'on compare la formule des acides sulfanilique et diazosulfanilique, on remarque que dans le second 1 atome d'azote est substitué à 3 atomes d'hydrogène du premier.

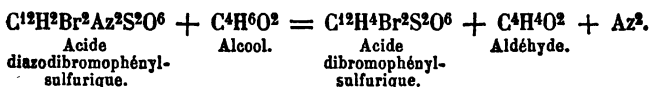
Acide sulfanilique
Acide diazophénylsulfurique

$C^{12}H^7AzS^2O^6$,
 $C^{12}(H^4Az)AzS^2O^6$.

être isomériques et non identiques, et il se pourrait qu'il existât entre eux la même relation qu'entre l'acide benzoïque et l'acide salylique.

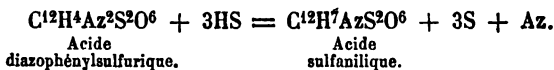
Dans son mémoire M. Schmitt décrit, indépendamment des acides mentionnés précédemment, l'acide diazodibromophénylesulfurique $C^{12}H^2Br^2Az^2S^2O^6$ qui est à l'acide dibromosulfanilique $C^{12}H^5Br^2AzS^2O^6$, ce que l'acide diazophénylesulfurique est à l'acide sulfanilique.

Chauffé avec de l'alcool absolu à haute pression, cet acide laisse dégager tout son azote et forme de l'acide dibromophénylesulfurique $C^{12}H^4Br^2S^2O^6$, cristallisable en belles aiguilles :



L'eau bouillante décompose complètement l'acide diazodibromophénylesulfurique, en lui faisant perdre tout son azote et en le transformant en acide oxydibromophénylesulfurique.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide diazophénylesulfurique. — L'hydrogène sulfuré paraît transformer cet acide en acide sulfanilique, d'après l'équation suivante :



En terminant, M. Schmitt décrit quelques expériences faites sur l'acide amidophénylesulfurique isomérique avec l'acide sulfanilique, et obtenu par Laurent en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur le nitrophénylesulfate d'ammoniaque. L'acide nitrophénylesulfurique employé a été préparé par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la nitrobenzine.

L'acide amidophénylesulfurique cristallise en grands prismes incolores renfermant 3 équivalents d'eau de cristallisation. L'acide sulfanilique cristallise en tables rhomboïdales qui ne contiennent que 2 équivalents d'eau. Les deux acides sont presque insolubles dans l'éther et dans l'alcool; mais tandis que 1 partie d'acide sulfanilique exige pour se dissoudre 112 parties d'eau à 15°, 1 partie d'acide amidophénylesulfurique n'en exige que 68 parties à la même température.

Action du chlorure d'acétyle sur l'acide tartrique,
par M. Fr. PILZ (1).

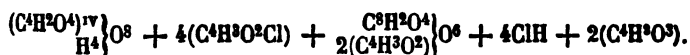
L'action du chlorure d'acétyle sur l'acide tartrique séché à 100°, et réduit en poudre, a lieu déjà à une douce chaleur. Il faut em-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 231. 1861. N° 20.

ployer environ 4 équivalents de chlorure pour 1 d'acide, et continuer la réaction pendant quelques heures; au bout de ce temps, on distille l'excès de chlorure d'acétyle et l'acide acétique formé, et on étend la masse restante sur une plaque poreuse. On peut sublimer le produit obtenu dans un courant d'acide carbonique, en ne dépassant pas 140°; il se présente alors en petits cristaux appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique, n'ayant d'abord aucune saveur, mais devenant acides lorsqu'on les laisse sur la langue. Ils se dissolvent lentement, mais en grande quantité, dans l'eau; ils sont assez solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils fondent à 135°, et se subliment à cette température. A 250°, ils entrent en ébullition, brunissent et dégagent de l'acide acétique. Leur composition répond à la formule



et l'on peut représenter par l'équation suivante la réaction qui leur donne naissance :



En faisant bouillir le produit avec de l'acétate de plomb, on voit se former un précipité blanc jaunâtre qui contient



L'ébullition avec le sous-acétate de plomb, l'eau pure ou la potasse, dédouble le corps cristallisé en acide acétique et acide tartrique.

En neutralisant la solution aqueuse des cristaux par le carbonate de soude, on a obtenu des cristaux groupés en étoiles renfermant



On n'a pas réussi à préparer un sel de soude acide.

Le sel de potasse est analogue au sel de soude. Celui de baryte est blanc, pulvérulent et insoluble, celui de chaux est soluble dans l'eau.

En saturant la solution de l'acide par le carbonate d'argent, on a obtenu un sel qui, desséché dans le vide et dans l'obscurité, a donné à l'analyse des nombres se rapprochant de ceux exigés par la formule



(1) Ils représentent de l'acide tartrique anhydre dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 radicaux acétyle.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide salicylique,
par M. E. LAUTEMANN (1).

Action de l'iode sur l'acide salicylique. On peut faire réagir directement l'iode sur l'acide salicylique chauffé légèrement; il se forme alors une masse brune qui contient des produits iodés; mais une partie de ces produits iodés se trouve décomposée par la chaleur. Il vaut mieux dissoudre dans de l'alcool à 80 % parties égales d'iode et d'acide salicylique. On fait bouillir ce mélange pendant quelques heures en cohobant. L'alcool est séparé des produits obtenus par la distillation. Le résidu de la distillation contient quatre acides iodés: les acides mono-, di-, et triiodosalicyliques et de l'acide iodophénique. Le dernier corps provient d'une décomposition partielle des autres. Ce mélange est traité par la potasse, puis décomposé par l'acide chlorhydrique. Les acides séparés sont soumis à l'ébullition avec l'eau, qui enlève alors l'excès d'acide salicylique. Le résidu fondu est lavé et dissous dans le carbonate de soude en excès, et la liqueur est neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique; l'acide triiodophénique se précipite, car il n'est soluble que dans un excès de carbonate de soude. La liqueur, séparée du précipité et évaporée, abandonne successivement le triiodosalicylate de soude, puis les deux autres sels de soude. Pour purifier ces deux derniers sels, on les transforme en combinaisons barytiques; le monoiodosalicylate de baryte est soluble dans l'eau, tandis que le sel biiodé est insoluble.

Ces divers sels, traités par l'acide chlorhydrique, fournissent les trois acides iodés suivants :

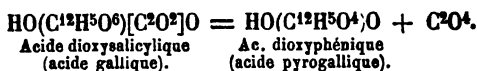
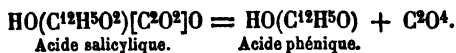
L'acide monoiodosalicylique $\text{HO}(\text{C}^{12}\text{H}^3\text{I}\text{O}^2)[\text{C}^2\text{O}^2]\text{O}$, forme une masse cristalline blanche, peu soluble dans l'eau, fondant vers 196° centigrades. La chaleur le décompose en acides iodophénique et carbonique. Il colore les sels ferriques en violet. Son sel de baryte est cristallisable et anhydre.

L'acide diiodosalicylique $\text{HO}(\text{C}^{12}\text{H}^3\text{I}^2\text{O}^2)[\text{C}^2\text{O}^2]\text{O}$, forme une masse cristalline ne fondant pas encore à 212° centigrades, mais se décomposant déjà à cette température. Les sels de cet acide sont peu solubles.

L'acide triiodosalicylique $\text{HO}(\text{C}^{12}\text{H}^3\text{I}^3\text{O}^2)[\text{C}^2\text{O}^2]\text{O}$, est jaunâtre et très-instable; pendant sa préparation, il se transforme déjà partiellement en acide triiodophénique et acide carbonique. Les alcalis le transforment en acide carbonique et en un corps rouge très-stable, qui, traité par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 209.

picrique avec la potasse. Il regarde les deux derniers acides comme identiques, et conclut que les acides oxysalicylique, carbohydroquinonique, gallique, pyrogallique et la pyrocatechine renferment probablement un même radical, le phényle. Le tableau suivant fait ressortir les rapports qui lient l'acide salicylique et ses dérivés à ceux de l'acide phéniqué :



Ainsi l'acide gallique subit par la chaleur une décomposition analogue à celle qui transforme l'acide salicylique en acide phéniqué.

Deuxième mémoire sur les produits d'oxydation des matières grasses,
par M. ARPPE (1).

En traitant l'acide oléique par l'acide azotique d'une densité de 1,2 à 1,3, l'auteur avait obtenu deux acides bien cristallisés : l'acide subérique et l'acide azélaïque. Il a étudié l'action du même acide sur les huiles de ricin, d'amandes amères et sur le blanc de baleine.

Huile de ricin. Le mélange d'acide azotique et d'huile de ricin fournit à la distillation de l'acide œnanthylrique. Il reste au fond du récipient une masse solide, composée essentiellement des deux acides subérique et azélaïque. On traite ces acides par l'eau, qui dissout les produits solubles, tels que les acides oxalique et succinique, puis par l'éther à froid, qui dissout l'acide azélaïque et fort peu d'acide subérique; ce dernier acide forme le résidu non dissous par l'éther. L'acide azélaïque, débarrassé de l'éther, est dissous dans une grande quantité d'eau chaude, qui l'abandonne ensuite en paillettes brillantes. Cet acide est très-pur lorsqu'on a soin de l'extraire de la liqueur pendant qu'elle est encore chaude. L'huile de ricin le fournit en plus grande quantité que l'acide oléique.

Huile grasse d'amandes amères. Le traitement de cette huile par l'acide azotique fournit plus d'acide azélaïque que d'acide oléique, mais moins que l'huile de ricin; on obtient en même temps des acides oxalique, succinique et subérique.

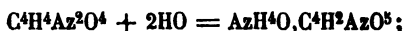
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 288. [Nouv. sér., T. XLIV.] Décembre 1861.

Blanc de baleine. MM. Smith et Radcliff ont déjà étudié les produits obtenus par l'action de l'acide azotique sur cette substance; mais l'auteur pense que ces chimistes ont eu affaire à un mélange de plusieurs corps. M. Arppe a obtenu, outre l'acide succinique, trois autres acides: un acide pulvérulent fusible à 90°; un mélange d'acide subérique avec un acide fusible à 130°, cristallisant en paillettes brillantes et ressemblant à l'acide azélaïque; enfin de l'acide subérique pur. Ces acides ont été séparés les uns des autres par l'éther froid, qui les dissout inégalement.

Dans un premier mémoire, l'auteur avait indiqué la sublimation comme moyen de séparation de l'acide succinique des autres acides; mais il a reconnu que ces derniers acides se décomposent dans ces conditions; il pense que les corps obtenus par l'action de l'acide azotique sur les huiles sont moins nombreux qu'il ne l'avait cru d'abord, et se réduisent peut-être aux acides succinique, subérique et azélaïque.

Sur la préparation et les propriétés de l'acide oxamique,
par M. F. TOUSSAINT (1).

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxamide avec une dissolution d'ammoniaque dans l'eau, elle se dissout peu à peu, et il se forme des cristaux d'oxamate d'ammoniaque d'après l'équation:



les éléments de l'ammoniaque n'interviennent pas dans la décomposition; il y a simplement fixation d'eau. L'oxamate d'ammoniaque est décomposé par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on abandonne le mélange pendant 12 heures, l'acide oxamique se dépose sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Soumis à l'ébullition avec de l'eau, l'acide oxamique se transforme en oxalate acide d'ammoniaque. Cet acide est fort peu soluble dans l'alcool absolu; il se dissout en petite quantité dans l'eau froide. 100 parties d'eau à + 17° ou 18° en dissolvent 1,41 à 1,72. Vers 173°, il se décompose et se transforme en eau, oxamide et acide formique.

L'auteur se sert pour la préparation de l'acide oxamique de la méthode suivante qui donne un très-bon rendement (250 grammes de bioxalate de potasse produisent 50 à 60 grammes d'acide oxamique): on introduit dans une grande cornue 250 grammes de bioxalate de potasse en poudre fine, sur lesquels on verse un mélange composé de 400 grammes d'alcool et de 400 grammes d'acide sulfurique. On pousse la distillation aussi rapi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 237. [Nouv. sér., t. XLIV.] Novembre 1861.

dement que le permet le boursoufflement de la matière. Au bout d'une heure l'opération est terminée, ce que l'on reconnaît à l'absence d'effervescence. Au liquide distillé on ajoute environ 5 fois son volume d'eau, de manière à opérer la précipitation de tout l'éther oxalique, puis on y ajoute de l'ammoniaque en excès; il suffit de faire bouillir cette liqueur pour obtenir l'oxamate d'ammoniaque, en ayant soin de maintenir la liqueur alcaline par addition d'ammoniaque. La potasse et la soude caustique transformant l'acide oxamique en oxalate, ne peuvent pas remplacer l'ammoniaque.

Sur l'acide amidobutyrique (propalanine) par M. R. SCHNEIDER (1).

Dans son mémoire sur l'acide monobromobutyrique (2), M. Schneider avait annoncé que, par l'action de l'ammoniaque sur ce corps, il se forme du bromhydrate d'ammoniaque et un acide qui devait être probablement l'acide amidobutyrique.

Il a maintenant préparé cette substance en plus grande quantité en chauffant l'ammoniaque avec l'acide bromobutyrique dans un matras à long col, chassant l'excès d'ammoniaque, ajoutant de l'oxyde de plomb et faisant bouillir, puis faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, filtrant et évaporant. Le résidu lavé à l'alcool étheré, et ayant cristallisé une ou deux fois dans l'alcool concentré, est de l'acide amydobutyrique pur $C^8H^9AzO^4$, que l'auteur désigne aussi sous le nom de *propalanine*.

Cette substance possède une saveur sucrée; elle n'agit pas sur les couleurs végétales; elle est très-soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool. La potasse en fusion la décompose avec dégagement d'ammoniaque. Elle forme avec l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'acide sulfurique des combinaisons cristallisées, de même qu'avec les oxydes de plomb et d'argent (3).

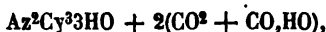
(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxiv, p. 627. 1861. N° 12.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 71.

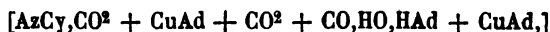
(3) Dans la séance du 19 décembre 1861 (Bulletin, p. 116), nous avons annoncé à la Société chimique de Paris, M. Machuca et moi, la production d'un corps homologue du glycocole par l'action de l'acide bromobutyrique sur l'ammoniaque alcoolique. A l'occasion d'une note de M. Cahours, un résumé de notre travail a été inséré dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. liv, p. 220. Nous pensons donc avoir le droit de terminer les recherches dont nous nous occupons encore sur ce corps.

Sur certaines combinaisons azotées, sur l'acide fulminique et sur ses dérivés, par M. J. S. GENTELE (1).

L'auteur se livre à une longue discussion sur les formules proposées par M. Schischkoff et par M. Kekulé pour l'acide fulminique et pour quelques-uns de ses dérivés. Il cherche à prouver que la formule qu'il adopte, savoir :



rend mieux compte des réactions de l'acide fulminique, même de celles qui ont été récemment découvertes par M. Schischkoff. Il se refuse à envisager l'acide fulmique, ainsi que l'acétonitrile trinitré et les corps qui en dérivent, comme des produits nitrés; il se déclare l'adversaire de ce qu'il appelle la théorie des noyaux, et se rallie à l'ancien théorie des corps copulés, adoptant par exemple la formule suivante :



dans laquelle on a quelque peine à reconnaître le fulminate de cuprammonium de M. Schischkoff.

Le travail de M. Gentele ne renfermant pas de faits nouveaux, nous pensons pouvoir nous borner à cette courte indication.

Sur l'oxyde de triéthylphosphine, par M. PÉBAL (2).

L'auteur envisage l'oxyde de triéthylphosphine comme un acéto-
tone; il s'appuie sur ce fait que cet oxyde contient un radical d'acide et un radical d'alcool. (On sait qu'on a représenté les acétones comme des composés formés par des radicaux d'acides et d'alcools.) M. Pébal a cherché à produire l'oxyde de triéthylphosphine par la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur le zinc-éthyle, réaction analogue à celle de M. Freund pour la préparation des acétones, et qui consiste à traiter une combinaison d'un métal avec un radical d'alcool, par un chlorure d'acide. En versant goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans une dissolution de zinc-éthyle dans l'éther chauffé, la réaction est très-vive; il se forme au fond du vase un dépôt d'oxychlorure de zinc, lorsque la masse a été traitée par l'eau, et la dissolution aqueuse fournit des cristaux d'un chlorure double de zinc et de tétriéthylphosphonium. Ces cristaux sont transparents, fort solubles dans

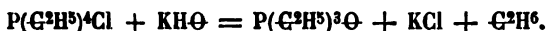
(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 101. 1861. N° 18.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXX, p. 194. [Nouv. sér., T. XLIV.] Novembre 1861.

l'eau et inaltérables à 100° C. Leur génération est représentée par l'équation :

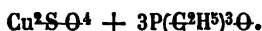


Ce chlorure double, traité par l'hydrate de potasse, forme une matière huileuse qui vient surnager et qui donne à la distillation un gaz ayant pour composition C^2H^6 et de l'oxyde de triéthylphosphine d'après l'équation :

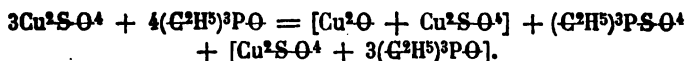
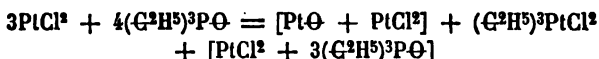


En versant le zinc-éthyle dans l'oxychlorure les résultats sont les mêmes.

Oxyde de triéthylphosphine et sulfate de cuivre. En mettant des cristaux de sulfate de cuivre en contact avec l'oxyde de triéthylphosphine, à une douce chaleur, le sel cuivrique se décompose; il se dépose un sous-sel et la liqueur abandonne des cristaux verts qui contiennent :



L'auteur fait remarquer que l'action du sulfate de cuivre sur la triéthylphosphine est analogue à celle qu'exerce sur ce corps le bichlorure de platine (réaction signalée par M. Hofmann).



Bien que l'oxyde de triéthylphosphine ne forme pas de combinaison avec le bisulfite de soude, l'auteur pense que ce corps peut cependant être classé parmi les acétones, car l'oxygène de la triéthylphosphine peut être remplacé par du chlore. Or M. Friedel a démontré que l'acétone traitée par le perchlorure de phosphore donne le corps



La question ne paraît pas résolue, suivant l'auteur, ni dans un sens ni dans l'autre, et il pense que si l'oxyde de triéthylphosphine n'est pas une acétone, on ne peut pas non plus prouver le contraire.

Action de l'éther chloracétique sur la triéthylamine et sur la triéthylphosphine; action du cyanate d'éthyle sur la diéthylamine et la triéthylamine, par M. A. W. HOFMANN (1).

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures à 100° dans un tube scellé un mélange de triéthylamine et d'éther chloracétique, on obtient,

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 252.

outre une petite quantité d'un gaz brûlant avec une flamme verte et du chlorure de tétréthylammonium, le chlorure d'un ammonium contenant, à la place de l'hydrogène, 3 équivalents d'éthyle et 1 équivalent d'un atome complexe formé par la réunion des éléments de l'éther chloracétique moins le chlore



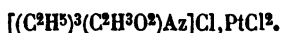
On a fixé la nature de la réaction par l'analyse du sel de platine qui, étant peu soluble, se sépare très-facilement du sel de triéthylammonium, qui est très-soluble.

Le chlorure correspondant au sel de platine est déliquescent; il s'obtient facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur ce sel.

Le sel d'or cristallise en aiguilles qui fondent à 100°. Le chlorure, traité par l'oxyde d'argent, donne du chlorure d'argent et une solution alcoolique qui laisse déposer une substance cristallisée. Quoique parfaitement neutre, elle s'unit aux acides azotique et iodhydrique pour former des sels bien définis; mais ces sels appartiennent à une autre série; ils en diffèrent en ce qu'ils contiennent de l'hydrogène à la place de l'éthyle, différence évidente d'ailleurs par l'élimination de l'alcool pendant la transformation.

Ces sels sont triéthyliques, au lieu d'être tétréthyliques comme les précédents.

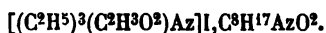
Le sel de platine offre de magnifiques prismes rhomboïdaux dont la formule est :



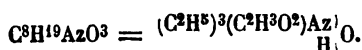
Le sel d'or cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante.

L'azotate se forme en dissolvant le composé triéthylique dans l'acide azotique, évaporant à sec, reprenant le résidu par l'alcool et ajoutant de l'éther qui détermine la précipitation du sel en belles aiguilles.

L'iodure est en cristaux très-solubles dans l'eau; sa composition est intéressante :



La substance cristalline qui reste après le traitement du chlorure triéthylique par l'oxyde d'argent pourrait être la base monoatomique :



Il est permis de croire cependant que cette combinaison se détruit au moment de sa formation et que ces cristaux contiennent une molé-

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

culé d'hydrogène en moins, et ont par conséquent pour formule

$$C^3H^{17}AzO^2.$$

Ce corps serait celui qui s'unit à l'iodure dans la combinaison décrite plus haut.

S'il en est ainsi, ce corps serait le glyocolle triéthylique

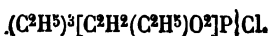


car on sait que le glyocolle normal manifeste une tendance à former des composés semblables à l'iodure décrit plus haut et que l'une des combinaisons avec l'acide chlorhydrique est représentée par la formule :



Le composé triéthylique n'est pas attaqué par la potasse et l'acide nitrique à l'ébullition, non plus que par l'acide nitreux. Soumis à l'action de la chaleur, le composé triéthylique fournit du charbon et un liquide très-alcalin qui n'est pas la triéthylamine.

1° *Action de l'éther chloracétique sur la triéthylphosphine.* Les réactions se passent exactement comme avec la triéthylamine. Le chlorure obtenu fournit un beau sel platinique

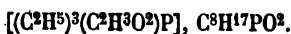


Traité par l'hydrogène sulfuré, il fournit un chlorure qui, soumis à l'action de l'oxyde d'argent, éprouve le changement observé dans la série azotique et donne le composé



qu'on peut considérer comme un glyocolle triéthylique phosphoré.

On obtient un iodure semblable à celui qui a été décrit plus haut et dont la formule est :



2° *Action du cyanate d'éthyle sur la diéthylamine et sur la triéthylamine.* Verse-t-on du cyanate d'éthyle goutte à goutte dans la diéthylamine pure, on observe un dégagement de chaleur considérable. Par le refroidissement, on obtient des cristaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 63° et distillant sans décomposition à 223°.

Leur formule est :



On n'a pas pu combiner cette urée avec les acides, avec le chlorure de platine ou le chlorure d'or.

Par l'action des alcalis elle se décompose en diéthylamine, éthylamine et acide carbonique.

La vapeur d'acide cyanique n'est absorbée qu'avec lenteur par la triéthylamine. La solution dépose, après-quelque temps, des cristaux d'acide cyanurique. La triéthylamine ne se combine pas davantage avec le cyanate d'éthyle. Les cristaux déposés du mélange sont du cyanurate d'éthyle.

En présence de la triéthylamine, le cyanate d'éthyle subit lentement la transformation, qui s'opère de suite par la triéthylphosphine.

Il semble donc que la faculté de fixer les éléments de l'acide cyanique et de ses éthers soit limitée aux bases primaires et secondaires. La pyridine monamine tertiaire est aussi sans action sur le cyanate d'éthyle.

Les diamines se comportent de la même façon ; en effet, la transformation en urée des diamines primaires et secondaires a été démontrée par les expériences de M. Volhard, et la diamine éthylène tétréthylrique n'est pas attaquée par le cyanate d'éthyle.

Note sur les urées composées, par M. Ad. WURTZ.

Quatorze ans se sont écoulés depuis que j'ai signalé l'existence de l'éthylurée et de la méthylurée, que j'avais nommées d'abord urée métacétique et urée acétique (*Comptes rendus*, t. xxvii, p. 241). C'est en étudiant la décomposition de ces urées par la potasse que j'ai découvert les ammoniacales composées. En 1851 j'ai repris l'étude des urées composées, et j'ai fait voir que le procédé qui m'avait fourni l'éthylurée et la méthylurée était applicable à la préparation d'un très-grand nombre de composés analogues.

Je m'étais proposé de rédiger un Mémoire étendu sur ce sujet, mais, depuis ce temps, d'autres travaux ont sans cesse occupé mon attention et m'ont empêché d'accomplir mon dessein.

Aujourd'hui les recherches de M. Hofmann m'engagent sinon à reprendre le cours interrompu de ces études, du moins à publier les résultats que j'ai obtenus il y a onze ans. En attendant que mon Mémoire puisse être inséré dans les *Annales*, j'indiquerai ici le résumé de mes observations.

Je dois d'abord rectifier deux points que j'ai indiqués dans ma *Note* de 1851 et qui n'ont pas échappé à la rare sagacité de M. Hofmann. On verra d'ailleurs, par les détails que je vais donner, que cette rectification est faite depuis bien des années.

J'avais dit que la diéthylamine et la triéthylamine réagissaient énergiquement sur l'éther cyanique. Le fait est vrai pour la diéthylamine; il ne l'est pas pour la triéthylamine.

Je suppose que j'avais employé dans mes expériences de la triéthylamine renfermant de l'eau et que cette eau aura réagi sur l'éther cyanique de manière à former de la diéthylurée que j'avais confondue avec la tétréthylurée avant d'en avoir fait l'analyse. Cette analyse a été faite le 10 mars 1851 et a donné C = 52,3; H = 10,7. La formule $C^9H^{20}Az^2O$ (tétréthylurée) exige C = 62,7; H = 11,6. La formule $C^5H^{12}Az^2O$ (diéthylurée) exige C = 51,7; H = 10,3.

J'ai dit en second lieu qu'en traitant l'éther cyanique par la nicotine, on obtenait une urée composée. J'ai reconnu bientôt après que la nicotine parfaitement pure et sèche ne donne rien de semblable, et j'ai supposé que les beaux cristaux que j'avais obtenus dans une première expérience étaient de la diéthylurée formée, comme dans le cas précédent, par l'action de l'eau que renfermait la nicotine; mais je ne puis rien affirmer à ce sujet, car je ne trouve pas d'analyse de ce produit dans mes registres.

Voici maintenant l'énoncé sommaire de mes résultats :

Méthylurée $C \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az^2O$. — Obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther méthylcyanique.

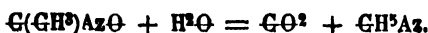
C = 32,45; H = 8,1; Az = 36,5. Théorie : C = 32,43; H = 8,1; Az = 37,8. Beaux prismes très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse est précipitée par l'acide nitrique et par l'acide oxalique.

Nitrate de méthylurée $C^2H^6Az^2O, AzHO^3$. — Magnifiques prismes rhomboïdaux. C = 17,4; H = 5,1. Théorie : C = 17,5; H = 5,1.

Oxalate de méthylurée. — Précipité grenu et cristallin ayant donné à l'analyse des quantités variables d'acide oxalique (28,0 — 30,0 — 33,0 %).

Diméthylurée $C \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2O$. — Obtenue 1° par la méthylamine et l'éther méthylcyanique. Point d'ébullition, 268°-270° (corrigé); point de fusion, 102°,5.

2° Par l'action de l'eau froide sur l'éther méthylcyanique. Il se dégage de l'acide carbonique. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur aqueuse il se dégage une ammoniaque composée qui n'a pas été analysée et qui est probablement de la méthylamine



Cristaux fusibles à 99°,5. Point d'ébullition entre 273°- 2° (corrigé) à la fin le thermomètre est monté à 288° (1).

L'analyse a donné C = 39,9; H = 9,4. La formule exige C = 40,9; H = 9,1 (2).

Nitrate de diméthylurée. — Cristaux déliquescents. C = 24,0; H = 6,12. La formule $C\left\{\begin{matrix} (C^2H^3)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2O, AzHO^3$ exige C = 23,8; H = 5,9.

Éthylurée $C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\}Az^2O$. — Obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther cyanique.

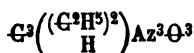
L'analyse a donné C = 40,4 — 40,6 — 40,6 — 40,7
 H = 9,1 — 9,0 — 9,0 — 9,1
 Az = 31,11

Théorie : C = 40,93; H = 9,09; Az = 31,8.

Prismes rhomboïdaux obliques portant une troncature sur les arêtes des angles obtus.

Point de fusion, 92°.

Soumise à la distillation sèche, elle dégage de l'ammoniaque et une petite quantité d'éthylamine, et l'on obtient comme résidu un mélange d'éthers cyanuriques; le produit principal de la réaction n'est pas l'éther $C^3(C^2H^5)^3Az^3O^3$, mais un éther



soluble dans l'eau, à laquelle il donne une réaction légèrement acide, cristallisable en beaux rhomboédres.

L'analyse a donné C = 45,0 — 45,36 — 45,69; H = 6,0 — 6,5 — 6,2.

La formule $C^7H^{11}Az^3O^3$ exige C = 45,4; H = 6,4.

MM. Habich et Limpricht ont obtenu depuis le même corps. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cv, p. 395.)

Nitrate d'éthylurée. — Beaucoup plus soluble que le nitrate de méthylurée, il ne se précipite pas lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à une solution concentrée d'éthylurée. Il cristallise par l'évaporation de la solution dans le vide. Cristaux acides déliquescents. C = 24,3; H = 6,3. La formule $C^3H^8Az^2O, AzHO^3$ exige C = 23,8; H = 5,9.

(1) Malgré de petites divergences dans les points de fusion des deux produits obtenus dans les réactions, j'ai lieu de croire que ces produits sont identiques. Une seule fois j'ai obtenu par l'action de l'eau sur l'éther méthylcyanique des cristaux qui n'offraient pas l'apparence des cristaux formés par l'action de la méthylamine sur l'éther méthylcyanique. Les premiers m'ont paru moins solubles et moins déliquescents.

A. W.

(2) Cette analyse est peu correcte; ce sont des incorrections de ce genre que je voulais faire disparaître qui m'ont empêché de publier ce travail plus tôt.

A. W.

Oxalate d'éthylurée. — Je trouve dans mes registres une analyse d'oxalate d'éthylurée qui a donné C = 36,7; H = 7,8. La formule



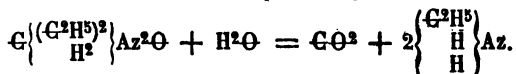
exige C = 36,0; H = 7,8.

Diéthylurée $C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2O$. — Obtenue 1^o par l'action de l'éthylamine sur l'éther cyanique. C = 51,68; H = 10,48. Point de fusion, 112°,5; point d'ébullition, 263° (corrigé).

2^o Par l'action de l'eau sur l'éther cyanique. C = 51,49 — 51,32; H = 10,4 — 10,5; Az = 23,6. La formule exige C = 51,72; H = 10,34; Az = 24,1. Supposant que les produits de ces deux réactions étaient isomériques et non identiques, je me suis efforcé de découvrir une différence dans leurs propriétés, mais je n'ai pas réussi jusqu'ici à constater de différence. Point de fusion, 109° (dans une autre expérience, 112°,5); point d'ébullition, 263° (corrigé).

Cristaux prismatiques incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool; la solution alcoolique dépose des aiguilles soyeuses et flexibles non déliquescentes.

J'avais pensé que la diéthylurée obtenue par l'action de l'eau sur l'éther cyanique dégagerait peut-être par l'action de la potasse caustique un mélange d'ammoniaque et de diéthylamine, tandis que la diéthylurée formée par l'action de l'éthylamine sur l'éther cyanique donnerait dans les mêmes circonstances de l'éthylamine. Cette prévision ne s'est pas réalisée : la diéthylurée obtenue dans la première ou dans la seconde réaction a laissé de l'éthylamine pure



Il se forme aussi de l'éthylamine par l'action de l'acide nitreux sur la diéthylurée. Celle-ci ayant été dissoute dans l'acide nitrique, on a fait passer à travers la solution un courant de bioxyde d'azote. Il s'est dégagé un mélange d'azote et d'acide carbonique. La réaction étant terminée, on a obtenu un liquide acide sur lequel nageaient quelques petites gouttelettes huileuses, et qui renfermait de l'éthylamine.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de diéthylurée, on obtient une huile dense et visqueuse qui se précipite au fond du liquide. Ce corps, partiellement soluble dans l'eau, est doué d'une saveur brûlante et d'une odeur particulière.

Nitrate de diéthylurée. Prismes rhomboïdaux très-aplatis, extrêmement déliquescents. C = 34,5; H = 7,5.

La formule $C^5H^{12}Az^2O, AzH^3$ exige $C = 33,5$; $H = 7,2$.

Méthyléthylurée $G \left\{ \begin{array}{l} C^6H^3 \\ C^2H^5 \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2O$. Obtenue par l'action de la méthyl-

amine sur l'éther cyanique: Point de fusion, 52° - 53° (portion ayant distillé entre 264° - 268°); point d'ébullition, 266° - 268° . Ce corps n'a pas donné à l'analyse des résultats corrects.

Phényléthylurée $G \left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 \\ C^2H^5 \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2O$. Obtenue par l'action de l'aniline sur

l'éther cyanique. Petites aiguilles purifiées par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible, inaltérables à l'air. Point de fusion, 99° . $C = 65,67$ — $66,2$; $H = 7,5$ — $7,6$. La formule exige $C = 65,85$; $H = 7,31$.

Triéthylurée $G \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^5)^3 \\ H \end{array} \right\} Az^2O$. Obtenue par l'action de la diéthylamine sur l'éther cyanique. $C = 58,04$ — $58,32$ — $57,6$; $H = 11,2$ — $11,1$ — $11,06$. La formule exige $C = 58,3$; $H = 11,11$.

Point d'ébullition vers 235° ; cristaux mous.

La potasse en dégage un mélange d'éthylamine et de diéthylamine. On a saturé par l'acide chlorhydrique le mélange de ces alcaloïdes, et après avoir ajouté du chlorure de platine, on a évaporé; il s'est déposé d'abord du chlorure double de platine et d'éthylammonium (l'analyse a donné $39,2\%$ de platine), puis des cristaux octaédriques plus rouges et renfermant $34,4\%$ de platine.

Amylurée $G \left\{ \begin{array}{l} C^5H^{11} \\ H^3 \end{array} \right\} Az^2O$. Obtenue en petite quantité par l'action de l'ammoniaque sur le cyanate d'amyle. Cristaux lamelleux renfermant: $C = 55,25$; $H = 11,04$.

La formule exige $C = 55,38$; $H = 10,76$.

Cette urée peut se combiner avec l'acide nitrique.

La conicine réagit sur l'éther cyanique. Le produit de la réaction convenablement purifié, constitue des aiguilles brillantes et légères qui ont donné à l'analyse: $C = 60,6$ — $60,4$ — $60,6$; $H = 10,3$ — $10,4$; $Az = 16,3$.

Ces nombres ne s'accordent point avec la formule $G \left\{ \begin{array}{l} C^8H^{15} \\ C^2H^5 \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2O$, qui exige $C = 67,3$; $H = 10,2$. Ils conduisent plutôt à la formule $C^6H^{18}Az^2O = G \left\{ \begin{array}{l} C^8H^{15} \\ H^3 \end{array} \right\} Az^2O$, qui exige $C = 60,3$; $H = 10,6$; $Az = 16,4$.

Ayant conçu quelques doutes sur la pureté de la conicine employée, j'ai préparé cette base avec soin, je l'ai distillée, et je n'ai mis en con-

tact avec l'éther cyanique que la portion qui avait passé à une température convenable. Le mélange a été introduit dans un tube scellé, où il est resté introduit pendant onze ans. D'abord il ne s'est rien produit ; mais peu à peu la liqueur s'est remplie de beaux cristaux, que j'ai séparés récemment d'une certaine quantité d'une eau-mère visqueuse et colorée en brun. Je ferai prochainement l'analyse de ces cristaux.

Sur la créatinine, par M. NEUBAUER (1).

Dans un mémoire précédent (2) l'auteur a décrit l'iodure d'éthylcréatinine et l'éthylcréatinine. Cette dernière base a été obtenue en traitant l'iodure par l'oxyde d'argent ; on ne l'obtient cristallisée qu'à la condition de ne pas employer un excès d'oxyde. L'éthylcréatinine cristallisée constitue un oxyde hydraté de la formule $C^{12}H^{12}Az^3O^3,HO + Aq$. Le chlorure double d'éthylcréatinine et de platine a pour formule $C^{12}H^{12}Az^3O^2Cl + PtCl^2$. L'éthylcréatinine perd son eau de cristallisation à 100° , mais subit déjà à cette température un commencement de décomposition.

M. Neubauer s'est assuré que l'éthylcréatinine ne contient plus d'atome d'hydrogène substituable, et qu'en traitant cette base par l'iodure d'éthyle, il se forme de l'iodure d'éthylcréatinine et de l'alcool ; il en conclut que la créatinine est un alcali tertiaire et l'éthylcréatinine une base ammoniée.

Lorsqu'on sursature par l'acide chlorhydrique une solution aqueuse d'hydrate d'oxyde d'éthylcréatinine, et qu'on évapore au bain-marie, il reste un liquide sirupeux qui se concrète bientôt en une masse cristalline ; c'est le chlorure d'éthylcréatinine, correspondant à l'iodure précédemment décrit. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient très-facilement à l'état cristallisé lorsqu'on ajoute de petites quantités d'éther à la solution du corps dans l'alcool absolu.

Par l'action de l'iodure d'éthyle sur la créatinine on obtient, outre l'iodure d'éthylcréatinine, de l'iodhydrate de créatinine $C^8H^7Az^3O^2, IH$, qui forme de gros cristaux incolores ou faiblement colorés en jaune et très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions alcooliques de créatinine et de chlorure de zinc anhydre, il se forme un précipité qui, séché à 100° ,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 257. [Nouv. sér., t. XLIV.] Décembre 1861.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 25.

possède une composition répondant à la formule $C^8H^7Az^3O^2, ZnCl$. Ce composé a été décrit par M. Heintz. M. Loebe lui avait attribué la formule



mais l'auteur n'a pas obtenu un corps offrant cette composition. En employant la méthode de M. Loebe, qui consiste à dissoudre le sel de zinc dans l'acide chlorhydrique, il se forme une première cristallisation du composé $C^8H^7Az^3O^2, ZnCl$; la dissolution chlorhydrique, traitée par l'acétate de soude, abandonne des cristaux d'un autre sel de zinc ayant pour composition $C^8H^7Az^3O^2, ClH + ZnCl$. Ainsi la créatinine pure, comme le chlorhydrate de cette base, se combine au chlorure de zinc.

Réactions servant à reconnaître différents alcaloïdes,
par M. H. EHRDMANN (1).

L'auteur a étudié l'action de différents réactifs sur les alcaloïdes suivants : morphine, narcotine, strychnine, brucine et vératrine. Il est arrivé à une méthode relativement simple qui permet de déterminer, au moyen de trois essais successifs, appliqués à la même quantité de matière (quelques milligrammes), la nature de l'alcaloïde soumis à l'essai. Cette analyse qualitative repose sur des phénomènes de coloration déjà connus en partie, mais dont l'auteur a déterminé exactement les conditions de formation. Le produit à essayer est traité d'abord par l'acide sulfurique concentré contenant de petites quantités d'acide azotique. Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure

La morphine devient d'un rouge violacé.

La narcotine devient rouge pelure d'oignon.

La strychnine reste inaltérée.

La brucine prend une teinte rouge passagère qui vire au jaune.

La vératrine — jaune d'abord, puis rouge brique, laquelle, après l'addition de deux ou trois gouttes d'eau, passe au rouge de sang, puis au rouge cerise.

Dans la seconde série de réactions, on traite la substance à analyser par l'acide sulfurique concentré, et on ajoute de petits morceaux gros comme une lentille de peroxyde de manganèse.

Au bout d'une heure

La morphine donne une solution d'un brun d'acajou.

La narcotine — orangée, puis rouge de sang.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 188. [Nouv. sér., t. XLIV.]
Novembre 1861.

La strychnine donne une solution pourpre, puis rouge pelure d'ognon.

La brucine — rouge, qui passe immédiatement au jaune.

La vératrine — rouge cerise sale.

Enfin, dans une troisième série d'essais, les solutions obtenues dans la seconde série sont mélangées à 4 fois leur volume d'eau, en évitant tout échauffement, et exactement neutralisées par l'ammoniaque.

La solution de morphine prend une teinte jaune sale.

— de narcotine reste rouge.

— de strychnine se colore en pourpre violet.

— de brucine reste colorée en jaune d'or.

— de vératrine présente une coloration brun faible qu'une plus grande quantité d'ammoniaque fait passer au jaune.

Par l'examen des différentes colorations ainsi obtenues, on arrive facilement à reconnaître l'alcaloïde soumis à l'essai.

L'acide sulfurique chargé de petites quantités d'acide azotique est un réactif très-sensible de la morphine. Lors même que l'acide sulfurique employé ne contient que des traces d'acide azotique, la coloration rouge-violacé se manifeste.

Sur le sulfate de quinine neutre, par M. J. JOBST et O. HESSE (1).

On admet généralement que le sulfate neutre de quinine renferme 14 équivalents d'eau et que sa composition est représentée par la formule :



D'après les analyses de MM. Jobst et Hesse, ce sulfate renfermerait 15 équivalents d'eau au lieu de 14. Il s'effleurit dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique et perd une partie de son eau. Le sel ainsi effleuré renferme



Ce dernier sel se dépose aussi en belles aiguilles blanches lorsqu'on laisse refroidir une solution de 1 partie de sulfate de quinine neutre dans 40 parties d'alcool d'une densité de 0,852. D'après les auteurs, 1 partie de sulfate de quinine neutre exige pour se dissoudre 793 parties d'eau à 6° et 788 parties d'eau à 9°, 5. 100 à 115 parties d'alcool d'une densité de 0,852 dissolvent 1 partie de ce sulfate.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CLIX, p. 361. [Nouv. sér., T. XLHL] Septembre 1861.

Sur l'action de la chaleur et de l'alcool sur la levûre,
par M. J. C. LEUCHE (1).

L'auteur conclut de ses expériences que la levûre ne perd pas le pouvoir de produire la fermentation par une ébullition même assez prolongée avec de l'eau (un quart d'heure). Il ne nous paraît pas s'être mis suffisamment à l'abri des poussières provenant de l'atmosphère, et avoir distingué l'action opérée par ces dernières de celle de la levûre sur laquelle il expérimentait. En effet, il a obtenu les fermentations avec des copeaux de bois, et il tire de ce fait la conséquence que c'est la cellulose des globules de levûre, et non leur contenu, qui provoque la fermentation.

La levûre traitée par l'alcool à 90 centièmes ne perd pas non plus son pouvoir. Un liquide sucré, additionné de quantités d'alcool s'élevant jusqu'à 20 $\frac{c}{o}$, a fermenté avec plus de vivacité que le même liquide sans addition d'alcool.

Sur quelques matières ulmiques, par M. E. HARDY (2).

L'auteur a fait réagir le sodium sur le chloroforme mélangé soit d'alcool vinique, soit d'alcool méthylique, amylique ou d'acétone.

Les gaz qui se dégagent sont un mélange d'hydrogène, de gaz des marais et d'oxyde de carbone. L'esprit de bois fournit seulement de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

Les matières fixes sont formées de chlorure de sodium et de substances organiques brunes et incristallisables, ressemblant, ainsi que leurs différents dérivés, aux matières ulmiques. L'auteur donne les formules de ces corps, appartenant à des séries qu'il nomme *éthulmique*, *méthulmique*, *amylulmique*, etc.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 17A, 1861. N° 10.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 470.

CHIMIE ANIMALE.

Recherches sur la composition du suc gastrique,
par M. W. MARCET (1).

Le suc gastrique qui a servi aux recherches de l'auteur a été fourni par deux chiens sur lesquels on avait pratiqué des fistules gastriques. Il a été recueilli après avoir laissé jeûner les chiens pendant un ou deux jours et les avoir nourris ensuite avec des os tendres ou des cartilages de la trachée-artère de bœufs ou de moutons, finement hachés.

Le suc gastrique dévie à gauche le plan de polarisation. Cette déviation est produite par la présence d'un corps qui possède les propriétés chimiques de la *peptone* de M. Lehmann et qui prend naissance par l'action du suc gastrique sur les corps albuminoïdes.

Le suc gastrique pur recueilli après avoir laissé jeûner les chiens pendant deux jours, puis lavé leur estomac avec de l'eau et après avoir ensuite excité la sécrétion du suc gastrique par l'introduction dans l'œsophage de quelques cailloux siliceux, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

La solution de 0^{gr},024 du corps en question dans 25 centimètres cubes d'eau dévie le plan de polarisation d'un degré du saccharimètre de Soleil. Le suc gastrique des chiens nourris avec des cartilages exerce une action 20 à 40 fois plus grande.

Le résidu sec d'un suc gastrique qui déviait le plan de polarisation de 31° (Soleil) renfermait 66 % de peptone.

D'après ces expériences, l'auteur pense avoir toute raison d'admettre que la peptone est le seul corps renfermé dans le suc gastrique qui agisse sur la lumière polarisée. On peut donc la doser à l'aide du saccharimètre.

Il n'a pas encore fait les expériences nécessaires pour résoudre la question de savoir si toutes les peptones jouissent de la même propriété optique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 250. [Nouv. sér., T. XLIV.] Novembre 1861.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Déterminations de densités de vapeurs à basses températures,
par MM. L. PLAYFAIR et J. A. WANKLYN (1).

On sait, par les expériences de M. Regnault, que la vapeur d'eau contenue, à la température ordinaire, dans l'atmosphère, a la même densité que lorsqu'elle est portée à 100° centigr., c'est-à-dire qu'elle conserve sa densité normale, même au-dessous de 100° centigr., lorsqu'elle se trouve mélangée à un gaz. Les auteurs ont répété les expériences de M. Regnault avec les vapeurs d'alcool et d'éther mélangées à du gaz hydrogène. La densité de vapeur de chacun de ces corps mêlés à l'hydrogène est normale à une température bien inférieure à leur point d'ébullition (20° — 30°). Les auteurs concluent à une loi générale qui permettra de déterminer les densités de vapeurs des corps qui ne peuvent être portés à l'ébullition sans se décomposer.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la préparation du silicium, par M. ROBBINS (2).

On doit à M. H. Sainte-Claire Deville le procédé de préparation du silicium, cristallisé dans le système régulier, qui consiste à chauffer de l'aluminium dans un courant soit de chlorure, soit de fluorure de silicium (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIX, p. 72). MM. H. Deville et Caron ont employé depuis un autre procédé qui consiste à projeter dans un creuset, chauffé au rouge, un mélange formé de 300 parties de fluorure double de silicium et de potassium, 400 parties de zinc en grenaille, et 80 parties de sodium en petits morceaux. Il se produit une réaction vive; on la conduit aussi rapidement que possible, puis lorsque la masse est liquéfiée, on la retire du feu; après refroidissement on trouve un culot de zinc traversé par des aiguilles de silicium cristallisé. On sépare aisément celui-ci, d'abord en faisant fondre le zinc à la température la plus basse possible, puis en traitant le résidu par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout le zinc sans attaquer le silicium.

(1) *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, t. IV, p. 395, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 101. [Nouv. sér., t. XLV.] Janvier 1862.

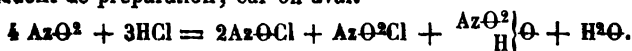
(2) *Chemical News*. Février 1862, n° 116, p. 102.

Le procédé de M. Robbins est sensiblement identique avec celui que MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron avaient décrit en 1857 (*Comptes rendus*, t. XLV, p. 163); le voici en peu de mots : on remplit un creuset de fluorure double jusqu'aux deux tiers de sa hauteur ; au milieu de la masse, et en appuyant celle-ci contre les parois, on pratique une cavité comme s'il s'agissait de brasquer le creuset. Dans cette cavité, on place du zinc en poudre ; par-dessus on dispose le sodium ; on recouvre celui-ci de zinc également en poudre, puis sur le tout on ajoute encore du fluorure double de potassium et de silicium. On chauffe, la réaction se produit avec énergie, mais si la masse est bien couverte, il n'y a aucune perte par projection. Le culot de zinc silicifère est traité après refroidissement de la même manière que ci-dessus.

Recherches sur l'acide hypoazotique, par M. Richard MÜLLER (1).

Dans son mémoire sur les composés oxygénés de l'azote, M. Weltzien (2) a admis l'existence d'un oxyde d'azote diatomique. Pour vérifier ce point de vue, M. Müller a cherché à obtenir le composé $Az\Theta Cl^2$ par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide hypoazotique solide. Les cristaux d'acide hypoazotique employés fondaient entre $-11^{\circ},5$ et -12° . L'auteur a fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur ces cristaux refroidis à -22° . Le produit liquide obtenu commence à bouillir à -10° . Il se dégage un peu de chlore, puis la distillation fractionnée sépare deux produits ; l'un bouillant à -5° et l'autre à $+5^{\circ}$. Le premier est l'acide chlorazoteux de Gay-Lussac $Az\Theta Cl$, et le second a pour composition $Az\Theta^2 Cl$ (3). Sa densité est de 1,32 à $+14^{\circ}$; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,636. La densité calculée pour la formule $Az\Theta^2 Cl = 2$ vol. est = 2,8. L'eau décompose ce corps en acides azotique et chlorhydrique.

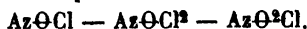
L'acide chlorazoteux de Gay-Lussac peut aussi être obtenu en traitant l'acide hypoazotique par le pentachlorure de phosphore. On évite ainsi l'inconvénient qu'entraîne la production de l'eau dans le mode précédent de préparation ; car on avait



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 1. [Nouv. sér., t. XLV.] Avril 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 4, 1861.

(3) Il correspondrait donc à l'acide azotique anhydre, et pourrait être appelé acide chlorazotique ou chlorure d'azotyle, en considérant $Az\Theta^2$ comme un radical. Il existerait donc les corps



Les deux premiers ont été décrits par Gay-Lussac, le troisième est nouveau.
F. L.

Cette réaction de PCl^5 sur $\text{Az}\Theta^2$ est représentée par l'équation :



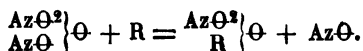
La réaction a lieu à la température de $+ 24^\circ$, c'est-à-dire avec la vapeur d'acide hypoazotique (1).

On condense le produit dans un tube en U contenant des fragments de PCl^5 , et entouré d'un mélange réfrigérant.

Dans ce cas il ne se forme qu'un seul des deux chlorures. L'auteur pense que cette différence peut être attribuée à ce que l'acide hypoazotique est employé dans le premier cas à l'état solide, et dans le second à l'état de vapeur. La densité de vapeur de l'acide hypoazotique à la température de $+ 70^\circ$ est de 1,95, tandis qu'à $+ 28^\circ$ elle est de 2,70. Ces nombres résultent de diverses déterminations faites par l'auteur. Le premier nombre est rapproché de celui que donne la formule $\text{Az}\Theta^2$ (calculé = 1,59), tandis que le second se rapproche de celui donné par la formule $\text{Az}^2\Theta^4$ (calculé = 3,17).

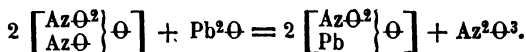
Tels qu'ils sont, ces nombres ne rendent point invraisemblable d'admettre pour l'acide hypoazotique liquide la formule $\frac{\text{Az}\Theta^2}{\text{Az}\Theta}\Theta$, qui rend mieux compte d'ailleurs d'une série de réactions de cet acide et s'accorde aussi avec les vues de Berzélius, qui considérait l'acide hypoazotique comme un acide azoteux-azotique. L'amylène binitré, récemment découvert par M. Guthrie, offre en chimie organique la preuve que 2 molécules de $\text{Az}\Theta^2$ peuvent s'unir directement à un radical diatomique. Les faits suivants, toujours d'après M. Müller, viennent encore à l'appui de cette manière de voir.

L'acide hypoazotique liquide, au contact des métaux, donne un azotate et du deutoxyde d'azote d'après l'équation :



On a opéré avec le potassium, le sodium, le plomb et le mercure. Il ne s'est pas fait trace d'azotites.

Avec les oxydes métalliques il se forme de même un azotate, et il se dégage de l'acide azoteux :



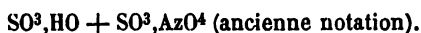
(1) Nous rappellerons à cette occasion que M. Alf. Nacquet, en faisant réagir à froid le pentachlorure de phosphore sur l'azotate de potasse sec (dans l'espoir d'obtenir par là le chlorure d'azotyle $\text{Az}\Theta^2\text{Cl}$, et par suite l'anhydride azotique de M. H. Deville, conformément à la théorie de formation des anhydrides organiques de Gerhardt), a constaté dans cette réaction la production de l'acide chlorazoteux de Gay-Lussac $\text{Az}\Theta\text{Cl}$. (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 9 mars 1860, p. 158.)

L'acide hypoazotique ne décompose pas les carbonates à la température ordinaire.

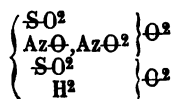
La formule AzO^2, AzO, O représenterait donc l'acide hypoazotique, d'après les réactions précédentes, lorsque cet acide est liquide ou cristallisé, tandis que la formule AzO^2 représenterait la molécule de cet acide à l'état gazeux (1).

En terminant, l'auteur rapporte les analyses qu'il a faites des cristaux obtenus par la réaction de l'acide hypoazotique liquide sur l'acide sulfurique concentré. Les cristaux ont été lavés à l'acide hypoazotique liquide, puis séchés dans le vide.

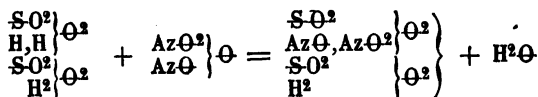
L'analyse conduit à la formule :



Dans la nouvelle notation typique on peut écrire la formule



d'après la réaction



Sur l'équivalent du lithium, par M. DIEHL (2).

Les recherches de l'auteur ont été faites au laboratoire de M. Bunsen. Le carbonate de lithine employé contenait de la chaux, du chlore, du sodium et très-peu de magnésie. Le carbonate a été dissous dans l'acide chlorhydrique, la chaux précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, la magnésie par l'eau de baryte, et la baryte par l'acide sulfurique.

Pour séparer la lithine de la soude, la dissolution a été précipitée par le carbonate d'ammoniaque, le précipité exprimé, puis redissous. Cette opération a été répétée 30 fois, jusqu'à ce que le spectre n'indiquât plus la raie du sodium. Le précipité contenait encore des traces

(1) Cette conclusion est celle qui résulte des expériences consignées dans une deuxième note de MM. Playfair et Wanklyn dont nous rendrons compte dans le prochain numéro. Les auteurs ont étendu leur méthode de détermination des densités de vapeurs à basses températures à l'acide hypoazotique et à d'autres substances. F. L.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxi, p. 93. [Nouv. série, t. xlv.] Janvier 1862.

d'acide chlorhydrique qui n'ont pas pu être enlevées par les lavages. Le carbonate a été transformé en sulfate, puis le sulfate décomposé par l'eau de baryte. Le carbonate de lithine a pu être obtenu ainsi à l'état de pureté parfaite.

Le chlorure de lithium ne convient pas à la détermination de l'équivalent parce qu'il attire l'humidité de l'air et qu'il se décompose partiellement par la calcination. L'auteur s'est servi du sulfate.

Il est difficile de débarrasser le sulfate de baryte obtenu, de la lithine qu'il retient, ce dont l'auteur s'est assuré au moyen de l'analyse spectrale. La pesée du sulfate de baryte lavé par un volume d'eau égal à 100,000 fois le volume de la dissolution primitive, a assigné au lithium l'équivalent 6,571; mais le spectre y décelait encore la présence de la lithine. Le sulfate de baryte a été alors lavé à l'acide chlorhydrique concentré; l'équivalent du lithium est devenu alors 6,953. Cependant le sel barytique donnait encore la raie rouge de la lithine; l'auteur a eu alors recours au dosage de l'acide carbonique dans le carbonate de lithine, qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté. Les nombres obtenus ainsi sont les suivants :

7,023; 7,034; 7,012; 7,036. Moyenne = 7,026 (1).

Préparation des iodures alcalins, par M. LIEBIG (2).

Ce procédé de préparation consiste dans la décomposition de l'iodure de phosphore par l'eau, et la saturation par les carbonates alcalins du liquide ainsi obtenu. On sature ce mélange d'acides phosphorique et iodhydrique par un lait de chaux. Il se précipite du phosphate de chaux, et il reste en dissolution de l'iodure de calcium pur. En décomposant cet iodure par le carbonate de potasse, de soude ou de lithium, ou même par un sulfate de ces bases, on obtient les iodures correspondants.

Pour préparer la liqueur acide, M. Liebig se sert du phosphore amorphe en poudre, qu'il broie avec l'iode sous une couche d'eau chaude. Les deux produits disparaissent presque complètement en formant les deux acides dissous dans l'eau, qu'il suffit de saturer après avoir séparé le liquide de l'excès de phosphore par décantation.

(1) Les nombres obtenus par M. Diehl pour l'équivalent du lithium s'accordent avec ceux qui résultent des expériences de M. Dumas et des recherches récentes de M. L. Troost. (Voir la note de M. Troost dans ce volume du *Répertoire*, p. 130, et *Comptes rendus*, t. LIV, p. 366.) En admettant le nombre rond 7 pour l'équivalent du lithium, on est d'accord avec l'expérience, ou du moins l'écart est de l'ordre des erreurs possibles d'observation. F. L.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 222. [Nouv. sér., t. XLV.] Février 1862.

Sur le perchlorate de rubidium, par M. H. LOUGUININE (1).

Le perchlorate de rubidium, préparé en traitant le carbonate de rubidium par l'acide perchlorique, constitue une poudre cristalline (2) peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau chaude. Les cristaux sont anhydres (RbO, ClO_7) et inaltérables à l'air. 100 parties de perchlorate de rubidium se dissolvent dans 9210 parties d'eau à $+ 21^{\circ},3$, tandis que 100 parties de perchlorate de potasse n'exigeraient que 5792 d'eau à la même température. Ce perchlorate de rubidium est fusible et se décompose par la chaleur en chlorure de rubidium et oxygène.

Sur les combinaisons du protoxyde d'étain avec l'acide stannique et l'acide antimomique, par M. H. SCHIFF (3).

Lorsqu'on met en contact une solution de protochlorure d'étain avec de l'acide stannique hydraté préparé par l'oxydation du métal à l'aide de l'acide azotique (4), on voit l'acide stannique jaunir et se transformer en un corps dont la composition peut être exprimée par la formule :



Ce corps ne peut être complètement desséché à l'air qu'à une température à laquelle il se transforme en acide stannique. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il se déshydrate simplement en prenant une couleur d'un brun cannelle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 123. [Nouv. sér., t. XLV. Janvier 1862.

(2) Ces cristaux appartiennent au système rhombique; ils paraissent isomorphes avec le perchlorate de potasse, et offrent les mêmes combinaisons de formes. Les faces des cristaux étaient trop rugueuses pour permettre la mesure exacte des angles. BUNSEN.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 47. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

(4) On sait que cet acide a été appelé *métastannique* par M. Frémy pour le distinguer de l'acide provenant de la décomposition du bichlorure d'étain, auquel il a conservé le nom d'acide stannique.

(5) M. Frémy admet que ce composé, uni à 4HO, contient un oxyde correspondant à la formule plus simple Sn^6O^{10}, SnO , qui en fait un *métastannate de protoxyde d'étain*. Cette formule ne diffère guère, en définitive, de la formule admise par M. Schiff d'après des analyses exécutées avec soin. En faisant abstraction de l'eau, nous ferons remarquer que les formules :

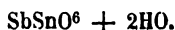


donnent respectivement pour la proportion d'étain p. % 79,88 et 80,09 (Sn = 59). L'oxyde de Fuchs $Sn^2O^3 = SnO^2, SnO$ serait à l'acide stannique ce que le composé Sn^6O^{10}, SnO est à l'acide *métastannique*. F. L.

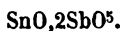
Lorsqu'au lieu d'hydrate stannique on emploie de l'acide stannique anhydre, la couleur du produit est d'abord grise, puis brun chocolat, et sa composition est différente. Il renferme, pour 20 équivalents d'acide stannique, un seul équivalent de protoxyde d'étain. Il est beaucoup moins facilement attaqué par les acides que le précédent.

L'hydrate stannique, obtenu par la décomposition du bichlorure d'étain, se comporte vis-à-vis du protochlorure d'étain comme l'acide obtenu par l'oxydation directe de l'étain métallique et fournit le même composé. Le produit obtenu renfermait toutefois un peu plus d'eau, et sa composition répondait plutôt à la formule $\text{Sn}7\text{O}^{13} + 5\text{HO}$ qu'à celle qui a été donnée plus haut.

L'hydrate d'acide antimonique, obtenu par la décomposition du pentachlorure d'antimoine par l'eau, se colore en jaune au contact du protochlorure d'étain. Lorsqu'on élève la température à 80°, la couleur du produit se fonce et passe au rouge-brique. La réaction n'est complète qu'au bout d'un jour. Le produit renferme de l'acide antimonique, de l'oxyde d'étain et de l'eau; cette dernière peut être chassée en chauffant la matière dans un courant d'acide carbonique. L'analyse de la combinaison a conduit à des rapports exprimés par la formule :



Il paraît aussi pouvoir se former un composé renfermant moitié moins d'oxyde d'étain



L'acide antimonique anhydre ne donne pas naissance à un corps rouge-brique, mais à une poudre jaune. L'analyse d'un produit obtenu en chauffant le mélange pendant 8 à 10 heures à 35 ou 40°, a donné des nombres répondant à peu près à la formule



Les sulfures d'étain et d'antimoine qui correspondent à l'acide stannique et à l'acide antimonique n'éprouvent aucune action de la part du protochlorure d'étain, pas plus que l'acide borique, la silice, l'acide arsénieux. Les composés bleus qui se produisent lorsqu'on met le protochlorure d'étain en présence des acides tungstique et molybdique ne renferment pas d'étain.

La solution aqueuse d'acide arsénique est précipitée déjà à froid par le protochlorure d'étain. Le précipité, séché à 120°, renferme $\text{AsO}^3, 2\text{SnO}^2$; quand on le chauffe, presque tout l'arsenic se volatilise à l'état d'acide arsénieux.

L'acide phosphorique est également précipité par le protochlorure

d'étain; mais la poudre blanche qui se produit ne dégage pas d'hydrogène phosphoré quand on la chauffe, et ne renferme par conséquent pas de phosphite.

Les solutions de bichlorure d'étain se prennent en gelée quand on les additionne d'acide arsénique ou d'acide phosphorique.

Sur les degrés d'oxydation supérieure du bismuth,
par M. SCHRADER (1).

M. Arppe (2) a désigné sous le nom d'hydrate de peroxyde de bismuth un corps jaune susceptible de se déshydrater par l'ébullition en donnant une poudre brune à laquelle ce chimiste a attribué la formule $3\text{BiO}^3, \text{BiO}^5$. M. Schrader a répété et complété les expériences de M. Arppe et est arrivé aux résultats suivants :

1° L'hypochlorite de potasse, à froid, n'a aucune action sur le protoxyde de bismuth.

2° En traitant le protoxyde de bismuth hydraté par un hypochlorite avec excès d'alcali, il se forme un oxyde plus oxygéné contenant plus ou moins d'oxygène, selon la quantité de potasse employée. L'auteur a opéré en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse tenant le protoxyde en suspension, et portée à l'ébullition.

3° Les produits obtenus avec la potasse étendue sont solubles dans l'acide azotique concentré; l'acide azotique étendu les transforme en une poudre brune dont la composition répond à la formule BiO^4 .

4° En employant de la potasse de 1,385 de densité, on obtient un produit rouge, jaune, brun ou noir, suivant les proportions d'alcali, produit qui contient des quantités variables d'oxygène, mais que l'acide azotique concentré et bouillant transforme en une poudre jaune contenant $\text{BiO}^4 + 2\text{Aq}$.

5° Avec de la potasse très-concentrée on obtient, quelles que soient les proportions, le même corps rouge que ci-dessus, mais, dans aucun cas, l'acide bismuthique brun anhydre, ainsi que l'avait annoncé M. Arppe. Ce produit rouge se transforme également, par l'acide azotique, en oxyde $\text{BiO}^4 + 2\text{Aq}$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 204. [Nouv. sér., t. XLV.] Février 1862.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 237.

De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures métalliques,
par M. DEHÉRAIN.

DEUXIÈME PARTIE (1).

L'auteur a continué ses recherches relatives à l'action de l'ammoniaque sur les chlorures métalliques (2).

Il a reproduit le chlorure noir peu volatil découvert par M. Weber (3), qui lui avait assigné la formule BiCl^2 ; l'auteur est conduit à doubler cette formule en l'écrivant



En effet, M. Weber avait constaté que ce chlorure se dédouble par la chaleur en BiCl^3 , déjà connu depuis longtemps, et en bismuth métallique.

M. DehéRAIN, en calcinant le chlorure noir de M. Weber au contact de l'air, a obtenu du trichlorure BiCl^3 , qui distille. Le résidu, noir à la surface, contient à l'intérieur une masse blanche cristalline, onctueuse au toucher; c'est un oxychlorure qui, d'après les analyses de l'auteur, est représenté par la formule



C'est donc le chlorure Bi^2Cl^4 , dans lequel 3 équivalents d'oxygène remplacent 3 équivalents de chlore.

Pour M. DehéRAIN, le chlorure Bi^2Cl^4 est un chlorure analogue aux oxydes singuliers de la formule MO^2 . Il ne se combine pas aux chlorures pour former des chlorosels, mais il tend à se dédoubler en fournissant le chlorure BiCl^3 , qui est apte à former des chlorosels.

En traitant le chlorure noir de M. Weber par le chlore pour le transformer en chlorure blanc, l'auteur a souvent produit un chlorure intermédiaire nouveau, d'un jaune rougeâtre, auquel l'analyse assigne la formule



Ce corps ne se combine pas aux chlorobases; sous l'influence de la chaleur il se dédouble en chlore, chlorure noir et chlorure blanc



Il paraît appartenir à la classe des chlorures salins.

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 724. Mars 1862, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*. 1862, p. 22.

(2) Voir *Comptes rendus*, T. LII, p. 734 (1861), et *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 215 (1861).

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 12 (1860).

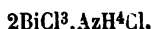
Le chlorure de bismuth blanc BiCl^3 se combine aux chlorobases ; l'auteur l'appelle *acide chlorobismutheux*, réservant le nom d'*acide chlorobismuthique* à un chlorure BiCl^5 , non découvert encore, et qui correspondrait au pentachlorure d'antimoine, ou *acide chlorantimoni-que* SbCl^5 .

L'ammoniaque sèche, en réagissant sur l'acide chlorobismutheux légèrement chauffé, peut donner naissance à trois composés :

1° Une combinaison rouge, fusible et cristallisable, assez stable. Les analyses conduisent à la formule

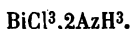


L'acide chlorhydrique, en réagissant sur le composé précédent, fournit un chlorosel en aiguilles déliquescentes qui ont pour formule

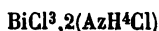


2° Une combinaison verte, qui accompagne le composé rouge, et dont il est très-difficile de la séparer.

M. Dehérain pense qu'on doit attribuer au composé vert la formule

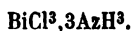


En effet, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le corps vert fournit un chlorosel très-facile à purifier, et qui n'est autre que le composé déjà obtenu par M. Jacquelin, savoir :

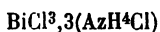


isomorphe avec le composé $\text{SbCl}^3, 2(\text{AzH}^4\text{Cl})$, ainsi que Dufrénoy l'avait constaté. On sait d'ailleurs, par les recherches récentes de M. Nicklès, que les iodo et bromosels du bismuth et de l'antimoine sont isomorphes (1).

3° Une combinaison volatile que l'on condense lorsqu'on adapte un récipient à la suite de la cornue où s'accomplit la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure ; cette combinaison, facile à purifier, peut être représentée par la formule



Traité par l'acide chlorhydrique, ce composé fournit le chlorosel



en lames rhomboïdales, déjà décrit par M. Arppe (2).

Dans ce composé, on peut remplacer le chlorure d'ammonium par le

(1) *Sur les relations d'isomorphisme du groupe de l'azote*, par J. Nicklès. Nancy, 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 290 (1859),

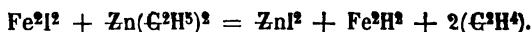
chlorure de potassium ou le chlorure de sodium, sans changer la forme cristalline.

L'auteur termine par quelques réflexions et quelques rapprochements entre les amides et les chlorures ammoniés; ces derniers fournissent par l'acide chlorhydrique des chlorosels, tandis que les amides fournissent à chaud, par l'action de l'eau, des sels ammoniacaux.

L'auteur annonce qu'il continue ses recherches, et qu'il s'occupe de l'étude des sels oxygénés ammoniés pour les comparer aux chloramides qu'il a examinées.

Sur une combinaison d'hydrogène et de fer, par MM. J. A. WANKLYN et L. CARIUS (1).

Lorsqu'on fait réagir l'iodure ferreux sur le zinc-éthyle, il se forme de l'iodure de zinc, du gaz éthylène et de l'hydrure de fer



Pour se procurer l'iodure ferreux, on chauffe rapidement au rouge de la limaille de fer dans un creuset de porcelaine et on y projette de l'iode, d'abord en petite quantité et seulement pour empêcher l'oxydation du métal, puis en plus grande quantité dès que la température a atteint le rouge. Ce n'est qu'à cette température que la combinaison s'effectue. La masse fondue au rouge vif paraît renfermer un périodure. Du moins elle présente ce phénomène singulier de dégager des vapeurs d'iode dès qu'elle se refroidit au-dessous du rouge. Après le refroidissement, il reste une masse grise lamellaire, qui est l'iodure ferreux pur.

Lorsqu'on ajoute du zinc-éthyle étendu de son volume d'éther à de l'iodure ferreux placé dans un tube, sous une couche d'éther, il se manifeste aussitôt un vif dégagement de gaz, et la température du mélange s'élève de quelques degrés. On peut modérer la réaction en plongeant le mélange dans la glace; cependant le dégagement de gaz est toujours abondant. Ce gaz renferme une proportion notable d'éthylène. (Dans trois expériences, on a trouvé 64,95, 71,23 et 89,6 % de gaz éthylène.) Ce qui reste après l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique fumant est un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et d'hydrogène.

La matière qui reste dans le tube après la réaction présente les caractères suivants, après avoir été bien lavée avec de l'éther. C'est une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 69. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

poudre noire qui ressemble au fer métallique et qui dégage de l'hydrogène pur à une douce chaleur. Cette décomposition facile explique la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux dont il a été question plus haut.

A l'abri de l'humidité, ce corps peut se conserver sans altération. Mais lorsqu'on le traite par l'eau, il se dégage immédiatement de l'hydrogène pur, et il se forme en même temps de l'oxyde ferreux.

L'acide chlorhydrique décompose l'hydrure de fer avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure ferreux. On s'est assuré que l'hydrogène qui se dégage dans cette réaction provient à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'hydrure de fer (1).

La composition exacte de l'hydrure de fer n'a pas pu être déterminée.

Sur quelques combinaisons nouvelles du protoxyde de platine,
par M. J. LANG (2).

Les sels doubles de protoxyde de platine, dont la préparation a servi de point de départ à l'auteur, ont été obtenus en chauffant le bichlorure de platine avec précaution pour le transformer en protochlorure, lavant à l'eau, dissolvant ensuite le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré à chaud, enfin en neutralisant à peu près par un carbonate alcalin ou ajoutant une solution de chlorure alcalin. Avec la soude, il se forme un sel assez soluble; mais avec la potasse et l'ammoniaque, il se sépare des sels doubles peu solubles, d'un rouge clair, qu'il est facile d'obtenir en prismes à base carrée par une nouvelle cristallisation.

(1) Parmi les caractères propres à différencier les métalloïdes des métaux, on a souvent cité l'aptitude des premiers à s'unir à l'hydrogène; l'antimoine seul était considéré comme une exception parmi les métaux, puisqu'il est capable de fournir l'hydrogène antimoné gazeux. Mais on faisait remarquer que, par l'ensemble de ses propriétés, l'antimoine forme, pour ainsi dire, la transition entre les métalloïdes et les métaux. MM. Wanklyn et Carius viennent de prouver que le fer peut s'unir à l'hydrogène. Il y a déjà un certain nombre d'années M. Wurtz a découvert un composé défini de cuivre et d'hydrogène Cu^2H (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XI, p. 251). Il convient de rappeler qu'antérieurement encore M. Melsens avait signalé la persistance avec laquelle le cuivre obtenu par la réduction de l'oxyde de cuivre au moyen de l'hydrogène, retient ce gaz. À la température communiquée à la masse par la flamme d'une lampe à alcool à double courant, le cuivre réduit contient encore de l'hydrogène et l'on obtient une proportion notable d'eau lorsque après avoir fait le vide, on dirige ensuite un courant d'oxygène sec sur ce cuivre chauffé. Ce fait est cité dans le mémoire de M. Dumas sur la synthèse de l'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. VIII, p. 205), et cette circonstance a nécessité l'une des corrections des résultats des expériences. En présence de ces faits, il faut admettre que l'affinité de l'hydrogène peut encore s'exercer à l'égard des métaux qui s'éloignent le plus des métalloïdes par l'ensemble de leurs propriétés.

F. L.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 415, 1861. No 15.

Sulfite platoso-potassique. Lorsqu'on ajoute à du bisulfite de potasse une solution étendue de protochlorure de platine et de potassium, on n'aperçoit d'abord aucun changement. Plus tard pourtant, la liqueur se décolore peu à peu, et il se produit un dégagement d'acide sulfureux, avec séparation d'une pellicule saline. En chauffant le mélange, la décoloration est instantanée, et l'on voit se déposer un sel double en petits prismes hexagonaux microscopiques solubles dans l'eau chaude et renfermant



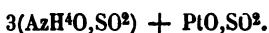
Ce sel est neutre; sa solution n'est décomposée qu'à chaud par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'acide sulfureux et production d'une coloration orangée. La potasse et le carbonate de potasse sont sans action sur lui, même à chaud. Le carbonate de soude détermine la formation d'un précipité blanc. Le carbonate d'ammoniaque et l'acide sulfhydrique n'y forment pas de précipité.

L'auteur n'a pas pu obtenir de sel renfermant seulement 1 molécule de sulfite de potasse, pas plus qu'une combinaison répondant à la formule indiquée par M. Claus



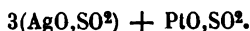
Le sel de soude $2[3(\text{NaO},\text{SO}^2) + \text{PtO},\text{SO}^2] + 3\text{HO}$ présente toutes les propriétés indiquées par MM. Litton et Schnedermann.

Sulfite platoso-ammonique. Lorsqu'on ajoute à du sulfite d'ammoniaque du protochlorure platoso-ammonique en solution assez concentrée, on voit se déposer immédiatement un sel blanc, cristallin, volumineux, qui, séparé des eaux-mères, lavé à l'eau froide et séché au-dessus de la potasse caustique, renferme



Il est assez soluble dans l'eau froide.

Sulfite platoso-argentique. Le sel double de potasse et de protoxyde de platine, additionné d'azotate d'argent, dépose un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, et contenant



Azotite platoso-potassique. Un mélange de chlorure platoso-potassique et d'azotite de potasse se décolore peu à peu à froid et rapidement à chaud, avec dépôt d'un sel double peu soluble dans les eaux-mères, et dont la composition répond à la formule

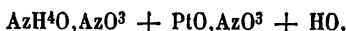


Il se présente en fines aiguilles hexagonales, inaltérables à l'air, so-

lubles dans 27 parties d'eau à 15°, plus solubles à chaud, et cristallisant sans altération par le refroidissement d'une solution saturée à chaud. L'évaporation lente d'une solution plus étendue fournit d'autres cristaux en tables rhombiques incolores, efflorescents à l'air, et renfermant 2 atomes d'eau de cristallisation. L'addition de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique colore d'abord la liqueur en vert foncé, puis la rend opaque; ce n'est qu'en chauffant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, et la liqueur, devenue jaune, contient du bichlorure de platine.

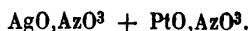
Le sel double de soude correspondant est très-soluble dans l'eau, et ne s'obtient que par évaporation dans le vide.

Le sel d'ammoniaque s'obtient par la décomposition du sel d'argent, dont il va être question, par le chlorhydrate d'ammoniaque. Quand on évapore la solution dans le vide, il se dépose des prismes jaunâtres, inaltérables à l'air, et renfermant



La dissolution soumise à l'ébullition dégage de l'azote.

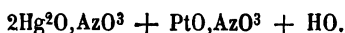
Azotite platoso-argentique. Le sel de potasse en solution saturée à chaud, additionnée d'azotate d'argent, dépose des cristaux jaunâtres, altérables à la lumière, solubles dans l'eau chaude. Leur composition est exprimée par la formule



Azotite platoso-barytique. En décomposant le sel précédent par le chlorure de barium et en évaporant la solution, on obtient des cristaux octaédriques incolores, peu solubles dans l'eau froide, et renfermant 3 atomes d'eau de cristallisation. La formule est



Azotite platoso-mercureux. L'azotate mercureux précipite l'azotite platoso-potassique, et donne un composé



Azotite acide de protoxyde de platine. L'azotite platoso-barytique précipité avec précaution par l'acide sulfurique, retient en dissolution un sel qui, évaporé dans le vide, se présente en prismes rouges indistincts, à réaction acide, solubles dans l'eau qu'ils colorent en jaune, et donnant avec l'alcool une solution incolore.

La quantité de platine contenue dans ce composé répond à la formule



L'azotite double de protoxyde de palladium et de potasse ressemble beau-

coup au sel de platine correspondant. Il cristallise aussi tantôt anhydre, tantôt avec 2 atomes d'eau.

Additionné d'azotate d'argent, ce sel dépose un précipité jaune cristallin, soluble dans l'eau chaude, et cristallisant par le refroidissement en larges prismes d'un jaune foncé qui contiennent :



Tous ces sels présentent des propriétés qui les distinguent des sulfites et des azotites ordinaires, et l'auteur est porté à les rapprocher des cyanures conjugués, des hyposulfites d'or et des combinaisons du protochlorure de platine, plutôt que des sels doubles proprement dits.

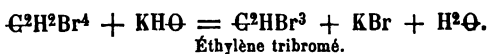
CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le bromure de carbone, par M. C. W. LENNOX (1).

L'éthylène tétrabromé C^2Br^4 a été obtenu par M. Löwig en faisant agir le brome sur l'alcool ou l'éther. Les bromures d'éthylène bromés ont été étudiés par MM. Wurtz, Cahours, Hofmann et Sawitsch. L'auteur a étudié quelques corps bromés de la même série.

Éthylène bibromé. Le bromure d'éthylène bromé, dissous dans l'alcool et traité par l'hydrate de potasse, se transforme en partie en éthylène bibromé $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$. L'éthylène bibromé est attaqué par le brome avec une grande énergie. On obtient un liquide qu'on lave avec de la potasse, puis avec de l'eau, et qui bout à 200° en se décomposant en partie.

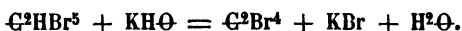
Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se prend en masse cristalline sous l'influence d'un mélange réfrigérant : c'est le *bibromure d'éthylène bibromé*. Ce corps, en dissolution alcoolique, traité par l'hydrate de potasse, se transforme en *éthylène tribromé* :



L'éthylène tribromé bout à 130°; il peut se transformer en un isomère cristallisé soluble dans l'alcool ou l'éther. Lorsqu'on fait arriver l'éthylène tribromé en vapeur dans du brome, on obtient un liquide orangé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui se prend en masse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 122. [Nouv. sér., T. XLVI.] Avril 1862. Et *Proceedings of the R. Society*, T. XI, p. 257.

lorsqu'il est soumis à l'action du froid et qui constitue le *bromure d'éthylène tribromé*. Ce bromure, traité par l'hydrate de potasse en dissolution alcoolique, se transforme en *éthylène tétrabromé*. C'est un *bromure de carbone* qui cristallise de ses solutions alcooliques en tables; il fond à 50° centigrades et se sublime à une température plus élevée. Ce corps est identique avec celui de M. Löwig C^2Br^4 . Il correspond à l'éthylène C^2H^4 et se forme d'après l'équation suivante :



Les recherches qui précèdent ont été faites au laboratoire de M. A. W. Hofmann.

**Sur quelques dérivés des hydrocarbures C^nH^n ,
par M. F. GUTHRIE (1).**

La plupart des composés décrits par l'auteur dans ses mémoires précédents (2) sont liquides et incristallisables; comme ils ne peuvent pas être soumis à la distillation, on pourrait, à la rigueur, croire à la possibilité d'un mélange. L'auteur a soumis un certain nombre de ces corps à l'action méthodique des dissolvants et a fait l'analyse des différents produits obtenus par des dissolutions successives; il a reconnu que les portions dissoutes en premier lieu par le véhicule employé ont la même composition que celles restées insolubles dans le même véhicule saturé.

Le bisulfoclorure d'éthylène $C^4H^4S^2Cl$, traité par une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse à chaud, fournit l'*hydrate d'oxyde de bisulfure d'éthylène* $C^4H^4S^2O,HO$, liquide jaunâtre insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le bisulfoclorure d'amylène $C^{10}H^{10}S^2Cl$, traité par une dissolution alcoolique de cyanure de potassium, se transforme en *cyanobisulfure d'amylène* $C^{10}H^{10}S^2Cy$, liquide ayant une pesanteur spécifique de 1,07 à + 13°.

Dans les mêmes conditions, le sulfocyanure de potassium le transforme en un corps de la composition $C^{10}H^{10}S^4Cy$.

L'auteur considère le composé $C^4H^4S^2O,HO$ comme un alcool. En le versant goutte à goutte dans de l'acide sulfurique concentré, il se forme un acide sulfo-conjugué qui donne avec la baryte un sel soluble dans l'eau.

Le zinc métallique décompose la dissolution alcoolique du bisulfo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 108. [Nouv. sér., t. XLV.] Janvier 1862.

(2) Voyez *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 336 et 330 (1860). Et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 83. [Nouv. série, t. XLIII.]

chlorure d'amylène. On obtient un liquide plus léger que l'eau, bouillant vers 200°, d'une pesanteur spécifique de 0,907 à 13° centigrades, et qui constitue le *bisulfure d'amylène* $C^{10}H^{10}S_2$.

On ne peut pas obtenir le bichlorure d'amylène en faisant réagir le chlore sur l'amylène; il se forme dans ce cas un produit de substitution; mais ce composé peut être obtenu en traitant l'amylène par le pentachlorure de phosphore. Ces deux corps réagissent à la température ordinaire. Il se forme une masse saline que l'eau sépare en deux couches liquides. La couche supérieure renferme le *bichlorure d'amylène* $C^{10}H^{10}Cl_2$, liquide bouillant entre 141° et 147°. Densité à +9° = 1,058.

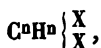
L'amylène binitré $C^{10}H^{10}(AzO^4)_2$ (1), obtenu précédemment par l'auteur (en faisant réagir AzO^4 sur $C^{10}H^{10}$), se transforme, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de cyanure de potassium, en *cyanure d'amylène hydraté* $C^{10}H^{10}Cy^2 + 5HO$, tandis qu'il se dépose de l'azotite de potasse. Les 5 atomes d'eau peuvent être chassés par la chaleur.

L'acide azotique monohydraté, en réagissant sur le bisulfochlorure d'amylène, fournit : 1° un acide sulfo-conjugué, donnant avec la baryte un sel soluble; 2° un liquide dense, coloré en vert, qui passe à la distillation et renferme



soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau; il se forme en outre des acides sulfurique, chlorhydrique et oxalique.

L'auteur représente ces composés par des formules dérivées du type

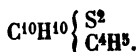


dans lequel X, X peuvent être remplacés par H, H (ce qui, pour $n = 4$, donne l'hydrure d'éthyle), par Zn, H (zinc-éthyle), par C^4H^5 , H (éthyle), par HO^2, HO^2 (glycol), par O, O (aldéhyde), etc., etc.

Le remplacement du chlore des composés $C^nH^nS_2Cl$, par un hydrogène carboné C^nH^{n+1} ou C^nH^n , permet de passer des termes les plus simples d'une série aux termes les plus compliqués. Ainsi le zinc-éthyle et le bisulfochlorure d'amylène, dissous dans l'éther, s'échauffent en réagis-

(1) M. Guthrie a constaté en effet (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxix, p. 83. Nouv. sér., t. XLIII.) que l'action de l'acide hypoazotique sur l'amylène fournit un composé $C^{10}H^{10}, 2AzO^4$ cristallisé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool surtout à chaud, soluble aussi dans l'éther et le sulfure de carbone. Ce produit est identique avec le corps obtenu précédemment par l'auteur en faisant réagir l'acide azotique sur l'amylène. On peut le considérer avec M. Guthrie comme isotypique avec $C^{10}H^{10}Cl_2$, homologue du bichlorure d'éthylène $C^2H^4Cl_2$. L'auteur a cherché à obtenir avec l'éthylène le corps $C^2H^4, 2AzO^4$ sans avoir encore réussi.

sant; on obtient un liquide qui bout entre 240 et 250°, et qui a pour composition $C^{14}H^{13}S^2$, formule du bisulfure d'ananthyle. Dans le cas où ce produit ne serait que l'isomère du bisulfure d'œnanthyle, question qui n'est pas encore résolue, l'auteur serait porté à considérer le composé ci-dessus comme correspondant au bichlorosulfure d'amyène, en le représentant par la formule :



Transformation de l'aldéhyde en alcool, par M. Ad. WURTZ (1).

L'auteur commence par rappeler qu'il a réussi récemment à transformer l'oxyde d'éthylène en alcool (2) par addition directe d'hydrogène, en faisant réagir une dissolution aqueuse d'oxyde d'éthylène sur l'amalgame de sodium.

Ce réactif, employé pour la première fois par M. Melsens pour réaliser des substitutions inverses de l'hydrogène au chlore, a déjà servi à divers chimistes à fixer l'hydrogène sur des corps organiques *non saturés*.

L'auteur de cette note avait d'abord cherché dans son précédent travail à fixer l'hydrogène sur l'aldéhyde (isomère de l'oxyde d'éthylène) en empruntant l'hydrogène naissant à l'action des acides étendus sur le zinc. Les résultats avaient été négatifs; on n'a pas mieux réussi en remplaçant le zinc par son amalgame. Lorsqu'on emploie l'amalgame de sodium et l'aldéhyde aqueuse, on réussit parfaitement; seulement la soude formée résinifie une partie de l'aldéhyde.

On obtient une quantité notable d'alcool lorsqu'on a soin d'ajouter de l'acide chlorhydrique aux matières premières de la réaction. Le produit obtenu, rectifié d'abord sur le carbonate de potasse, puis sur la baryte, a présenté le point d'ébullition et toutes les propriétés de l'alcool. Une partie a été transformée en éthylate de potasse par l'action du potassium; une autre partie a été transformée en iodure d'éthyle, qui a été analysé; cet éther, au contact de l'éthylate de potasse précédemment obtenu, a donné de l'éther ordinaire.

L'oxyde d'éthylène n'est pas converti en alcool par l'hydrogène dégagé en présence du zinc et de l'acide sulfurique étendu (3).

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 915. Avril 1862.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 280. Et *Répertoire*, p. 177 de ce volume.

(3) Dans la séance de la Société chimique du 9 mai 1862, M. Charles Friedel a communiqué les premiers résultats de ses recherches relatives à l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone. On pouvait se demander si l'acétone, que quelques chimistes considèrent comme du méthylure d'acétyle, ne fournirait pas

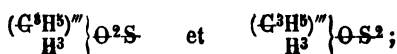
Remarques sur la préparation du zinc-éthyle, par M. PÉBAL (1).

Lorsqu'on cherche à préparer le zinc-éthyle au moyen de l'iodure d'éthyle et du zinc métallique, il arrive quelquefois que les deux corps mis en présence ne réagissent pas. L'auteur a reconnu que cela tient à un état moléculaire particulier du zinc. Pour rompre cette sorte de passivité de la grenaille de zinc, il suffit de la décaper fortement par un acide, de manière à en rendre la surface d'un gris mat. Le zinc en feuilles, décapé ou non, résiste complètement à l'action de l'iodure d'éthyle; il ne convient pas non plus d'opérer sur plus de 200 à 300 grammes d'iodure d'éthyle à la fois.

Sur les sulfures des radicaux d'alcools polyatomiques,
par M. L. CARIUS (2).

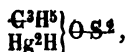
Par l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium, en dissolution alcoolique, sur la mono et sur la dichlorhydrine, on obtient deux nouveaux corps sulfurés : la monosulfoglycérine et la disulfoglycérine. Ces composés restent en dissolution dans l'alcool, tandis qu'il se précipite du chlorure de potassium. L'auteur prépare la dichlorhydrine en faisant réagir du chlorure de soufre sur la glycérine.

Les deux sulfures dont il s'agit sont représentés par les formules :



ce sont des corps huileux, à odeur de mercaptan, assez solubles dans l'eau, dont le chlorure de sodium les précipite; on ne peut pas les distiller sans décomposition.

La disulfoglycérine, traitée par l'oxyde de mercure, se transforme en une substance blanche qu'on ne peut pas complètement séparer de l'excès d'oxyde; elle donne à l'analyse des nombres rapprochés de la composition :



qui représenterait de la disulfoglycérine dans laquelle 2 atomes d'hy-

aussi de l'alcool au contact de l'amalgame de sodium humide. M. Friedel a constaté que dans cette réaction il y avait formation d'alcool propylique $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}$, avec lequel il a pu former plusieurs composés (notamment l'éther iodhydrique $\text{C}^3\text{H}^5\text{I}$ qui ont été analysés.

Fx L.

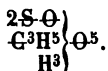
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 105. [Nouv. série, t. XLV. Janvier 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 71. [Nouv. série, t. XLVI. Avril 1862.

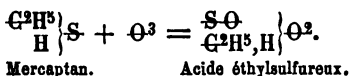
drogène sont remplacés par du mercure. On sait que les sulfures des alcools monoatomiques se transforment aussi, sous l'influence des oxydes métalliques, en composés dans lesquels 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome du métal.

La disulfoglycérine est vivement attaquée au bain-marie par l'acide azotique de 1,2 de densité; il se dégage des vapeurs rouges et il se forme de l'acide oxalique, de l'acide sulfurique et un autre acide produisant avec la baryte un sel soluble dans l'eau.

On peut s'attendre à obtenir dans cette réaction un acide



En effet, les alcools sulfurés soumis à des actions oxydantes, en présence de l'eau, fixent ordinairement 3 atomes d'oxygène pour chaque atome de soufre contenu; il se forme ainsi un éther sulfureux acide, par exemple :



Sur le galbanum, par M. P. MOESSNER (1).

Par la distillation de la résine galbanum avec de l'eau, on obtient d'abord environ 7 % d'une huile essentielle qui, purifiée, bout à 160°; elle est *dextrogyre*, isomérique avec l'essence de térébenthine et susceptible comme cette dernière de former avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisée. Le résidu, traité à l'ébullition et à plusieurs reprises par un lait de chaux, a fourni une liqueur d'un jaune foncé de laquelle les acides précipitent une résine en flocons jaunâtres. Celle-ci donne de l'ombelliférone lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 100°, dans un tube scellé, sa dissolution alcoolique saturée d'acide chlorhydrique. On obtient également l'ombelliférone, ainsi que l'ont fait voir MM. Wenger et Sommer (2), par la distillation sèche de la résine.

L'auteur a préparé l'ombelliférone bibromée $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^2$. La distillation sèche de la résine donne en même temps que l'ombelliférone une huile d'une belle couleur bleue qui, lavée à la potasse étendue pour enlever l'ombelliférone, puis à l'eau pure, séchée et rectifiée, a pré-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLIX, p. 257. [Nouv. sér., T. XLIII.] Septembre 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLV, p. 18. Et *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 567.

Sur la constitution de l'oxalate de fer, par M. CROFT (1).

Même sujet, par M. Emerson REYNOLDS (2).

M. Phipson a publié, dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (3), une note dans laquelle il cherche à démontrer que l'oxalate de protoxyde de fer, auquel Döbereiner et M. Rammelsberg ont assigné la formule $\text{FeO}, \text{C}^2\text{O}^3 + 2\text{Aq}$, doit être considéré comme un quadroxalate, et possède en réalité la composition $\text{FeO}, 4\text{C}^2\text{O}^3$. M. Croft, professeur à Toronto, frappé d'une aussi grande divergence d'opinions, a repris les expériences de M. Phipson, et est arrivé à des conclusions diamétralement opposées à celles de ce dernier chimiste. Suivant M. Croft, l'erreur de M. Phipson, qui a établi sa formule d'après le résultat de la calcination de l'oxalate, tiendrait à ce fait que, dans le calcul de la transformation du peroxyde de fer en protoxyde, l'auteur aurait déterminé celui-ci en comparant Fe^2O^3 à FeO , et non pas à 2FeO . Aussi les analyses publiées par M. Phipson indiquent-elles une quantité de fer qui est précisément la moitié de celle qu'ont trouvé jusqu'ici tous les autres chimistes et M. Croft lui-même.

M. Emerson Reynolds, préparateur de la Société chimique de Dublin, s'est occupé du même sujet, et il est arrivé aux mêmes conclusions que M. Croft. Il fait remarquer seulement que depuis sa première note M. Phipson en a publié une seconde, dans laquelle il dit avoir analysé l'oxalate de protoxyde de fer en le brûlant avec de l'oxyde de cuivre; il est arrivé ainsi à substituer à sa première formule $\text{FeO}, 4\text{C}^2\text{O}^3$ la suivante : $\text{FeO}, 3\text{C}^2\text{O}^3 + 4\text{Aq}$. M. Emerson Reynolds établit que cette dernière formule n'est pas plus exacte que la première, et que l'oxalate de protoxyde de fer a bien réellement pour formule $\text{FeO}, \text{C}^2\text{O}^3 + 2\text{Aq}$. Il est arrivé à démontrer l'exactitude de la formule de Döbereiner, d'une part, en calcinant directement le sel, d'autre part, en le traitant par du nitrate d'argent ammoniacal, circonstance dans laquelle un équivalent d'oxyde d'argent se réduit à l'état métallique, tandis que 2 équivalents de protoxyde de fer passant à l'état de peroxyde se précipitent en même temps que l'argent réduit.

Malgré la très-grande probabilité de l'exactitude des résultats annoncés par M. Croft et par M. Emerson Reynolds, on ne peut s'empêcher de regretter que l'un et l'autre n'aient pas donné à leurs conclusions la confirmation qu'aurait fournie quelques combustions de l'oxalate par l'oxyde de cuivre.

(1) *Chemical News*. Décembre 1861, n° 106, p. 309.

(2) *Chemical News*. Janvier 1862, n° 110, p. 16.

(3) *Comptes rendus*, t. LI, p. 637. (1860.)

De la présence de l'acide citrique dans les betteraves,
par M. C. SCHRADER (1).

L'auteur a confirmé la remarque de M. Michaëlis, publiée dans le journal de M. Erdmann (t. LIV, p. 184, et LXXVI, p. 467), savoir : que le jus des betteraves, avant leur maturité, évaporé dans le but de concentrer les dissolutions sucrées, fournit un dépôt consistant en citrate de chaux à peu près pur.

Action du chlorure de zinc sur l'acide acétique anhydre,
par M. A. BAUEN (2).

Le chlorure de zinc fondu, pulvérisé, chauffé à 100° en vase clos avec de l'acide acétique anhydre, transforme ce dernier en eau, en acide acétique hydraté, et en une matière d'un brun noirâtre, pulvérisable, dont la composition correspond à la formule C^4H^2O ou à un multiple. Cette matière appartient à la classe des corps *humiques* étudiés par M. Mülder. La réaction peut être représentée par l'équation :



L'acide acétique monohydraté n'éprouve aucune altération lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de zinc anhydre, au bain-marie ou même à 150 ou 160°.

Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique,
par MM. ERLÉNMEYER et ALEXEYEFF (3).

L'expérience remarquable de Bertagnini (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLIX, p. 376), qui a réalisé la production artificielle de l'acide cinnamique par la réaction du chlorure d'acétyle sur l'hydrure de benzoïle, a conduit les auteurs à tenter la réaction de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique, pour savoir si l'on produirait ainsi les aldéhydes acétique et benzoïque.

L'acide cinnamique est décomposé par l'amalgame de sodium en présence de l'eau. En ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution ainsi obtenue, il s'en sépare des gouttes incolores qui finissent par se prendre en masse. La composition élémentaire de ce corps et l'analyse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 376. [Nouv. série, t. XLV.] Mars 1862.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 288. 1861. N^{os} 21 et 22.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 376. [Nouv. sér., t. XLV.] Mars 1862.

du sel d'argent répondent à la formule $C^9H^{12}O^2$. Les auteurs se demandent si ce corps est effectivement un homologue de l'acide *térébenthinique* $C^8H^{10}O^2$ obtenu par M. Personne, en faisant réagir la chaux sodée sur l'hydrate d'essence de térébenthine (1). Pour résoudre cette question, les auteurs se proposent de faire une nouvelle étude de l'acide de M. Personne.

Sur quelques réactions de l'acide picrique, par M. CAREY LEA (2).

L'acide picrique passe pour être insoluble dans l'acide sulfurique; il s'y dissout cependant lorsque celui-ci est concentré; dans un acide plus étendu, la dissolution n'a pas lieu; mais si la dilution augmente encore, la solubilité reparait. Lorsqu'on met de l'acide picrique en contact avec de l'acide sulfurique à 66°, il se dissout; mais si l'on ajoute à la dissolution 2 ou 3 fois son volume d'eau, l'acide picrique se précipite.

Un mélange formé d'un volume d'acide monohydraté et de 11 d'eau n'exerce aucune action dissolvante sensible sur l'acide picrique. Il est à remarquer que dans le fait de sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré, l'acide picrique ne communique pas au liquide obtenu la coloration jaune caractéristique qu'il impose à toutes ses combinaisons.

La faculté colorante de l'acide picrique est d'ailleurs des plus considérables, car 1 milligramme de ce corps communique une teinte sensible à 1 litre d'eau.

M. Carey Lea recommande comme étant les meilleurs réactifs de l'acide picrique : 1° le sulfate de cuivre ammoniacal, qui produit un précipité cristallin verdâtre; 2° les sulfures alcalins qui, en présence d'un excès d'alcali, forment de l'acide picramique; 3° le cyanure de potassium qui, à chaud et en présence de l'ammoniaque, fournit également une coloration rouge.

Sur la préparation de l'acide picramique, par M. CAREY LEA (3).

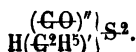
On prépare habituellement l'acide picramique en dissolvant l'acide picrique dans l'alcool, et saturant d'abord par l'ammoniaque, puis par l'hydrogène sulfuré. L'auteur préfère le procédé suivant : on dissout l'acide picrique dans l'alcool froid, on lui ajoute directement un excès de sulphydrate d'ammoniaque, on évapore au bain-marie, puis on reprend par l'eau bouillante, et l'on décompose enfin par l'acide acétique

(1) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 553 (1856).

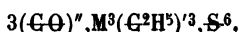
(2) *Chem. News*. Janvier 1862, n° 109, p. 5. Et *Amer. Journ. of Science*, n° 95.

(3) *Chemical News*. Février 1862, n° 113, p. 60.

l'alcool et dans l'éther, mais s'y décomposent peu à peu. L'auteur représente l'acide xanthique par la formule :



Les sels d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, de *ferricum*, de chrome se représentent par la formule ci-dessus triplée, dans laquelle H³ sont remplacés par As, Sb, Bi, Fe², Cr². Ainsi l'on a :



Les xanthates d'étain, de mercure, de cobalt, de nickel se représentent par la formule de l'acide xanthique, dans laquelle H est remplacé par Sn, Hg, Co, Ni. Ces sels fournissent de très-beaux cristaux appartenant pour la plupart au système monoclinique; celui du *ferricum* appartient au système triclinique.

Les xanthates d'arsenic, d'antimoine, de fer, sont très-solubles dans le sulfure de carbone à froid; ceux de nickel, de cobalt, de chrome, ne se dissolvent qu'à chaud; ceux d'étain et de mercure exigent une longue ébullition pour se dissoudre et se déposent ensuite rapidement à l'état cristallisé.

L'auteur fait remarquer que si l'on admet le *ferrosium* = 28 et le *ferricum* = 18,6, il est naturel d'établir la même distinction pour l'arsenic, l'antimoine et le bismuth; les anciens équivalents triplés deviennent alors monoatomiques, et les formules des xanthates, avec ces nouveaux atomes, deviennent toutes identiques.

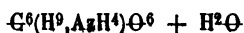
Sur un nouvel acide dérivé du sucre de lait, par MM. L. BARTH et ELASIWETZ (1).

En traitant le sucre de lait par le brome et l'eau dans des tubes scellés, soumis à la température de 100°, on obtient une combinaison bromée en dissolution. L'oxyde d'argent décompose la combinaison soluble avec formation de AgBr, et l'on obtient en même temps une liqueur acide qui, saturée par le carbonate de cadmium, fournit une très-belle cristallisation d'un sel de cadmium très-peu soluble à froid, soluble dans un grand excès d'eau bouillante.

En décomposant le sel de cadmium par l'acide sulfhydrique, on obtient par l'évaporation de la dissolution des aiguilles incolores d'un acide $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6$, soluble dans l'alcool et l'eau, mais insoluble dans l'éther; cet acide réduit la dissolution cupro-potassique; sa saveur est acide et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 96. [Nouv. sér., T. XLVI. Avril 1862.]

agréable ; il dévie à gauche le plan de polarisation. Le sel d'ammoniaque



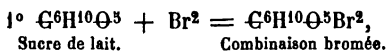
se décompose déjà vers 100°, sans perdre son eau de cristallisation. Le sel de potasse est incristallisable ; celui de soude contient H²O. Le sel de chaux, séché à la température ordinaire, contient 3 1/2 H²O de cristallisation ; à 100° il perd les 2/3 de son eau, et à 140° il devient anhydre.

Le sel de plomb, additionné d'ammoniaque, fournit un précipité blanc constitué par un sel basique :



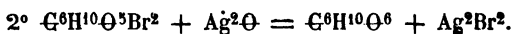
Il est peu probable qu'un acide aussi riche en oxygène soit réellement monobasique ; l'analyse des sels obtenus ne permet pas de trancher la question, mais l'examen de quelques produits de décomposition rend vraisemblable la nature polybasique de cet acide.

L'acide ci-dessus est un isomère de l'acide diglycoléthylénique de M. Wurtz ; les auteurs lui donnent le nom d'acide *isodiglycoléthylénique*. Pour expliquer la formation de cet acide, on a les équations :



Sucre de lait.

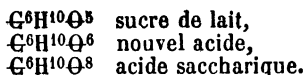
Combinaison bromée.



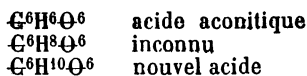
Nouvel acide.

Cette action est analogue à celle que M. Kekulé a constatée pour la transformation de l'acide fumarique en acide bibromosuccinique.

La formule de ce nouvel acide le place entre le sucre de lait et l'acide saccharique. En effet :



C'est peut-être un homologue de l'acide tartrique $C^4H^6O^6$. Les auteurs font remarquer que cet acide prendrait sa place dans la série suivante, dans laquelle la proportion d'hydrogène est ascendante :



Le nouvel acide diffère par H²O de l'acide mannitique de M. Gorup-Besanez.

On l'obtient avec la gomme arabique comme avec le sucre de lait. On peut aussi, pour la préparer, saturer la combinaison bromée par la soude caustique et évaporer. L'isodiglycoléthylénate de soude cristallise par le refroidissement de la liqueur.

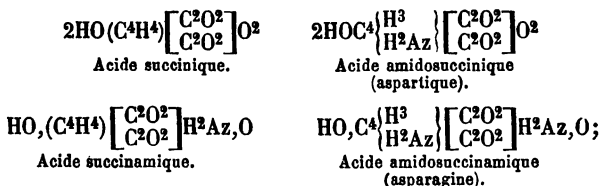
Sur la constitution chimique de l'asparagine et de l'acide aspartique,
par M. H. KOLBE (1).

M. Piria ayant trouvé que l'acide azoteux transforme l'asparagine et l'acide aspartique en acide malique, ces deux corps avaient été envisagés comme des amides de l'acide malique : l'asparagine comme la *malamide*, et l'acide aspartique comme l'acide *malamique*.

Il a été prouvé depuis que l'asparagine et l'acide aspartique ne sont que des isomères de ces composés amidés maliques ; ainsi la véritable *malamide* obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther malique n'est pas identique avec l'asparagine. L'acide aspartique n'a pas des réactions comparables à celles de l'acide oxamique. Aussi M. Fehling avait-il admis que l'azote se trouvait dans l'asparagine à deux états, ou du moins que l'un des équivalents d'azote s'y trouvait en combinaison plus intime que l'autre.

L'asparagine, traitée par la potasse caustique de concentration moyenne, perd la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque. Pour enlever tout l'azote de ce corps, il faut employer de l'hydrate de potasse assez concentré pour se prendre en masse par le refroidissement.

L'acide aspartique ne partage pas non plus la propriété qu'ont les amides de perdre tout leur azote à l'état d'ammoniaque lorsqu'elles sont traitées par une dissolution d'hydrate de potasse. M. Kolbe en conclut que ces deux corps ne sont pas des amides proprement dites, mais des corps amido-conjugués dérivés non de l'acide malique, mais bien de l'acide succinique ; il les représente de la manière suivante :



c'est-à-dire que l'asparagine est à l'acide succinamique ce que l'acide aspartique est à l'acide succinique.

L'acide aspartique partage avec les acides amido-conjugués le mode de décomposition qu'ils éprouvent lorsqu'on les traite par l'acide azoteux. L'acide aspartique se transforme en acide oxysuccinique (malique), comme l'acide amidoacétique se transforme en acide oxyacétique.

On a vainement tenté de transformer l'acide aspartique en éthyl-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxi, p. 232. [Nouv. sér., t. xlv.]
Février 1862.

amine et acide carbonique ; l'acide aspartique ne se décompose qu'au-dessus de 250°, en donnant du carbone, du cyanhydrate d'ammoniaque ou de l'acide cyanhydrique.

D'après les idées théoriques de M. Kolbe, l'acide aspartique contenant 2 atomes d'oxygène en dehors des radicaux, devrait être bibasique ; cependant cet acide ne se combine qu'à 1 atome de base. L'auteur l'explique en disant que l'acide aspartique est un acide très-faible dont le pouvoir s'est affaibli par la substitution de l'amidogène AzH^2 à 1 atome d'hydrogène, comme cela arrive pour la leucine, l'alanine et le glyocolle, qui ont à peine conservé les propriétés des acides.

L'auteur poursuit en ce moment des recherches en vue de produire l'acide aspartique par la réaction de l'ammoniaque sur l'acide monobromosuccinique ; on sait qu'une réaction analogue fournit l'alanine en partant de l'acide chloropropionique, et la taurine en partant de l'acide chlorosulféthylique.

Sur une nouvelle base organique, l'aribine, par M. RIETH (1).

Ce corps a été extrait par M. Rieth de l'écorce de l'*Arariba rubra*, arbre qui croît dans les forêts vierges du Brésil oriental. Cet arbre se rapproche, d'après M. Martius, des Cinchonées. L'écorce est caractérisée par une couleur rouge des parties internes, et est employée par les Indiens pour teindre la laine en rouge. On en a extrait un nouvel alcaloïde qui a reçu le nom d'*aribine*.

Voici le procédé qui a été employé :

L'écorce, divisée en petits fragments, a été mise en digestion à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique. Les liqueurs réunies ont été filtrées, évaporées au dixième de leur volume, neutralisées presque complètement par du carbonate de soude et précipitées par un excès d'acétate de plomb. Après filtration, la solution a été précipitée par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de plomb entraîne ce qui reste de la matière colorante. Dans la liqueur filtrée l'aribine a été séparée, à l'état impur et sous forme d'un coagulum brun clair, par le carbonate de soude.

Toute la masse ayant été agitée avec de l'éther, celui-ci a dissous la base et s'est rassemblé à la surface ; le liquide aqueux inférieur a été épuisé à plusieurs reprises par l'éther, et les liqueurs éthérées réunies ont été agitées avec de l'acide chlorhydrique qui en a extrait l'aribine ; la plus grande partie de la matière colorante est restée en dissolution

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxx, p. 247. [Nouv. série, t. XLIV.] Novembre 1861.

dissout pas les précipités qu'elle forme dans les solutions de cobalt, de nickel et de cadmium. Mais la réaction suivante paraît la plus caractéristique : le bichlorure d'étain, traité par l'ammoniaque, donne un précipité blanc à peine soluble dans un excès, tandis que traité de la même manière par l'éthylamine, il fournit un précipité très-soluble dans un excès d'éthylamine. Le précipité formé par l'éthylamine dans les sels d'or n'offre aucune analogie avec l'or fulminant ; c'est une poudre qui se décompose par la chaleur, mais sans détonation.

Réactions de la diéthylamine. La diéthylamine ressemble beaucoup à l'éthylamine dans la plupart de ses réactions ; les mêmes caractères peuvent servir à la distinguer de l'ammoniaque ; trois seulement permettent de la différencier de l'éthylamine, ce sont les suivants : le protochlorure de palladium est précipité par l'éthylamine, et ne l'est point par la diéthylamine ; l'oxyde de zinc précipité est aisément redissous par l'ammoniaque et l'éthylamine, mais ne l'est pas par la diéthylamine. Enfin, lorsqu'on traite le bichlorure de mercure par un grand excès d'ammoniaque ou d'éthylamine, on obtient un précipité qui se redissout aisément dans l'acide acétique ; il n'en est pas de même lorsqu'on a employé la diéthylamine comme précipitant.

Action de l'iode sur la diéthylamine. M. Wurtz a fait voir qu'en traitant l'iode par une solution aqueuse d'éthylamine, on obtient un composé $C^4H^5I^2Az$, qui n'est pas détonant, et n'offre par suite aucune analogie avec l'iodure d'azote. D'après M. Carey Lea, la diéthylamine se comporte de même ; elle fournit une matière huileuse qui se décompose simplement par la chaleur sans détonation.

Isomorphisme des bases éthyliques avec l'ammoniaque. Quelques expériences ont permis à M. Carey Lea d'obtenir un alun d'éthylamine, un tartrate double d'éthylamine et de soude, un sulfate double d'éthylamine et de zinc. Ces deux derniers corps ne se présentent pas avec des caractères bien nets.

Action des bases éthyliques sur le nouvel acide hydrofluosilicique de M. Knop. Cet acide, représenté par la formule $2FIH, SiF^3$, diffère de l'acide ordinaire $3FIH, 2SiF^3$, précipite les sels de potasse et de soude, mais n'agit pas sur les sels ammoniacaux ; l'ammoniaque caustique en excès a seule la propriété de donner avec cet acide un précipité. Les bases éthyliques se comportent de la même façon ; l'éthylamine et la diéthylamine donnent dans les mêmes circonstances un magma gélatineux très-épais, soluble dans l'acide chlorhydrique, plus opaque lorsqu'on opère avec la diéthylamine que dans le cas où l'on a employé l'éthylamine.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Détermination des densités de vapeur à des températures basses,
par **MM. L. PLAYFAIR et J. A. WANKLYN.**

Nous avons déjà parlé des résultats obtenus par les auteurs à l'aide d'un procédé qui leur est propre pour les densités de vapeur de l'alcool et de l'éther, à des températures inférieures à leur point d'ébullition. (*Voyez* page 209 de ce volume.)

Les auteurs ont appliqué le même procédé à la détermination de la densité de quelques autres vapeurs.

Voici les résultats obtenus pour la densité de vapeur de l'acide acétique monohydraté. Cette vapeur avait été mêlée au double de son volume d'hydrogène.

PREMIÈRE SÉRIE.

Température.	Densité de vapeur.
116°,5	2,292
163°	2,017
136°	1,936

Dans une deuxième série, le mélange a été fait avec $\frac{4}{3}$ de volume d'hydrogène.

DEUXIÈME SÉRIE.

Température.	Densité de vapeur.
119°	2,623
130°	2,426
166°,5	2,350
182°	2,108
194°	2,055
212°	2,060

Ainsi la densité de vapeur de l'acide acétique change avec la température, ce qui, du reste, avait été constaté par les recherches de M. Cahours, qui avait trouvé par la méthode de M. Dumas :

Température.	Densité de vapeur.	
125°	3,18	} La densité théorique pour $C^4H^4O^4 = \frac{4}{3}$ vol. étant = 2,07.
130°	3,10	
200°	2,25	
320° et au-dessus.	2,08	

La densité de vapeur obtenue par la méthode des auteurs, densité variable avec la température, peut même être modifiée par les proportions du mélange de vapeur et de gaz permanent.

Voici des expériences faites à des températures inférieures au point d'ébullition de l'acide acétique (G : V indique le rapport en volume du

gaz permanent à la vapeur; dans la première expérience, le gaz était de l'air, dans les autres de l'hydrogène).

Température.	G : V	Densité de vapeur.
95°,5	5 : 1	2,594
86°,5	2,5 : 1	3,172
79°,9	8 : 1	3,340
62°,5	16 : 1	3,900

Les auteurs admettent qu'à une basse température la densité de vapeur de l'acide acétique est 4,14, correspondant à 4 volumes et à la formule $C^3H^3O^3$, tandis qu'aux températures élevées elle serait 2,07, correspondant à 4 volumes et à la formule ordinaire $C^4H^4O^4$.

L'éther azotique $C^4H^5AzO^6$ a donné, par le procédé de Gay-Lussac, avec un mélange de 5/3 de volume d'azote, les nombres 3,112 — 3,065 — 3,079, aux températures de 85°,5 — 90° — 70° et 64°,9.

La densité théorique est 3,144.

L'acide azotique $AzHO^6$, préparé avec des soins particuliers, a présenté les densités de vapeur 2,258 et 2,373 aux températures de 68°,5 et 40°,5. La densité théorique pour $AzHO^6 = 4$ vol. est 2,177.

L'acide hypoazotique mêlé d'azote a offert les densités de vapeur

$$1,783 - 2,520 - 2,645 - 2,59$$

aux températures de

$$97°,5 - 24°,5 - 11°,3 - 4°,2.$$

La densité théorique pour $AzO^4 = 4$ vol. est = 1,589.

La densité 3,179 correspondrait à 4 vol. pour la formule doublée Az^2O^8 .

Les auteurs sont disposés à admettre que l'acide hypoazotique à une basse température possède la formule Az^2O^8 , et à 100° et au-dessus la formule ordinaire AzO^4 (1).

(1) Nous ne saurions conclure avec les auteurs à la probabilité d'équivalents en volumes différents suivant la température. Pour que les vapeurs soient sensiblement comparables aux gaz, relativement au coefficient de dilatation et à la loi de Mariotte, on sait qu'il faut les considérer à une température qui, pour certains corps, doit être notablement supérieure à leur point d'ébullition. Les résultats de MM. Playfair et Wanklyn nous semblent prouver que les corps qui doivent être portés à une température plus élevée que d'habitude pour fournir une densité de vapeur normale, par les procédés ordinaires de détermination, ne se prêtent pas à la méthode de ces savants, méthode qui satisfait lorsqu'il s'agit de l'éther ou de l'alcool par exemple.

Les recherches importantes de M. Calours d'une part, et de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost d'autre part, nous paraissent bien établir que la densité de vapeur d'un corps, pour être normale et satisfaire à la loi des équivalents gazeux, ne doit pas être prise en deçà de la limite où la densité de vapeur cesse de varier par une nouvelle élévation de température.

La densité de vapeur normale de l'acide acétique est bien 2,07 parce qu'elle

Sur les rapports qui existent entre la transpiration des liquides et leur composition chimique, par M. Th. GRAHAM (1).

Par analogie avec la transpiration des gaz, M. Graham appelle *transpiration liquide* l'écoulement sous pression d'un liquide par un tube capillaire. Dans ses recherches sur ce sujet, il a adopté, sans modification essentielle, la méthode d'expérimentation de M. Poiseuille (2).

M. Graham pense que le temps qu'exige un liquide pour traverser un tube capillaire, fournit un caractère de plus qui peut servir pour reconnaître les combinaisons chimiques proprement dites et les distinguer des simples mélanges. A l'appui de cette opinion, il cite l'observation de M. Poiseuille constatant que, de tous les mélanges d'alcool et d'eau, celui qui exige le temps le plus long pour traverser un tube capillaire est le mélange qui contient ces deux corps dans les rapports indiqués par la formule $C^2H^6O^3 + 6HO$, c'est-à-dire le mélange qui correspond à la plus forte condensation des corps composants et qui, par cette raison, a été regardé souvent déjà comme un composé défini. M. Graham appuie son opinion sur un grand nombre d'observations nouvelles. Nous allons rendre compte des plus remarquables.

Pour les mélanges d'alcool méthylique et d'eau, on trouve le maximum de retard de transpiration pour le mélange $C^2H^6O^3 + 6HO$, bien qu'on ne remarque pas dans ce cas, comme pour l'hydrate d'alcool ordinaire correspondant, un maximum de contraction.

La durée de transpiration de l'acide nitrique monohydraté ($AzHO^6$), comparée à la durée de transpiration d'une quantité égale d'eau, sous la même pression et à la même température, prise comme unité, est = 0,9899 à 20°. Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'acide nitrique le temps de transpiration des mélanges va toujours en croissant jusqu'à ce qu'on ait ajouté à 100 parties de l'acide monohydraté 42,85 parties ou 3 équivalents d'eau. A partir de ce moment, où le temps de transpiration est de 2,1034, l'addition de nouvelles quantités d'eau produit des mélanges dont la rapidité de transpiration s'accroît avec la quantité d'eau ajoutée. Il est digne de remarque que l'hydrate $AzHO^6 + 3HO$ est le moins volatil sous la pression ordinaire de tous les hydrates de l'acide nitrique.

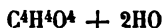
reste constante au-dessus de 300°, tandis qu'elle décroît constamment à partir du point d'ébullition jusqu'à 300°. On peut appliquer la même remarque à l'acide hypoazotique, pour ne pas considérer la formule Az^2O^8 comme justifiée par les déterminations de densité de vapeur.

Fx L.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 381. Juin 1861.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, T. VII, p. 50, et T. XII, p. 76.

Le temps de transpiration de l'acide acétique ($C^4H^4O^4$) est de 1,2801 ; le maximum de retard par l'addition de l'eau correspond à l'hydrate



dont le temps de transpiration est de 2,7040. Pour les acides butyrique et valérianique les choses se passent à peu près de la même manière, tandis qu'avec l'acide formique on n'observe rien de semblable.

L'acide sulfurique traverse un tube capillaire 21,6514 fois plus lentement que l'eau ; cependant l'addition de 17,5 parties d'eau à 100 parties d'acide augmente encore le temps de transpiration jusqu'à 23,7706, qui est le maximum pour les hydrates de cet acide. On remarquera que la quantité d'eau, 17,5 parties, ajoutée à 100 parties d'acide sulfurique, s'approche beaucoup de 18,36 parties, nombre qui correspond à la formule $SHO^4 + HO$.

Avec l'acide chlorhydrique on ne remarque de retard sensible que pour l'hydrate $HCl + 12HO$ (1).

L'auteur avait supposé que la glycérine, d'après son caractère d'alcool triatomique, pourrait donner un hydrate $C^6H^8O^6 + 18HO$, correspondant à l'hydrate à 6 équivalents d'eau formé par l'alcool ordinaire ; mais les expériences de transpiration ne donnent aucune indication d'un tel composé.

L'acétone se fait remarquer par la rapidité de sa transpiration et le retard considérable qu'elle subit par l'addition de l'eau. Tandis que l'acétone pure n'exige, pour la transpiration, qu'un temps représenté par 0,401, le temps de transpiration de l'hydrate $C^6H^8O^2 + 12HO$ est quatre fois plus grand, ou 1,604.

En comparant les temps de transpiration et les points d'ébullition des alcools méthylique, éthylique et amylique, on a :

	Temps de transpiration.	Point d'ébullition.
Alcool méthylique	0,630	66°
Alcool éthylique	1,195	78°,5
Alcool amylique	3,649	132°

De même, pour les quatre éthers suivants, on a :

	Temps de transpiration.	Point d'ébullition.
Ether formique	0,511	55°,5
Ether acétique	0,553	74°,0
Ether butyrique	0,750	119°,0
Ether valérianique	0,827	133°,5

(1) M. Rüdorff conclut des résultats de ses expériences sur la congélation des dissolutions salines que l'acide chlorhydrique, dissous dans l'eau, s'y trouve à l'état de ce même hydrate $HCl + 12HO$. (Voir le *Monatsbericht der Koeniglichen Preussischen Akademie der Wissenschaften*, année 1862, p. 164.) G. C. F.

De sorte que, dans chacune de ces deux séries, si l'on range les corps d'après le temps qu'ils exigent pour traverser un tube capillaire ou d'après leurs points d'ébullition, on trouve le même ordre de succession. Il paraît donc exister une certaine corrélation entre la volatilité et la transpiration; les corps à poids atomique élevé possèdent en général une faible volatilité et une transpiration lente.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la nitrification, par M. C. F. SCHÖNBEIN (1).

Sur les réactifs les plus sensibles de l'acide azoteux et de l'acide azotique. L'acide azoteux, de même que l'acide hypoazotique mélangé avec l'eau, constitue un liquide qui jouit de propriétés oxydantes beaucoup plus énergiques que celles d'une solution d'acide azotique d'égale dilution. L'eau contenant — de AzO^3 ou de AzO^4 , bleuit instantanément l'empois ioduré; des proportions infiniment moindres des mêmes corps peuvent encore déterminer la même réaction en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, ce qui tient sans doute à cette circonstance que cet acide empêche la formation de l'azotite de potasse.

L'acide azotique d'une densité de 1.35, parfaitement exempt d'acide hypoazotique et additionné d'une petite quantité d'eau, ne décompose pas l'iodure de potassium à la température ordinaire, et par suite ne bleuit pas l'empois ioduré. Le même acide, étendu de 100 fois son volume d'eau et mis en contact avec une baguette de zinc, colore instantanément ce réactif. La réaction a lieu encore au bout d'un certain temps, surtout en présence de l'acide sulfurique, même lorsque l'acide azotique est étendu de 10,000 fois son volume d'eau.

Action des trois modifications de l'oxygène sur les azotites. — L'oxygène actif négatif (ozone) transforme rapidement les azotites en azotates, ainsi qu'on peut s'en assurer au moyen de l'empois d'amidon ioduré.

L'oxygène actif positif est sans action sur les azotites. On sait que M. Schönbein a signalé la présence de cette modification de l'oxygène, à l'état libre, dans la chaux fluatée de Wölsendorf. Un fragment de cette chaux fluatée, broyé avec une solution très-étendue d'un azotite, donne une liqueur dans laquelle on peut reconnaître simultanément la présence de l'azotite et de l'eau oxygénée.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 193. 1861. N° 20.

L'*oxygène ordinaire* est incapable de transformer les azotites en azotates. Une bande de papier imbibée d'une solution d'azotite peut rester pendant des mois en contact avec l'air dans un vase clos, sans que l'azotite soit suroxydé. A l'air libre, la transformation s'opère, mais c'est évidemment par l'action de l'ozone atmosphérique.

L'*oxygène actif négatif (ozone)* et l'*oxygène actif positif*, lorsqu'ils sont engagés dans une combinaison, se comportent vis-à-vis des azotites comme les mêmes modifications de l'oxygène à l'état libre. Les peroxydes de plomb et de manganèse n'agissent pas sur les azotites même à chaud, lorsqu'ils sont seuls; mais si l'on ajoute au mélange de l'acide azotique étendu, il y a immédiatement oxydation de l'acide azoteux, avec formation d'azotate de protoxyde de plomb ou de protoxyde de manganèse. L'acide permanganique se comporte exactement de la même manière.

L'eau oxygénée peut rester pendant des semaines en contact avec un azotite sans agir sur lui. Par l'addition d'une certaine quantité de mousse de platine, on obtient la transformation de l'azotite en azotate; mais M. Schönbein admet, comme on sait, que la mousse de platine jouit de la propriété de rendre négatif une partie de l'oxygène positif du peroxyde d'hydrogène.

Transformation des azotates alcalins en azotites. Une solution d'azotate d'ammoniaque, mise en contact pendant quelques instants avec une baguette de cadmium, devient capable de produire les réactions des azotites. Si l'action est prolongée pendant quelque temps, on peut trouver dans la solution de l'azotite de cadmium.

Le zinc agit de la même manière, quoique plus lentement, sur l'azotate d'ammoniaque; toutefois, il n'a pas été possible de trouver de l'azotite de zinc dans la liqueur, quoique cette dernière renferme de l'azotite d'ammoniaque.

Les autres azotates alcalins et les azotates de cadmium et de zinc sont également réduits à l'état d'azotites par le cadmium et le zinc. Il n'est pas nécessaire d'ajouter que cette réduction se fait avec beaucoup plus d'énergie à chaud.

Le plomb, le potassium et le sodium se comportent comme le zinc et le cadmium.

On peut tirer parti de cette transformation des azotates en azotites par le zinc, et particulièrement par le zinc amalgamé, pour mettre en évidence des traces d'azotates, au moyen de l'empois ioduré et de l'acide sulfurique.

Ce ne sont pas seulement certaines substances métalliques qui sont

susceptibles de réduire ainsi les azotates; le même pouvoir appartient à divers corps non métalliques, à l'hydrogène électrolytique, aux matières albumineuses, à l'amidon, au sucre de lait, au glucose. Le sucre de canne en est privé. Cette propriété de l'amidon rend nécessaire l'emploi d'eau pure pour la préparation de l'empois ioduré. Avec une eau renfermant des nitrates, l'amidon réduirait peu à peu ces derniers et l'on verrait apparaître la coloration due à ces azotites, surtout par l'addition de l'acide sulfurique étendu.

Action de l'oxygène sur l'ammoniaque en présence des oxydes de cuivre et du nickel. Nous avons déjà rendu compte (1) des observations de l'auteur relatives à la production de l'azotite d'ammoniaque par l'action simultanée de l'oxygène et du cuivre, de ses oxydes, ou même du carbonate de cuivre sur une solution d'ammoniaque.

Le nickel métallique poreux agit comme le cuivre, mais d'une manière moins énergique.

Sur la production de l'azotite d'ammoniaque dans l'air et dans l'eau. Les fumées blanches qui entourent le phosphore pendant sa combustion lente ne sont pas formées d'acide phosphoreux, comme on l'admet généralement, mais bien d'azotite d'ammoniaque. Il est facile de s'en assurer en suspendant une petite éponge imbibée d'eau pure dans un flacon renfermant de l'eau et des bâtons de phosphore. L'eau exprimée de l'éponge, pourvu que celle-ci n'ait pas été en contact avec le phosphore ou avec l'eau du flacon, n'est nullement acide, et donne, après un temps suffisant, les réactions de l'acide azoteux et de l'ammoniaque.

De l'acide phosphatique, ayant été saturé par un lait de chaux, et la liqueur ayant été filtrée, évaporée et traitée par le carbonate de potasse, on a obtenu de l'azotate de potasse; la production de l'azotate se comprend aisément; elle doit être attribuée à l'action de l'ozone sur l'azotite d'ammoniaque.

L'auteur admet que l'azotite se forme par la combinaison directe de 2 atomes d'azote avec 3 molécules d'eau, sous certaines influences particulières.

Sur la production de l'acide azotique avec l'oxygène ordinaire et l'azote, sous l'influence de l'électricité. En étudiant l'action des étincelles d'induction sur un mélange de 4 à 5 volumes d'oxygène et de 1 volume d'azote, soit sec, soit humide, M. Schönbein a reconnu que probablement il se forme d'abord seulement de l'acide hypoazotique, qui donne de l'acide azotique au contact de l'eau, en même temps que de

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 465.

l'acide azoteux. Ce dernier est transformé en acide azotique par l'ozone qui se produit sous l'influence des étincelles électriques, de sorte qu'à la longue on obtient un liquide ne renfermant que de l'acide azotique.

Sur l'existence des azotites dans la nature. Contrairement à ce qui est généralement admis, les azotites se trouvent fréquemment dans la nature. L'azotate de soude du Chili renferme de petites quantités d'acide azoteux et d'ammoniaque, qui sont peut-être, d'après M. Schönbein, les témoins de la manière dont ce sel a pris naissance par l'action des matières azotées organiques (guano) et de l'air atmosphérique sur le carbonate de soude.

Le salpêtre des murailles donne également les réactions de l'acide azoteux et de l'ammoniaque.

Les eaux de pluie et de neige renferment toujours des azotites en quantités variables

Enfin, le *Boletus luridus*, épuisé par l'eau, fournit une liqueur neutre qui bleuit notablement l'empois ioduré, acidulé d'acide sulfurique, et qui, introduite dans un tube et additionnée de potasse, brunit une bande de papier de curcuma suspendue au-dessus de sa surface. Peut-être, dans ce cas, l'azotite d'ammoniaque se forme-t-il aux dépens de l'air, après que le champignon a été divisé, par l'action d'une matière ozonisante dont M. Schönbein a signalé l'existence dans ce bolet.

Note sur l'iodure de soufre, par M. L. LAMERS (1).

Par l'évaporation lente de solutions de soufre et d'iode dans le sulfure de carbone, on obtient des cristaux ayant la forme et la couleur de l'iode, mais renfermant du soufre. Exposés longtemps à l'air, ils perdent leur iode en laissant un squelette de soufre qui conserve la forme du cristal primitif. Leur composition se rapproche beaucoup de celle exigée par la formule SI^3 . La constance de ce rapport, dans des cristaux provenant de solutions qui renfermaient l'iode et le soufre en proportions très-variables, tend à prouver que l'on a affaire à une combinaison définie, tandis que l'identité de la forme avec celle de l'iode et la facile décomposition des cristaux ferait supposer, au contraire, que c'est simplement de l'iode mélangé avec une petite quantité de soufre.

Par sublimation d'un mélange d'iode et de soufre, on n'obtient pas un produit de composition constante; la quantité de soufre croît avec la température à laquelle on a fait l'opération.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 349, 1861. Nos 21 et 22.

Ainsi que l'a fait voir Grosourdi (1), l'hydrogène sulfuré donne, avec une solution aqueuse de trichlorure d'iode, un précipité rouge. L'auteur a analysé ce précipité et reconnu qu'il renferme S^3I . Fraîchement préparé, il est mou; après dessiccation, il constitue une masse amorphe d'un brun noir, fusible un peu au-dessus de 60° . Une solution d'iodure de potassium lui enlève partiellement l'iode qu'il renferme. A l'air, une portion de l'iode se volatilise.

Avec le pentachlorure d'iode et l'hydrogène sulfuré, il se produit de même un précipité rougeâtre; mais celui-ci ne renferme que des traces d'iode. On obtient un précipité analogue en ajoutant une petite quantité d'hydrogène sulfuré à une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Sur l'acide perchlorique, ses hydrates et quelques-uns de ses sels,
par M. H. E. MOSCOE (2).

L'acide perchlorique aqueux a été préparé en faisant bouillir de l'acide hydrofluosilicique avec du chlorate de potasse. Pour une quantité d'acide hydrofluosilicique provenant de 1 kilogramme de chaux fluatée, on a employé 600 grammes de chlorate. Après refroidissement, la liqueur limpide a été décantée et concentrée par l'ébullition, ce qui a occasionné le dépôt d'une nouvelle quantité de fluosilicate de fluorure de potassium; on a séparé ce dernier et continué l'évaporation jusqu'à ce qu'on ait vu paraître des vapeurs blanches épaisses d'acide perchlorique. A ce moment, on a commencé la distillation. La décomposition de l'acide chlorique se fait très-tranquillement. Le produit distillé a été purifié d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique au moyen du perchlorate d'argent et de baryte, et enfin rectifié. 4 kilogrammes de chlorate de potasse ont fourni environ 500 grammes d'une solution très-concentrée d'acide perchlorique, incolore, pesante, huileuse et ressemblant à l'acide sulfurique concentré.

Quand on chauffe l'acide aqueux dans une cornue, avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on voit se dégager vers 100° d'épaisses vapeurs, et une liqueur jaune très-mobile se condense dans le récipient. La température s'élève peu à peu jusqu'à 200° ; à ce moment, il passe des gouttes huileuses lourdes qui se prennent en masse cristalline lorsqu'elles arrivent au contact du liquide du récipient.

Le liquide mobile qui passe en premier lieu est l'acide perchlorique normal ClO^4H , que l'on peut préparer d'une manière plus avantageuse

(1) Gmelin, *Handbuch*, t. I, p. 707.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 346. [Nouv. sér., t. XLV.] Mars 1862.

en distillant 1 partie de perchlorate de potasse avec 4 parties d'acide sulfurique concentré. On pousse la distillation jusqu'au moment où les gouttelettes qui passent ne cristallisent plus. Avec 160 grammes de chlorate, on obtient de la sorte 14 grammes de cristaux souillés d'acide sulfurique. On fond les cristaux et on les introduit dans une petite cornue qu'on chauffe avec précaution. A 110° il se produit la même décomposition que dans l'opération précédemment décrite. Il se dégage des vapeurs chlorées et l'acide pur se condense dans le récipient, ordinairement jaune ou brunâtre, mais souvent aussi incolore, lorsqu'on a opéré avec précaution.

Dès qu'on voit se former des cristaux dans le col de la cornue, on arrête la distillation.

L'acide perchlorique est extrêmement avide d'eau et il faut se hâter de l'enfermer hermétiquement, en employant de préférence des ampoules de verre à pointes effilées.

L'auteur a fait l'analyse de cet acide, d'une part en transformant l'acide en sel de potasse, et de l'autre en déterminant le poids de baryte nécessaire pour neutraliser une quantité connue de l'acide.

La densité de l'acide perchlorique pur est de 1,782 à 15°,5. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il produit un bruit pareil à celui d'un fer rouge. Il fait explosion au contact du papier, du bois et particulièrement du charbon de bois. Avec l'alcool, il se mélange tranquillement en s'échauffant et donne de l'éther. Toutefois, dans une expérience, on a eu une violente explosion. Avec l'éther, l'acide perchlorique fait explosion. Il exerce une action vive et très-douloureuse sur la peau. On ne peut pas le distiller. Dans une expérience tentée par M. Roscoe, l'acide a commencé à se décomposer vers 75°; à 92°, la température est restée constante pendant quelque temps, et il a passé un gaz ayant l'odeur de l'acide hypochlorique, et quelques gouttes d'un liquide rouge de brome. Un instant plus tard, il s'est produit une violente explosion. Le récipient a été brisé, et la matière restant dans la cornue s'est prise en une masse de cristaux blancs renfermant 87,76 % d'acide perchlorique.

L'acide perchlorique se décompose spontanément, avec explosion, au bout de quelques jours, même dans l'obscurité.

Hydrate d'acide perchlorique, $\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. C'est l'acide perchlorique cristallisé de Sérullas, qu'on a généralement considéré comme l'acide ClO_4H . Le meilleur procédé pour l'obtenir pur consiste à ajouter à l'acide concentré pur la quantité d'eau nécessaire pour que le mélange se prenne en masse par le refroidissement. Les cristaux forment

des aiguilles qui ont souvent plusieurs centimètres de long; cela arrive surtout par le refroidissement d'une solution d'acide renfermant un excès d'eau. Les cristaux fument à l'air et tombent en déliquescence. Leur point de fusion est situé entre 50 et 51°. Ils se dissolvent dans l'eau avec élévation de température et agissent avec moins d'énergie sur les matières organiques que l'acide pur. Ils peuvent pourtant, surtout à l'état liquide, allumer le papier et le bois.

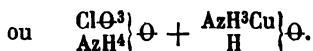
Acide perchlorique aqueux. Lorsqu'on soumet à la distillation l'acide perchlorique étendu, on voit passer d'abord de l'eau, puis de l'acide étendu, et enfin, à 200°, un acide de composition constante renfermant 71,6 % environ de ClO_4H .

Cette composition ne correspond pas à une formule simple; l'hydrate $\text{ClO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ exigerait 73,63 %.

Cet acide est très-sirupeux et ressemble à l'acide sulfurique concentré.

Perchlorate d'ammoniaque. Ce sel est anhydre, et ainsi que l'a fait voir M. Mitscherlich, isomorphe avec le sel de potasse. Il n'est pas déliquescent.

Perchlorate de cuprammonium $2\text{AzH}_4\text{O} \cdot \text{CuClO}_4$,



Il s'obtient en dissolvant du carbonate de cuivre dans l'acide perchlorique, sursaturant par l'ammoniaque et versant sur la solution une couche d'alcool. Il se forme de petits cristaux qui se résolvent à l'air en une poudre verte.

Le *perchlorate ferreux* $\text{FeClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu en dissolvant du fer dans l'acide perchlorique étendu. Très-déliquescent, il ne perd de l'eau ni dans le vide sec ni à 100°. Il forme des cristaux d'un blanc verdâtre.

Le *perchlorate mercurieux* $\text{Hg}^2\text{ClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ et celui de *plomb* $2(\text{PbClO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$, sont tous deux déliquescents et ne perdent d'eau ni dans le vide sec ni à 100°.

Dans l'analyse des sels précédents, l'acide perchlorique a été, en général, dosé à l'état de perchlorate de potasse.

Préparation de l'iodure de potassium avec le sulfate de potasse,
par M. H. PETTENKOFER (1).

Le procédé de M. Pettenkofer est une modification du procédé de M. Liebig publié dans ce volume, p. 213.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXI, p. 225. [Nouv. sér., T. XLV.]
Février 1862.

Une partie de phosphore, placée dans une capsule avec 36 parties d'eau chaude, est additionnée successivement d'iode en poudre fine aussi longtemps que ce dernier se dissout sans coloration. Il en faut environ 13,5 parties. La liqueur limpide est décantée pour la séparer d'une petite quantité de phosphore amorphe qui s'est formée. Ce dernier est lavé avec une petite quantité d'eau. Les liqueurs réunies sont traitées par un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline, puis filtrées, et le résidu est bien lavé. La solution est ensuite additionnée de 9 parties de sulfate de potasse dissoutes dans 48 parties d'eau chaude. Au bout de 6 heures, le mélange est filtré, le résidu lavé, le liquide évaporé jusqu'à ce qu'il soit réduit à 1 litre environ, puis additionné de carbonate de potasse tant qu'il se précipite du carbonate de chaux. Une nouvelle filtration et une évaporation fournissent des cristaux d'iodure de potassium pur. On en a obtenu 13 parties, et, par une nouvelle évaporation des eaux-mères, encore 3,5 parties.

Sur la présence du rubidium dans un certain nombre de végétaux,
par M. L. GRANDEAU (1).

1° *Tabac*. Feuilles de Kentucky et de la Havane.

L'eau ayant servi au lavage prolongé des feuilles fournit un salin riche en potasse, où l'analyse spectrale indique la présence de la chaux, de la lithine, du potassium et du rubidium. La quantité de lithine est très-faible; il y a au contraire une proportion notable de rubidium.

2° *Café et thé*. Les cendres de ces végétaux sont riches en potasse; elles renferment des quantités notables de rubidium et pas trace de lithine. Le café est plus riche en rubidium que le tabac.

3° *Raisins*. L'eau-mère provenant du traitement des tartres bruts donne une cendre contenant une quantité très-faible de rubidium.

Sur la réduction du perchlorure de fer par le platine, le palladium et l'or. Réduction des chlorures d'or et de palladium par le platine,
par M. C. SAINTPIERRE (2).

MM. Béchamp et Saintpierre ont annoncé antérieurement que le platine enlève le chlore au perchlorure de fer; M. Personne attribue cette réduction à la chaleur. Dans ce nouveau travail, M. Saintpierre maintient ses premières conclusions, et ajoute des expériences sur le palladium et l'or.

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1057.

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1077.

1° *Palladium*. 0^{gr},14 de palladium ont été introduits dans un ballon avec une solution de perchlorure de fer. Au bout d'une heure d'ébullition, tout le palladium était dissous.

Un ballon témoin, renfermant du perchlorure de fer seul, chauffé pendant le même temps, n'a pas indiqué traces de réduction.

L'auteur s'est assuré par une expérience directe que la dissolution du palladium n'est pas due à la faible quantité d'acide chlorhydrique ajoutée au perchlorure de fer pour empêcher la formation d'un oxychlorure.

2° *Or*. La réduction est très-lente et très-difficile, mais elle n'est cependant pas douteuse.

3° *Réduction des chlorures d'or et de palladium par le platine*. Une lame de platine pesant 1^{gr},177, chauffée au bain-marie dans un tube scellé avec une dissolution étendue de chlorure de palladium, pendant vingt heures, ne pesait plus que 1^{gr},175. Du palladium était précipité. Une lame de platine pesant 1^{gr},5820, chauffée dans les mêmes conditions avec du chlorure d'or, n'a rien précipité ; mais elle s'est dorée d'une façon très-solide ; elle pesait 1^{gr},5855.

Sur quelques alliages d'or et d'étain, par MM. A. MATTHIESSEN et M. DE ROSE (1).

Ayant fondu dans une atmosphère réductrice des alliages d'or et d'étain en diverses proportions, les auteurs ont obtenu, lorsque l'alliage ne renfermait pas plus de 43,9 % d'or, des cristaux d'une composition variable, avec une forme cristalline constante. L'or a varié dans les cristaux depuis 43,6 jusqu'à 27,4 %, le résidu présentant toujours une composition différente de celle des cristaux.

La forme appartient au type du prisme droit à base carrée.

Angles principaux :

$$P \text{ sur } a^1 = 129^{\circ},33'$$

$$P \text{ sur } a^2 = 169^{\circ},10'$$

$$P \text{ sur } b^1 = 139^{\circ},50'$$

Outre les faces P, a^1 , a^2 , b^1 , M. Miller, qui a fait la détermination de cristaux, a encore observé les suivantes : a^4 , $a^{\frac{1}{2}}$, $a^{\frac{1}{3}}$, b^2 .

Civage parallèle à la base ; couleur gris d'étain ; très-fragiles.

Ces faits s'accordent avec ceux découverts par M. Cooke (2), qui a trouvé des variations analogues de composition dans les cristaux d'un alliage de zinc et d'antimoine.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 319. 1861. Nos 21 et 22.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 1.

Sur les alliages de plomb et de zinc, de bismuth et de zinc,
par MM. A. MATTHIESSEN et M. DE BOSE (1).

Dans les conditions où se sont placés les auteurs (fusion sur une lampe de Bunsen à quatre bécés, et refroidissement lent dans un moule d'argile poreuse), le zinc ne dissout pas plus de 1,2 % de plomb, et le plomb pas plus de 1,4 % de zinc. De même le zinc ne dissout pas plus de 2,4 % de bismuth, et le bismuth de 8,6 à 14,3 % de zinc. Les alliages en proportions différentes obtenus par un refroidissement rapide, doivent être regardés comme un mélange mécanique de deux alliages des deux métaux employés, ayant chacun la composition qui vient d'être indiquée.

Recherches sur quelques tungstates et sur quelques combinaisons
de l'oxyde de tungstène, par M. C. SCHEIBLER (2).

Extraction de l'acide tungstique. Le wolfram bien pulvérisé est exposé pendant une heure et demie ou deux heures à la température d'un bon fourneau à vent, avec le tiers de son poids de carbonate de soude pur anhydre. La masse résultant de cette fusion, grossièrement concassée et traitée par l'eau bouillante, donne une solution qui est modérément concentrée par évaporation, puis additionnée à chaud d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle n'offre plus qu'une faible réaction alcaline. Par l'action de l'acide chlorhydrique, il se sépare des masses caséuses blanches ou jaunâtres d'hydrate d'acide tungstique, qui se redissolvent d'autant plus facilement dans la liqueur que celle-ci est plus alcaline. Quand la solution n'est plus que faiblement alcaline, on la filtre à chaud. Elle laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation de tungstate de soude. Une nouvelle évaporation fournit encore un second dépôt. Tous les cristaux obtenus sont purifiés par plusieurs cristallisations successives.

Les eaux-mères les plus pures sont précipitées à chaud par le chlorure de calcium; le dépôt de tungstate de chaux qui se produit, bien lavé, d'abord à l'eau, puis à l'eau de chaux, est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique. L'hydrate d'acide tungstique qui reste est lavé par décantation, puis conservé sous l'eau. Il sert à préparer les sels d'ammoniaque et le métatungstate de soude.

Le résidu du traitement de la masse fondue par l'eau bouillante est

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 323. 1861. N° 21 et 22.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIII, p. 273. 1861. Nos 13 et 14.

repris par l'acide chlorhydrique pour enlever les oxydes de fer et de manganèse, puis lavé et fondu une seconde fois avec du carbonate de soude. Le résidu de cette nouvelle opération renferme tout l'acide niobique du wolfram et peut servir à l'extraction de ce corps.

Méthodes de séparation de l'acide tungstique et des alcalis. L'auteur a essayé les trois méthodes de Scheele, de Berzelius et de M. Margueritte, et les a trouvés très-exactes, particulièrement celle de Berzelius.

La première de ces méthodes consiste à traiter le tungstate dissous ou finement pulvérisé par un excès d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique, à évaporer à sec, à chauffer à 110° ou 112° , à reprendre par l'eau et à filtrer. C'est une méthode générale.

D'après la seconde, applicable seulement aux tungstates solubles, on précipite la solution par l'azotate mercureux, on filtre, on lave, on calcine et on pèse. La base peut être dosée dans la liqueur filtrée.

D'après la troisième méthode, spécialement destinée aux sels alcalins, on mélange la solution avec un excès d'acide sulfurique étendu ; on évapore au bain-marie, et on calcine faiblement de façon à chasser l'excès d'acide sulfurique. On reprend par l'eau, et on sépare par filtration l'acide tungstique.

Lorsqu'on a séparé la base, il faut toujours avoir soin d'y rechercher l'acide tungstique, dont il est facile de reconnaître la présence par la coloration bleue que produit l'addition d'une petite quantité de zinc métallique à la solution acidulée de la base.

Tungstates. D'après M. Scheibler, les bitungstates, auxquels on attribue généralement la formule $RO,2WO^3$, ont une composition exprimée par la formule $RO^3,7WO^3$ ou $2RO,3WO^3 + RO,4WO^3$.

Il a examiné les sels suivants :

Tungstate de soude ($3NaO,7WO^3 + 16Aq$). C'est le sel obtenu comme il a été indiqué plus haut. Il se présente en beaux cristaux d'un blanc d'émail, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique

(M sur M = $130^{\circ},50'$; M sur P = $117^{\circ},38'$),

inaltérables à l'air ordinaire, efflorescents dans l'air sec, perdant à 100° 12 atomes d'eau, à 300° à peu près toute leur eau, et restant toujours solubles. Par la calcination, le sel fond et se convertit en une masse cristalline renfermant les deux sels $2NaO,3WO^3$ et $NaO,4WO^3$, qui peuvent être séparés à l'aide de l'eau, le premier étant soluble. Le second est insoluble et se présente en lamelles nacrées.

En faisant cristalliser la solution par évaporation à une température comprise entre 80 et 100° , on obtient des cristaux d'une autre forme, ne renfermant que $14Aq$.

Tungstate de potasse ($3\text{KO}, 7\text{WO}^3 + 6\text{Aq}$). On l'a préparé en décomposant le carbonate de potasse par l'acide tungstique. Il est peu soluble dans l'eau.

Le *tungstate d'ammoniaque* ($3\text{AzH}^4\text{O}, 7\text{WO}^3$) renferme 6Aq, lorsqu'il a cristallisé à froid, et seulement 3Aq lorsqu'il a cristallisé à chaud. Le tungstate de *lithine* est très-soluble, et cristallise très-facilement avec 19Aq.

Tungstate de baryte. Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte dans une solution chaude de tungstate de soude aussi longtemps que le précipité se redissout et qu'on laisse ensuite refroidir, on voit se précipiter une poudre cristalline qui contient $2\text{NaO}, \text{BaO}, 7\text{WO}^3 + 14\text{Aq}$.

Les eaux-mères de ce sel, additionnées d'une nouvelle quantité d'eau de baryte, laissent déposer un second précipité ne renfermant plus de soude, et dont la formule est $\text{BaO}, \text{WO}^3 + 1/2\text{Aq}$.

Métatungstates. Pour préparer les métatungstates alcalins, le meilleur moyen est de faire bouillir une solution de tungstate avec un excès d'hydrate d'acide tungstique, jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique. Il ne reste plus alors qu'à évaporer lentement la solution au-dessus de l'acide sulfurique.

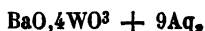
Quant aux autres métatungstates, on peut les obtenir par double décomposition avec le sel de baryte, ou bien en saturant l'acide métatungstique par les carbonates.

Les métatungstates, séchés dans le vide ou à 100° , renferment encore 1 molécule d'eau, qui ne peut être chassée que par la calcination.

Le *métatungstate de soude* peut être obtenu, comme il a été dit plus haut, par la calcination du tungstate. Le quadritungstate anhydre, qui reste insoluble après la calcination du tungstate, peut être considéré comme du métatungstate anhydre. En le chauffant à 110 ou 120° en vase clos avec de l'eau, on le transforme en métatungstate soluble et cristallisable. Préparé ainsi ou par un autre procédé, le métatungstate de soude renferme $\text{NaO}, 4\text{WO}^3 + 10\text{Aq}$. Il cristallise en beaux octaèdres blancs appartenant probablement au type régulier. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau chaude.

Le *métatungstate de potasse* $\text{KO}, 4\text{WO}^3 + 8\text{Aq}$, cristallise aussi en beaux octaèdres efflorescents. Celui d'*ammoniaque* $\text{AzH}^4\text{O}, 4\text{WO}^3 + 8\text{Aq}$, peut être obtenu en chauffant le tungstate d'ammoniaque à 250 ou 300° pendant un certain temps, reprenant par l'eau et filtrant. Les cristaux ressemblent à ceux des deux sels précédents.

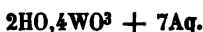
Le *métatungstate de lithine* est incristallisable. Celui de *baryte*



prend naissance lorsqu'on mélange une solution de chlorure de baryum avec l'un des métatungstates alcalins. Il cristallise en beaux octaèdres basés du type du prisme à base carrée, modifiés sur leurs angles par les faces du prisme. (a' sur a' = arêtes culminantes = 107°, 47'; arêtes latérales, 112°, 55'; a' sur P = 123°, 32'; M sur a' = 126°, 7'.) Il est très-soluble dans l'eau chaude. L'eau froide le dédouble en acide métatungstique et en une poudre blanche $\text{BaO}, 3\text{WO}^3 + 6\text{Aq}$, susceptibles de se combiner de nouveau par l'ébullition.

Le métatungstate de baryte s'effleurit au-dessus de l'acide sulfurique. Il perd 6 équivalents d'eau à 160°.

L'hydrate métatungstique s'obtient en décomposant le métatungstate de baryte par l'acide sulfurique. Sa solution aqueuse est incolore, fortement acide, capable de décomposer les azotates et les chlorures. Évaporé dans le vide sec, il cristallise en petits octaèdres qui paraissent appartenir au type du prisme à base carrée, et qui renferment



Ils perdent 7HO à 100°, et les autres 2HO [seulement par la calcination (1)]. On peut faire bouillir ses solutions sans les décomposer; cependant, lorsqu'elles dépassent un certain degré de concentration, elles se prennent en masse et se transforment en hydrate blanc ou jaune d'acide tungstique ordinaire.

L'hydrogène sulfuré est sans action.

L'auteur a encore étudié les métatungstates suivants : *Métatungstate de strontiane* $\text{SrO}, 4\text{WO}^3 + 8\text{Aq}$, en octaèdres à base carrée; de *chaux*, renfermant 10HO; de *magnésie* $\text{MgO}, 4\text{WO}^3 + 8\text{HO}$, en cristaux appartenant probablement au type du prisme rhomboïdal oblique; de *cérium*, de *lanthane* et de *didyme*, tous trois cristallisables; de *glucine*, en lamelles déliquescentes; d'*alumine* et de *peroxyde de fer*, incristallisables; de *protoxyde de fer*; de *protoxyde de manganèse* $\text{MnO}, 4\text{WO}^3 + 10\text{HO}$,

(1) D'après le mode de préparation des métatungstates, et d'après la composition de l'hydrate d'acide métatungstique, on ne peut guère douter que ce corps ne soit analogue à l'acide dilactique que nous avons fait connaître, M. Wurtz et moi (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 112), et aux acides ditartrique et disuccinique, dont M. Schiff vient d'annoncer la production dans des circonstances analogues (*Comptes rendus*, t. LIV, p. 1075). Ainsi on aurait pour l'a-

acide métatungstique la formule $\left. \begin{matrix} 2\text{WO}^3 \\ 2\text{WO}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\} \text{O}^6$, et pour les métatungstates $\left. \begin{matrix} 2\text{WO}^3 \\ 2\text{WO}^3 \\ \text{M}, \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^6$.

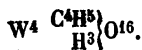
Les métatungstates renferment tous en effet 1 molécule d'eau qui ne peut être chassée qu'à des températures élevées. Cette manière de voir serait très-naturelle si l'on admettait pour l'acide tungstique ordinaire la formule $\left. \begin{matrix} 2\text{WO}^3 \\ 2\text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}^4$, ce qui s'accorde avec les analyses anciennes, mais non avec celles de M. Scheibler.

C. F.

en octaèdres à base carrée; de zinc, en cristaux très-solubles renfermant 10HO, de même que le sel de *cadmium*, qui forme des octaèdres brillants à base carrée; de *nickel* et de *cobalt*, le premier en prismes obliques avec 8HO, et le second en octaèdres à base carrée avec 9HO; de *cuivre*, en lamelles renfermant 11HO; d'*argent* $\text{AgO}, 4\text{WO}^3 + 3\text{HO}$, en croûtes cristallines d'un éclat cireux; de *plomb* $\text{PbO}, 4\text{WO}^3 + 5\text{HO}$, et de *protoxyde de mercure* $\text{Hg}^2\text{O}, 4\text{WO}^3 + 25\text{HO}$ (?). Ces deux derniers s'obtiennent en précipitant le métatungstate de soude par l'acétate de plomb ou l'azotate mercurieux. Ils sont insolubles dans l'acide métatungstique.

L'iodure d'éthyle et le métatungstate d'argent réagissent l'un sur l'autre à la température ordinaire, et fournissent une masse sirupeuse incristallisable, très-facilement décomposable, qui paraît être l'*éther métatungstique*.

L'auteur suppose que la formule de ce composé est



Sur les combinaisons de l'oxyde de tungstène. On connaît deux combinaisons de l'acide tungstique avec la soude et la potasse, qui renferment outre l'acide un oxyde inférieur du tungstène (1). L'auteur a préparé deux autres corps analogues, le *tungstate de tungstène et de lithine*, qui s'obtient en petites tables quadrangulaires de couleur bleue, lorsqu'on ajoute de l'étain à du tungstate de lithine en fusion et un sel de soude renfermant $\text{NaO}, \text{WO}^3 + 2(\text{WO}^2, \text{WO}^3)$, qui se dépose en cubes bleus à reflets cuivrés au pôle négatif, quand on fait passer un courant électrique dans du tungstate de soude fondu. Ces cristaux sont inattaquables par les acides et par les alcalis; ils sont bons conducteurs de l'électricité.

Sur le poids atomique du tungstène. Les déterminations de l'auteur ont été faites avec le métatungstate de baryte, qu'il est facile d'obtenir dans un grand état de pureté. L'auteur accorde la préférence aux nombres qu'il a obtenus par le dosage de l'eau dans le sel $\text{BaO}, 4\text{WO}^3, 9\text{HO}$, et qui le conduisent au nombre 92 pour l'équivalent du tungstène.

M. Scheibler, ainsi que M. Riche l'avait déjà admis (2), ne reconnaît que deux modifications de l'acide tungstique, l'acide ordinaire et l'acide métatungstique.

(1) Wöhler, *Poggendorff's Annalen*, T. II, p. 345; Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique* (2^e série), T. LX, p. 271; Wright, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXIX, p. 221; Laurent, *Annales de Chimie et de Physique* (2^e série), T. LXVII, p. 219.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, T. I, p. 5.

Recherches sur les métaux qui accompagnent le platine,
par M. WOLCOTT GIBBS (1).

L'auteur a essayé diverses méthodes indiquées pour l'attaque des métaux qui accompagnent le platine et pour leur séparation (2).

M. Persoz (3) conseille de convertir d'abord les métaux en sulfures. Il porte l'osmiure d'iridium au rouge blanc avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, reprend par l'eau et chauffe le résidu avec de l'oxyde de mercure. Le mercure et l'acide osmique se volatilisent, et il reste de l'oxyde d'iridium. MM. Weiss et Döbereiner ont modifié ce procédé; ils reprennent la masse fondue des sulfures par l'eau et l'acide chlorhydrique, et fondent ensuite les sulfures des métaux du platine avec du carbonate et de l'azotate de potasse. Cette dernière opération n'est pas très-commode à effectuer en grand, la réaction étant trop vive.

Il vaut mieux, selon les indications de M. Genth, réduire d'abord les sulfures à l'état métallique en les évaporant à sec avec un excès d'acide sulfurique, et en calcinant légèrement le résidu. Cette opération doit être répétée deux fois si l'on veut être sûr d'avoir décomposé tous les sulfures. La masse grise spongieuse qui reste est introduite ensuite par petites portions dans le mélange fondu de potasse et de nitre.

L'auteur trouve toutefois que cette transformation préalable en sulfure n'offre pas de grands avantages, et qu'il vaut mieux traiter directement le minerai par les réactifs oxydants.

Des essais faits pour attaquer le minerai en le fondant avec de l'acier, du phosphore, de l'arsenic, du sodium, n'ont pas donné de bons résultats.

L'attaque par le chlore humide, au rouge sombre, de l'osmiure d'iridium mélangé avec du sel marin, telle qu'elle a été indiquée par M. Wöhler (4), réussit très-bien en petit, et pourrait probablement être appliquée en grand si l'on disposait de vases convenables.

MM. Fritzsche et Struve (5) fondent le minerai avec parties égales de

(1) *American Journal of Science and Arts*, 2^e série, t. XXXI, Janvier 1861. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 65. 1861. N^o 18. Et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 99. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

(2) Nous avons déjà donné, t. III de ce *Répertoire*, p. 218, un premier extrait du travail de Wolcott Gibbs. Plusieurs de ces méthodes y sont décrites.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LV, p. 210.

(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXI, p. 161.

(5) *Journal für praktische Chemie*, t. XXXVII, p. 483.

potasse et de chlorate de potasse. La température n'a pas besoin d'être très-élevée ; mais il faut des vases de très-grande dimension.

La méthode de M. Claus consiste, comme on sait, à fondre le minéral avec de la potasse et du nitre, à reprendre par l'eau et à fondre une seconde et une troisième fois, si cela est nécessaire, le résidu dense non attaqué. La séparation des acides osmique et ruthénique se fait par distillation avec un acide. L'auteur propose de remplacer cette distillation par le traitement de la masse fondue et concassée après le refroidissement par l'eau chaude, additionnée d'un dixième de son volume d'alcool. L'osmiate de potasse est réduit à l'état d'osmite KO_2 , et le ruthéniate est entièrement décomposé. Le ruthénium se sépare à l'état d'oxyde noir. Le liquide et la poudre légère qu'il tient en suspension sont décantés, et le résidu est traité une seconde fois par l'eau et l'alcool ; puis, s'il le faut, fondu de nouveau avec la potasse et le nitre.

La solution d'osmite de potasse est décantée du mélange d'oxydes noirs. Ces derniers renferment encore de l'acide osmique qu'il faut en séparer. A cet effet on les lave à l'eau alcoolisée ; on les introduit dans une grande cornue tubulée, dans laquelle on ajoute peu à peu, au moyen d'un tube en S, de l'acide chlorhydrique concentré. La cornue est munie d'un récipient convenable, en communication avec deux ou trois flacons à trois tubulures renfermant une lessive concentrée de potasse et une petite quantité d'alcool. On distille jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'acide osmique dans le col de la cornue. En chauffant doucement le récipient, on chasse tout l'acide osmique dans les flacons. On réunit la liqueur qu'ils renferment à celle obtenue directement par le traitement de la masse fondue, et le tout, évaporé au bain-marie, fournit des cristaux d'osmite de potasse. Il ne reste que des traces d'osmium dans les eaux-mères.

La liqueur brun-rouge restée dans la cornue est évaporée à sec ; le résidu est additionné d'eau et d'acide chlorhydrique, et le mélange évaporé de nouveau à sec. Ce traitement est répété jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de l'acide osmique.

On ajoute alors une solution saturée à froid de chlorure de potassium en grand excès. Celle-ci dissout les chlorures de fer et de palladium, et laisse ceux de platine, d'iridium, de rhodium et de ruthénium sous forme de sels doubles insolubles, qu'on lave encore avec une solution de chlorure de potassium, puis de sel ammoniac.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Examen de l'alunite, de la leewigite et des hydrates d'alumine,

par M. Alexandre **MITSCHEHLICH** (1).

L'auteur commence par décrire avec beaucoup de détails la méthode qui lui a servi pour faire l'analyse de l'alunite. Il insiste sur les erreurs qui proviennent de l'entraînement de certains sels solubles par les précipités, et sur la manière d'éviter ou de corriger ces erreurs.

Les résultats qu'il a obtenus sont les suivants :

I. Alunite de la Tolfa.

II. Alunite de Muzsai (Hongrie), déduction faite de la silice libre.

	I.	II.
Alumine	36,83	39,45
Silice	38,63	36,93
Chaux	0,70	0,49
Baryte	0,29	0,19
Potasse	8,99	10,67
Soude	1,84	"
Eau (par différence)	12,72	12,57
	100,00	100,00

L'eau de l'alunite ne peut être chassée entièrement qu'au rouge sombre. Il se dégage en même temps une faible partie de l'acide sulfurique. En déduisant cet acide sulfurique, on a trouvé pour l'eau chassée 12,67 %.

L'alunite déshydratée, reprise par l'eau, se comporte comme un mélange d'alun anhydre et d'alumine.

L'auteur conclut de cette circonstance et de la température élevée à laquelle l'alunite perd son eau, que cette dernière n'y est pas contenue à l'état d'eau de cristallisation, mais qu'elle est combinée avec une partie de l'alumine, et que la formule de l'alunite est



et non pas, comme on l'avait admis, $\text{KO,SO}^3 + 3(\text{Al}^2\text{O}^3,\text{SO}^3) + 6\text{HO}$.

Hydrate d'alumine. L'hydrate d'alumine précipité par l'ammoniaque du chlorure double d'aluminium et de sodium renferme 3HO, qui ne se dégagent entièrement qu'au rouge sombre. La *gibbsite* de Villarivora (Brésil) commence à perdre son eau à 230°, et exige une température blanche pour l'abandonner entièrement. Elle renferme aussi

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIII, p. 455. 1861. N° 16.

3HO pour Al^2O^3 . Le *diaspore*, qui ne contient que Al^2O^3,HO , exige une température également élevée pour être entièrement déshydraté.

L'alumine qui n'a pas été chauffée au delà du rouge sombre possède la propriété de se combiner avec une certaine proportion d'eau, en dégageant de la chaleur. Il ne paraît pas se produire dans ces circonstances un hydrate défini, mais plutôt un mélange d'hydrate et d'alumine anhydre.

Production artificielle de l'alunite. Lorsqu'on chauffe dans un tube scellé 3 grammes de sulfate d'alumine avec 1 gramme d'alun de potasse et 10 centimètres cubes d'eau, à la température de 230° , il se produit une combinaison cristallisée qui se présente sous le microscope en rhomboédres dont les angles sont de $91^{\circ},30'$ et $88^{\circ},30'$. Ce produit a la forme et la composition de l'alunite naturelle.

On a obtenu également l'alunite de soude et celle d'ammoniaque en remplaçant le sulfate de potasse par les sulfates de soude et d'ammoniaque, et une alunite de peroxyde de fer en prenant du sulfate de peroxyde de fer au lieu de sulfate d'alumine.

L'alunite est accompagnée à la Tolfa et en Hongrie d'une autre substance ne différant de la première que par la présence d'une plus grande quantité d'eau. M. A. Mitscherlich l'appelle *loewigite*, pour rappeler le nom du chimiste qui, le premier, en a donné une bonne analyse. Cette substance est toujours amorphe, compacte ou pulvérulente. Elle perd son eau à une température beaucoup plus basse que l'alunite, ce qui porte l'auteur à lui assigner la formule



On peut l'obtenir artificiellement en chauffant du sulfate de potasse avec du sous-sulfate d'alumine, ou bien de l'alun avec de l'eau à 200° seulement.

L'auteur conclut de ces expériences, ainsi que de l'étude du gisement de l'alunite à la Tolfa, que cette substance a dû se produire par l'action de l'eau à une température élevée sur les sulfates dont l'acide sulfurique provient des solfatares, et les bases des roches attaquées par cet acide, et particulièrement du trachyte, qui est la gangue la plus habituelle de l'alunite.

Suivent encore des expériences sur la volatilité de quelques sels de potasse, de soude, de chaux et de baryte, et sur le pouvoir dissolvant de la baryte pour le platine, l'alumine calcinée, l'oxyde de chrome, le peroxyde de fer calciné et le quartz, puis la description d'un bain de métal pour chauffer les tubes scellés. Cet appareil consiste principale-

ment en une caisse de tôle traversée horizontalement par plusieurs canons de fusil soudés au laiton sur deux des côtés de la caisse, et ouverts à leurs deux extrémités comme les tubes d'une chaudière tubulaire. La caisse est remplie d'un alliage, à parties égales, de plomb et d'étain, qui fond à 180°. Les tubes scellés sont introduits librement dans les canons de fusil, et, s'ils font explosion, leurs fragments sont projetés dans la direction du canon de fusil. Une disposition convenable permet d'allumer et d'éteindre sans danger le gaz qui chauffe le bain métallique et d'observer la température, qui est indiquée par un thermomètre plongeant dans le bain métallique.

Sur le poids atomique du silicium, et remarques sur les poids atomiques, par M. H. SCHIFF (1).

La détermination du poids atomique du silicium a été faite en brisant de petites ampoules de chlorure de silicium dans de l'eau légèrement ammoniacale, laissant reposer plusieurs jours, chauffant à une température voisine de l'ébullition, filtrant, lavant et dosant le chlore dans la liqueur. Deux dosages ont donné en moyenne pour le silicium 28,04, en admettant la formule SiCl_4 pour le chlorure de silicium (2).

L'auteur ajoute quelques remarques sur le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique des corps simples. Ce produit offre deux valeurs différentes, dont l'une est la moitié de l'autre. La première appartient aux éléments gazeux, et l'autre aux éléments solides et liquides.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'emploi de la teinture de cochenille dans l'alkalimétrie et dans l'acidimétrie, par M. C. LUCKOW (3).

L'auteur commence par rappeler les propriétés de la teinture de cochenille. Cette teinture est d'un beau rouge, et, lorsqu'elle est très-étendue, elle passe à l'orangé. Les alcalis, les terres alcalines et leurs

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxx, p. 94. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

(2) Ce nombre est identique avec celui qui a été donné par M. Dumas d'après l'analyse du chlorure de silicium ($\text{Si} = 14,01$, Silice = SiO_2). *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LV, p. 183. P. L.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 424. 1861. Nos 23 et 24.

carbonates font virer ces couleurs au carmin ou au carmin violet. Les acides énergiques étendus et leurs sels acides rétablissent la couleur orangée.

L'acide azotique, l'ammoniaque et les solutions concentrées des carbonates alcalins décolorent complètement la teinture de cochenille au bout d'un temps assez court, et après quelques jours seulement lorsque les liqueurs sont étendues.

La teinture de cochenille se prépare en agitant 3 à 4 grammes de cochenille pulvérisée avec $\frac{1}{4}$ de litre d'un mélange de 3 à 4 volumes d'eau distillée et de 1 volume d'alcool, et filtrant.

Quelques gouttes de ce liquide versées dans 1 litre d'eau distillée, dans laquelle on ajoute ensuite une goutte d'ammoniaque, produisent une coloration sensible, d'abord bleuâtre, puis rouge carmin. Dans ces circonstances, l'eau ne renferme pas $\frac{1}{200000}$ d'ammoniaque.

La teinture de cochenille est un réactif très-sensible du carbonate de chaux; il suffit de 0,00007 de ce sel dissous dans 100 centimètres cubes d'eau pour colorer distinctement la teinture. L'alun lui-même colore la teinture de cochenille en rouge carmin, et cette réaction est même très-sensible; car une liqueur qui ne renferme dans 1 centimètre cube que 0^{sr}.0000045 d'alumine produit encore une belle coloration d'un rouge carmin. Les oxydes et les carbonates de plomb et de zinc agissent de la même manière.

La teinture de cochenille permet d'employer des liqueurs titrées plus étendues qu'on ne le fait d'ordinaire. Avec son aide on peut encore déterminer 0,00002 de potasse ou d'acide sulfurique. Comme l'acide carbonique est sans action sur elle, elle est préférable à la teinture de tournesol pour titrer les carbonates alcalins ou terreux contenus dans une solution.

Sur le dosage volumétrique du fer au moyen de l'hyposulfite de soude,
par M. H. LANBOLT (1).

Ainsi que l'a fait voir M. Mohr (2), le titrage direct du perchlorure de fer au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude ne donne pas de bons résultats. La cause d'erreur réside principalement dans l'action décomposante que l'acide chlorhydrique libre exerce sur l'acide hyposulfureux.

Lorsqu'on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide acétique suffi-

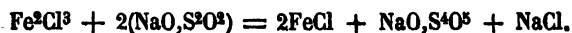
(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 339. 1861. Nos 21 et 22.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 257.

samment étendu, ou que l'on traite la liqueur chlorhydrique étendue par de l'acétate de soude, on voit que l'acide hyposulfureux n'est pas décomposé, même après un temps assez prolongé. On peut, par conséquent, titrer une solution de perchlorure de fer au moyen d'une liqueur d'hyposulfite, en ayant soin d'ajouter d'abord assez d'acétate de soude pour faire apparaître la couleur rouge de l'acétate ferrique, puis assez d'acide chlorhydrique étendu pour faire disparaître de nouveau cette coloration. On verse ensuite dans la solution une quantité connue d'hyposulfite, et on titre l'excès de ce réactif, qui colore la liqueur en violet foncé, au moyen de l'empois d'amidon et d'une solution d'iode.

Les résultats auxquels on arrive sont très-exacts; mais il faut avoir soin de ne pas employer des liqueurs par trop étendues. La quantité minimum de fer qui doit être contenue dans 1 centimètre cube est de 0^m,00012.

1 équivalent de perchlorure de fer décompose exactement 2 équivalents d'hyposulfite de soude :



Sur l'analyse du lait, par M. C. H. de BAUMHAUER (1).

Après avoir montré que les densimètres, les crémomètres, les lactoscopes, de même que la méthode qui consiste à déterminer dans le lait un seul élément, tel que le sucre de lait, ne fournissent pas des résultats méritant confiance, l'auteur indique un procédé pour doser les matières solides du lait. Il obtient une dessiccation rapide et facile du lait en en imbibant du sable soutenu dans un filtre de papier suspendu librement, et exposé à un courant d'air sec, à une température de 60 ou 70° d'abord, élevée ensuite jusqu'à 105°. Les résultats obtenus par la pesée sont très-concordants.

Les matières grasses peuvent être enlevées par un lavage à l'éther, et leur poids déterminé par la perte de poids du filtre renfermant le sable et les matières solides du lait.

Le sucre et les sels solubles sont ensuite dissous au moyen d'une certaine quantité d'eau, et la nouvelle perte déterminée par dessiccation et pesage du filtre. Le liquide sucré est recueilli, et le sucre y est dosé par les procédés ordinaires.

L'auteur donne ensuite un grand nombre d'analyses de lait. Il pense qu'on peut regarder comme falsifié par addition d'eau tout lait qui

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 145. 1861. N° 19.

laisse moins de 110 grammes de résidu solide par mesure (*Kanne*, environ 1 litre).

Le minimum du beurre est de 22 grammes par *Kanne*. Tout lait qui renferme en beurre moins de $\frac{1}{5}$ du poids des matières solides peut donc être regardé comme écrémé.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la synthèse de l'acétylène, par M. BERTHELOT (1).

Le charbon de bois de fusain, privé d'hydrogène par un courant de chlore sec prolongé pendant 6 heures au rouge presque blanc, conduit suffisamment l'électricité, bien que sa structure poreuse nuise au volume et à l'incandescence de l'arc. Tant que la température se maintient au-dessous du blanc éblouissant, l'acétylène ne se manifeste pas; mais dès qu'en écartant les charbons l'arc apparaît avec son éclat normal, l'acétylène prend naissance d'une manière continue. Cependant sa formation est plus difficile qu'avec le charbon de cornue.

Le graphite naturel, purifié par le chlore, se comporte comme le charbon de cornue, à cela près que sa conductibilité est moindre.

Cette expérience est d'autant plus démonstrative que la nature chimique du graphite ne donne lieu à aucune contestation.

Le chlore, le brome, l'iode placés dans l'arc entre des pôles de charbon n'ont donné lieu à aucun phénomène chimique particulier.

Quant à l'azote, M. Berthelot n'a obtenu avec le charbon pur de cornue et 1 litre d'azote qu'une trace impondérable de composé cyanique. Avec du charbon non purifié, 1 demi-litre a fourni environ 4 milligrammes de cyanhydrate d'ammoniaque.

Nouvelles contributions à l'histoire de l'acétylène,

par M. BERTHELOT (2).

I. L'acétylène est décomposé par l'étincelle d'induction avec dépôt de charbon.

II. L'acétylène mêlé de chlore peut soit détoner avec dépôt de charbon, soit s'unir au chlore avec formation d'un chlorure semblable à la liqueur des Hollandais.

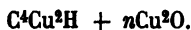
(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1042.

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1044.

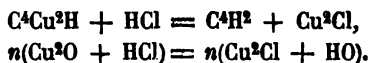
III. L'acétylène se produit en petite quantité 1° en faisant passer l'éther méthylchlorhydrique dans un tube chauffé à une température inférieure au rouge sombre; 2° en faisant passer de l'oxyde de carbone mêlé de vapeurs chlorhydriques sur du siliciure de magnésium chauffé au rouge. En général, il se forme toutes les fois qu'une matière organique traverse un tube rouge, mais il ne prend pas naissance quand on se borne à distiller un sel ou un autre composé organique.

On obtient l'acétylure de cuivre non-seulement avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, mais encore avec le sulfite cuivreux ammoniacal et le protochlorure de cuivre dissous dans le chlorure de potassium.

L'acétylure cuivreux peut être obtenu exempt de chlore et d'azote, mais non d'oxygène; c'est un composé de composition variable, très-altérable, analogue à un oxysulfure. Il paraît répondre à la formule :



La formation de l'acétylène avec l'acétylure s'accomplit selon l'équation suivante :



La présence de l'oxygène dans l'acétylure explique ses propriétés détonantes. Cette détonation s'opère vers 120°; elle donne naissance à de l'eau, du cuivre, du carbone et à de l'acide carbonique mêlé d'un peu d'oxyde de carbone (1).

Sur la présence et sur le rôle de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage, par M. BERTHELOT (2).

1. L'acétylène existe dans le gaz de l'éclairage; on peut l'en séparer sous forme d'acétylure, puis le régénérer à l'état de pureté. Sa présence s'explique facilement, puisque le gaz s'est produit sous l'influence d'une température rouge.

(1) Nous ferons remarquer que M. Miasnikoff (Voir t. III de ce Répertoire, p. 254 [1861], et *Bulletin de la Société chimique* [1861], p. 12) avait indiqué la formation de l'acétylure d'argent, auquel il avait assigné la formule $C^2H^2Ag^2$. Ce composé est détonant par le choc. Il détone aussi au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique gazeux; l'acide chlorhydrique aqueux en dégage de l'acétylène. L'acétylure d'argent en poudre grise résulte de l'action de l'éthylène bromé C^2H^2Br sur l'azotate d'argent ammoniacal. La formule $C^2H^2Ag^2$ ne s'accorderait pas avec celle de M. Berthelot pour l'acétylure de cuivre; on ne s'expliquerait guère d'ailleurs la possibilité de dégager de l'acétylène pur en traitant l'acétylène $C^2H^2Ag^2$ par l'acide chlorhydrique.

Fx L.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1070.

2. La proportion de l'acétylène est très-faible; elle s'élève à peine à quelques dix-millièmes. Cependant son rôle n'est pas sans importance, tant au point de vue des propriétés éclairantes qu'au point de vue de l'odeur. En effet sa composition est celle de la benzine; dès lors on comprend que sa flamme soit fuligineuse et qu'une faible proportion de ce gaz communique un pouvoir éclairant considérable à un gaz peu lumineux par lui-même.

3. Parmi les odeurs simples dont le mélange représente l'odeur définitive du gaz de l'éclairage, celle de l'acétylène est peut-être la plus caractéristique.

Quatre substances principales concourent à l'odeur du gaz de l'éclairage :

1° L'acétylène, qui mélangé avec des traces d'hydrogène sulfuré, reproduit l'odeur du gaz de l'éclairage avec toute sa fétidité.

2° Le sulfure de carbone et les dérivés qu'il fournit sous l'influence de l'humidité.

3° La benzine.

4° La naphthaline, dont l'odeur est surtout marquée dans les coudes des conduites et dans les infiltrations.

L'auteur a cherché à obtenir de l'acétylène en faisant circuler de l'hydrogène entre deux électrodes de charbon, entre lesquels jaillit l'étincelle d'un puissant appareil de Ruhmkorf. Il avait essayé cette expérience sans succès en employant des étincelles longues et déliées; il l'a reprise avec des étincelles larges et courtes jaillissant d'une manière continue entre deux pôles distants de 1 millimètre environ, avec production sensible de chaleur. En opérant avec du charbon de cornue purifié, pendant 1 heure entière, il n'a pas obtenu la moindre trace d'acétylène; l'interposition d'une grande bouteille de Leyde n'a rien changé au résultat. On a obtenu au bout d'une heure une trace impondérable d'acétylène avec du charbon de cornue non purifié.

Nouvelles recherches sur l'acétate d'iode,
par M. P. SCHUETZENBERGER (1).

Pour préparer ce corps, on fait passer un courant d'acide hypochloreux dans de l'acide acétique anhydre, tenant en suspension de l'iode (10 à 15 grammes pour 30 grammes d'acide). L'iode se dissout avec élévation de température; aussi convient-il de refroidir. Au moment où tout l'iode a disparu, la liqueur possédant encore une teinte jaune,

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1026.

on voit se former un abondant dépôt d'aiguilles qui disparaît bientôt sous l'influence du courant d'acide hypochloreux. Il se dégage beaucoup de chlore, le liquide se décolore et il se forme une masse de cristaux grenus incolores.

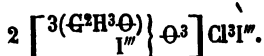
On les purifie en les lavant avec de l'acide acétique anhydre, les redissolvant à 60° dans ce même liquide, les égouttant rapidement sur des briques et les desséchant dans un courant d'air sec à 50°. Mais toutes ces opérations doivent être effectuées à l'abri de l'air, qui colore très-rapidement les cristaux en brun chocolat en mettant de l'iode en liberté.

Leur forme paraît dériver du prisme rhomboïdal oblique. A l'air ils tombent en déliquescence avec dépôt d'iode; entre 100° et 140°, ils font explosion.

Ce corps ne contient pas de chlore; tout l'iode s'y trouve dans un autre état que dans les produits de substitution iodés.

Les analyses de l'auteur conduisent à la formule $\text{C}^3\text{H}^3\text{I}\text{O}^6$, qui doit être écrite $3\left(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}\right)_{\text{I}^m}\text{O}^3$ suivant lui; ce qui fait de l'iode un radical triatomique.

Les cristaux en aiguilles formés dans la première phase de l'opération sont décomposés par l'eau sans dépôt d'iode; par la chaleur ils font explosion en donnant du protochlorure d'iode, de l'acide carbonique et de l'acétate de méthyle. Ils contiennent du chlore et de l'iode dans le rapport des équivalents, et leur formule probable est :



Note sur les hydrocarbures et leurs combinaisons avec l'acide picrique, par M. FRITZSCHE (1).

L'auteur a montré dans un travail antérieur que l'acide picrique s'unissait directement à certains hydrocarbures.

Plusieurs de ces combinaisons sont remarquables par une brillante couleur rouge foncé, toutes par la facilité avec laquelle on les obtient à l'état cristallisé. Malheureusement on ne peut distinguer en général les hydrocarbures par ce moyen, parce que ces combinaisons sont en aiguilles trop fines pour qu'on puisse les reconnaître à leur forme cristalline. Cependant l'acide picrique peut servir à la séparation de quelques hydrocarbures, comme le montre l'expérience suivante. Une essence de houille, débarrassée de tout produit acide ou alcalin et bouil-

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 910.

lant à 150°, donnait une cristallisation abondante aciculaire d'un beau jaune au moment où on y faisait dissoudre à chaud de l'acide picrique. Cette première cristallisation ne contenait que de la naphthaline; mais en continuant à dissoudre dans ce liquide de nouvelles quantités d'acide picrique, on obtenait de nouvelles cristallisations du même aspect dont les dernières renfermaient, au lieu de naphthaline, un hydrocarbure liquide plus dense que l'eau.

Ayant ainsi épuisé cette essence, dont on n'avait retiré tout au plus que 10 % de produits combinés à l'acide picrique, on n'obtenait plus à la température ordinaire que de beaux cristaux d'acide picrique pur; mais ce liquide, exposé au froid de l'hiver à Saint-Petersbourg, a fourni des cristaux qui sont une combinaison d'acide picrique, avec un hydrocarbure plus léger que l'eau.

Ces cristaux appartiennent, d'après M. de Kokscharoff, au système monoclinométrique.

Cette matière si bien cristallisée n'est pas pure; car en la décomposant par l'ammoniaque et la distillant avec de l'eau, on obtient un liquide dont le point d'ébullition n'est pas constant.

L'analyse de l'hydrocarbure, ainsi que celle d'un sulfacide, prouve qu'une grande partie de ce corps représente une substance très-sensible au cumol par ses propriétés et sa composition $C^{18}H^{12}$.

Pendant il en diffère par la manière dont cristallise le sel de baryte du sulfacide, qui est semblable à celle que MM. Cahours et Gerhardt ont observé pour le sel obtenu avec le rétinyle.

Cette combinaison picrique est probablement un mélange.

L'acide picrique n'est pas le seul acide qui se combine aux hydrocarbures; les autres acides trinitrés possèdent également cette propriété.

Les substances oxygénées se combinent aussi à l'acide picrique; ainsi l'acide phénique forme avec lui des cristaux de picrate de phénol, ce qui peut servir à séparer l'acide phénique des essences qui en contiennent.

L'auteur a retiré du goudron de houille un nouveau carbure d'hydrogène solide, qui présente une brillante couleur rouge orangé; sa composition se rapproche de celle de la naphthaline; mais M. Fritzsche en a obtenu trop peu pour qu'il puisse rien préciser à ce sujet.

Sur le stibméthyle et ses combinaisons, par M. H. LANDOLT (1).

Peu de temps après la découverte du stibéthyle par MM. Löwig et Schweizer, M. Landolt avait obtenu le stibméthyle et étudié spéciale-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 328. 1861. Nos 21 et 22.

ment les corps dérivés de l'iodure de stibméthylum (1). Aujourd'hui, il revient sur l'histoire du stibméthyle et de ses combinaisons.

Le stibméthyle se prépare facilement par l'action de l'iodure de méthyle sur un alliage de 4 parties d'antimoine avec 1 partie de sodium ; cet alliage est réduit en poudre fine et mélangé avec son volume de sable quartzeux. Lorsqu'on chauffe, il distille d'abord de l'iodure de méthyle, puis du stibméthyle, qu'il n'est pas possible de recueillir séparément. Il vaut mieux recevoir tout le produit dans un flacon à trois tubulures, à moitié rempli d'eau, et traversé par un courant d'acide carbonique. Le mélange d'iodure de méthyle et de stibméthyle se transforme en une masse solide d'iodure de stibméthylum, qui, par l'agitation, peut être dissoute dans l'eau, et séparée ainsi de l'excès d'iodure de méthyle. Par évaporation de la solution, on obtient l'iodure de stibméthylum ; on transforme ce dernier en stibméthyle pur par l'action de l'alliage d'antimoine et de sodium.

Le stibméthyle pur constitue un liquide limpide, mobile, d'une odeur alliée, bouillant à $80^{\circ},6$; d'une densité de 1,523 à 15° . Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu, miscible en toutes proportions avec l'alcool absolu, l'éther et le sulfure de carbone. Il est très-oxydable à l'air, mais ne s'y enflamme que lorsqu'il y est exposé en quantité un peu notable.

Il se comporte, de même que le stibéthyle, comme un radical diatomique susceptible de se combiner avec O^2, Cl^2, Br^2 , etc.

L'oxyde $Sb(C^2H^3)^3O^2$ ne s'obtient pas pur par oxydation lente à l'air du stibméthyle. Pour le préparer, il est bon de décomposer le sulfate d'oxyde de stibméthyle par l'eau de baryte, de précipiter l'excès de baryte par l'acide carbonique, d'évaporer et de reprendre le résidu par l'alcool. La solution alcoolique évaporée dépose l'oxyde pur sous forme d'une masse cristalline rayonnée, transparente, d'une saveur amère, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse de l'oxyde donne avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc volumineux, cristallin, de chlorure de stibméthyle. Avec l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure $Sb(C^2H^3)^3S^2$.

L'oxydation lente du stibméthyle donne lieu en même temps à la formation de l'oxyde de stibtriméthyle, et à une décomposition dans laquelle il se produit un oxyde de stibdiméthyle. Si l'on reprend le produit de l'oxydation par l'eau, et si l'on précipite l'oxyde de stibtriméthyle par l'acide chlorhydrique, il reste en dissolution un corps qui

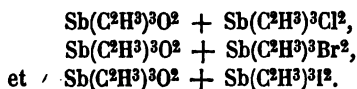
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LII, p. 385, et T. LVII, p. 129.

donne par l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de la couleur du sulfure de cadmium et renfermant $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{S}^2$.

Le *sulfure de stibméthyle* $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{S}^2$ peut s'obtenir directement en chauffant la solution étherée du radical avec du soufre, ou bien encore en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse étendue de l'oxyde. L'évaporation de la solution laisse des lamelles brillantes, solubles dans l'alcool, dans l'éther, moins solubles dans l'eau froide, et présentant une odeur analogue à celle du mercaptan.

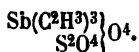
Le *chlorure* $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{Cl}^2$ se prépare aussi, soit par l'action du chlore sur une solution de stibméthyle dans le sulfure de carbone; soit par celle de l'acide chlorhydrique sur une solution aqueuse d'oxyde. De même que le bromure et l'iodure, il cristallise en prismes hexagonaux surmontés par une pyramide hexagonale. (Inclinaison des faces de la pyramide sur celles du prisme = $144^{\circ}25'$; arêtes culminantes, $132^{\circ}5'$.)

En transformant en oxyde de stibméthyle, à l'aide de l'oxyde d'argent, la moitié d'une solution de chlorure, de bromure ou d'iodure de stibméthyle, en réunissant les deux portions, et en évaporant à une douce chaleur, on obtient de beaux cristaux vitreux qui sont des octaèdres réguliers, et qui renferment



L'*azotate* $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3 \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} 2(\text{AzO}^4) \text{O}^4$ peut être obtenu en cristaux rayonnés, soit par dissolution de l'oxyde dans l'acide azotique étendu, soit par la décomposition du chlorure au moyen de l'azotate d'argent.

Le *sulfate* a été préparé de même au moyen du sulfate d'argent et de l'iodure de stibméthyle. Il s'est présenté sous forme d'une croûte cristalline blanche, dure, soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et renfermant :



L'auteur a fait quelques tentatives infructueuses pour combiner le stibméthyle avec les chlorures de certains radicaux d'acides monoatomiques, tels que ceux d'acétyle et de benzoyle.

Sur l'existence du métastyrol dans le styrax,
par M. A. KOVALEVSKY (1).

D'après les recherches de MM. Blyth et Hofmann (2), le styrol se transforme en métastyrol non-seulement par l'action d'une température élevée, mais aussi à la température ordinaire, principalement sous l'influence de l'air et de la lumière. On pouvait donc s'attendre à trouver dans le styrax liquide du commerce, à l'état de métastyrol, une partie du styrol qui y existait primitivement. Cette supposition s'est trouvée complètement vérifiée par l'expérience, et en distillant du styrax, d'abord avec de l'eau pour lui enlever le styrol, traitant le résidu par une lessive de soude étendue, et lavant ensuite avec de l'alcool, on a obtenu, par la distillation, un produit qui, chauffé pendant quelques heures dans un tube scellé à 150 ou 200°, puis lavé à l'alcool, a fourni un produit possédant la composition et toutes les propriétés du métastyrol C^8H^8 .

Dans un essai, on a obtenu 8 gr. de métastyrol pur avec 500 gr. de styrax liquide; dans un autre, exécuté différemment, on a obtenu 14 gr. avec la même quantité de styrax.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide phénylsulfureux et de l'acide phénylsulfurique; par M. A. FREUND (3).

L'auteur a étudié, avec plus de détails qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, les acides phénylsulfureux et phénylsulfurique, ainsi que leurs dérivés, afin de pouvoir les comparer à des produits qu'il avait obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur le pétrole de Gallicie (4).

Action de l'acide sulfurique sur l'hydrure de phényle. La benzine pure bouillant à 82°, obtenue par la distillation sèche du benzoate de chaux, ayant été traitée à froid pendant un temps suffisamment prolongé, par des quantités renouvelées d'acide sulfurique concentré, s'est dissoute entièrement sans dégagement de gaz. La solution, étendue d'eau et neutralisée par le carbonate de baryte, filtrée et évaporée à sec, a laissé un résidu qui, repris par l'eau, a donné un sel cristallisable en belles lamelles nacrées transparentes. Ces lamelles sont formées de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 66. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

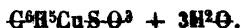
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 297.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 76. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

(4) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 21.

phénylsulfite de baryte $2(\text{C}^6\text{H}^5\text{BaS-O}^3) + \text{H}^2\text{O}$, inaltérable à l'air, peu soluble dans l'alcool.

Le *phénylsulfite de cuivre* a été obtenu par la double décomposition du sel de baryte avec le sulfate de cuivre. Il est soluble dans l'alcool, ce qui permet de le purifier de l'excès de sulfate de cuivre. Il cristallise en grandes lames tabulaires d'un bleu clair et renferme

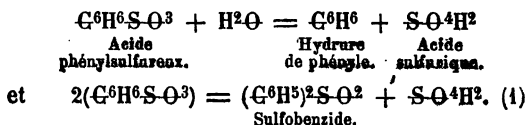


Le sel d'argent est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et bien cristallisable. Il paraît contenir $8\text{H}^2\text{O}$.

L'acide, mis en liberté par la décomposition de son sel de cuivre au moyen de l'hydrogène sulfuré, cristallise en petites aiguilles très-déliquescentes.

Sa solution, soumise à la distillation, ne fournit d'abord que de l'eau pure; lorsqu'elle a pris la consistance sirupeuse, elle commence à se décomposer; il passe dans le récipient de la benzine, de la sulfobenzide et un peu d'acide sulfurique, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Il reste dans la cornue une masse charbonneuse.

La décomposition se produit donc de deux manières différentes, exprimées par les deux équations :



L'auteur a trouvé pour la sulfobenzide un point de fusion un peu plus élevé (128°) que celui qui avait été indiqué par M. Mitscherlich.

Phénylsulfates. — Le *phénylsulfate de baryte* a été préparé en neutralisant, par le carbonate de baryte, un mélange d'acide sulfurique et d'hydrate de phényle, filtrant, évaporant et faisant cristalliser une seconde fois. Ce sel renferme $2(\text{C}^6\text{H}^5\text{BaS-O}^4) + 3\text{H}^2\text{O}$.

Le *phénylsulfate de cuivre* cristallise suivant les circonstances de température, avec 3 proportions différentes d'eau, avec $3\text{H}^2\text{O}$, avec $2\text{H}^2\text{O}$, ou enfin avec $5\text{H}^2\text{O}$. Les deux premiers sels sont inaltérables à l'air, le dernier efflorescent.

Le sel de cobalt $\text{C}^6\text{H}^5\text{CoS-O}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$ constitue de beaux cristaux so-

(1) L'acide phénylsulfureux devrait se dédoubler sous l'influence de l'eau ou au moins des alcalis en acide sulfureux et en alcool phényle. Il serait bien important de signaler la présence de ce corps ou d'un de ses dérivés directs parmi les produits de décomposition de l'acide phénylsulfureux. Ce n'est qu'à cette condition qu'il serait permis, ce me semble, d'assimiler le radical organique de l'acide phénylsulfureux à celui de l'acide phénylsulfurique. A.W.

lubles dans l'eau et dans l'alcool, de la couleur du sulfate de cobalt. Ils sont inaltérables à l'air. Le sel de nickel est d'un beau vert émeraude et renferme la même quantité d'eau que le précédent.

Le phénylsulfate de potasse, en petites aiguilles blanches soyeuses, est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise avec H^2O .

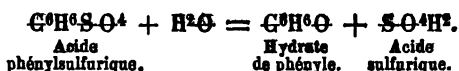
Le sel d'argent est très-soluble et cristallise difficilement en mamelons qui, séchés sur l'acide sulfurique, sont anhydres.

Le sel de magnésie forme des cristaux blancs aciculaires solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide phénylsulfurique, obtenu en précipitant le phénylsulfate de cuivre par l'hydrogène sulfuré, a cristallisé dans le vide sec en fines aiguilles blanches; les eaux-mères ont bruni peu à peu, en laissant déposer une nouvelle quantité de cristaux et en prenant une légère odeur d'alcool phénique.

La distillation de la solution a fourni de l'alcool phénique; il s'est dégagé de l'acide sulfureux, et il est resté du charbon dans la cornue.

L'acide phénylsulfurique paraît donc se décomposer d'après l'équation suivante :

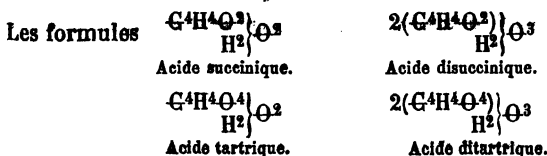


Sur les acides ditartrique et disuccinique, par M. H. SCHIFF (1).

Lorsqu'on maintient l'acide tartrique en fusion pendant quelque temps, il perd une demi-molécule d'eau sans se colorer, et se transforme en un acide contenant 2 équivalents du radical tartrique dans une molécule, et comparable aux combinaisons dilactiques obtenues par MM. Wurtz et Friedel.

L'acide ditartrique n'est pas cristallisable; il forme des sels très-solubles dans l'eau, précipités par l'alcool sous forme d'un sirop ou de flocons volumineux qui se prennent en masse par l'agitation. On prépare directement des ditartrates et même l'éther ditartrique, en combinant les tartrates avec l'acide tartrique anhydre.

L'acide succinique, en perdant par la sublimation une demi-molécule d'eau, est transformé en acide disuccinique.



(1) Comptes rendus, T. LIV, p. 1075.

font ressortir des rapports que les travaux de MM. Wurtz et Friedel avaient déjà indiqués pour l'acide lactique



D'après M. Schiff, l'acide ditartrique est identique avec l'acide isotartrique de MM. Laurent et Gerhardt, et ce dernier mélangé à l'acide métatartrique constituait sans doute l'acide tartralique de M. Fremy.

Sur les produits d'oxydation de l'acide sulfindigotique,
par MM. G. et A. SCHLIEPER (1).

Les produits d'oxydation de l'acide sulfindigotique étaient jusqu'ici très-mal connus. D'après l'étude que viennent d'en faire MM. G. et A. Schlieper, cet acide se transforme presque entièrement par l'action des réactifs oxydants en acide *sulfisatique*, de même que, par une réaction analogue, l'indigo bleu se transforme en isatine.

Les expériences des auteurs ont été faites avec des carmins d'indigo du commerce (sulfindigotate de soude). Ce produit, mélangé avec de l'eau de manière à former une bouillie claire, et porté à l'ébullition, a été traité avec précaution par l'acide azotique ou bien par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, jusqu'à disparition de la couleur bleue. Par le refroidissement, il s'est produit un dépôt cristallin abondant d'un brun jaunâtre foncé, qui n'était autre chose que le sel de soude du nouvel acide sulfisatique. L'acide sulfurique et le bichromate de potasse ont donné de meilleurs résultats que l'acide azotique. L'emploi de ce dernier occasionne toujours la formation d'une certaine quantité de matières brunes incristallisables qui viennent souiller le produit et le rendent très-difficile à purifier. Le même inconvénient a lieu, quoique à un moindre degré, avec le bichromate, et la bouillie cristalline, recueillie sur un filtre et lavée avec une petite quantité d'eau, retient encore une matière résineuse dont on ne peut pas la séparer par cristallisation.

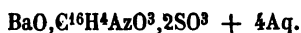
Les alcalis exercent sur les sulfisates la même action que sur l'isatine. De même que cette dernière se transforme en acide isatique en absorbant 2HO, les sulfisates d'un jaune orangé sont changés en sels d'un jaune citron qui renferment l'acide isatique conjugué avec l'acide sulfurique. Ce nouvel acide est bibasique, tandis que l'autre est mono-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cix, p. 1. [Nouv. sér., t. XLIV.] Octobre 1861.

basique. Les acides minéraux énergiques produisent une transformation inverse.

On peut utiliser cette réaction pour purifier l'acide sulfisatique. On dissout à chaud le sulfisate de soude ou de potasse dans de l'eau de baryte, et on ajoute de l'eau de baryte jusqu'à décoloration à peu près complète de la liqueur. On précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique; cette précipitation entraîne toutes les impuretés mélangées avec le sulfisate, et il ne reste en dissolution qu'un mélange des sulfisates bibasiques de soude ou de potasse et de baryte.

Cette solution sert à préparer les sels de l'acide sulfisatique. Si l'on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, on obtient une solution orangée du sulfisate monobasique de potasse qui fournit le sel par évaporation et par cristallisation. Si, au lieu de précipiter la baryte, on ajoute à chaud la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer la potasse, on voit se séparer par refroidissement des lamelles cristallines d'un rouge de minium, constituent le *sel de baryte* de l'acide sulfisatique monobasique. Ce sel renferme :



Il est insoluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau froide. Il se forme aussi lorsqu'on mélange du chlorure de barium avec de l'acide sulfisatique.

Le *sulfisate de potasse* $\text{KO}, \text{C}^{16}\text{H}^4\text{AzO}^3, 2\text{SO}^3 + 2\text{Aq}$, cristallise en petites aiguilles d'un jaune d'or; il est insoluble dans l'alcool, soluble dans 20 parties d'eau froide. Le *sel de soude* est plus soluble; il se dépose en grands cristaux tabulaires ressemblant au bichromate de potasse et renfermant 4Aq.

Le *sulfisate de chaux* s'obtient en petites aiguilles d'un jaune d'or lorsqu'on mélange du sulfisate de soude avec du chlorure de calcium. Il renferme 2HO et est peu soluble dans l'eau. Le *sel d'argent* cristallise en longues aiguilles d'un jaune de miel, renfermant aussi 2HO. Le *sel d'ammoniaque* se prépare en mélangeant à chaud l'acide sulfisatique avec un sel ammoniacal; par refroidissement le sel d'ammoniaque cristallise en brillantes aiguilles d'un beau jaune; il est assez soluble dans l'eau et renferme 2HO.

Les *sulfisates bibasiques* se produisent, comme nous l'avons déjà dit, par l'action des alcalis sur les sulfisates monobasiques. Il y a, dans cette réaction, fixation de 2 molécules d'eau, dont l'une est remplaçable par 1 molécule de base.

Le sel de *baryte* $2\text{BaO}, \text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}^4, 2\text{SO}^3 + 6\text{Aq}$, se prépare en ajoutant

à chaud de l'eau de baryte en excès au sulfisate de baryte monobasique et en éliminant l'excès de baryte au moyen d'un courant d'acide carbonique. Par évaporation, le sel cristallise en longues aiguilles brillantes d'un jaune citron vif. Il est insoluble dans l'alcool.

Le sel de potasse cristallise en prismes transparents jaunés de cire, renfermant 2HO , lorsqu'on mélange du sulfate de potasse avec du sulfisate bibasique de baryte et qu'on laisse évaporer lentement la solution concentrée.

Le sel de plomb $2\text{PbO}, \text{C}^{16}\text{H}^4\text{AzO}^4, 2\text{SO}^3 + 3\text{Aq}$, s'obtient en traitant le sel de potasse en solution concentrée par l'acétate de plomb en excès. Il se dépose peu à peu du sein de la liqueur. Il est très-soluble dans l'eau et cristallise en fines aiguilles.

Le sel d'argent est peu soluble; il renferme 3Aq . Il se présente en petites aiguilles groupées.

Le sel d'ammoniaque se prépare par l'ébullition de l'acide sulfisatique avec un excès d'ammoniaque, ou bien par double décomposition à l'aide du sulfate d'ammoniaque et du sel de baryte. Il est très-difficilement cristallisable et forme une masse jaune gommeuse lorsque sa solution a été évaporée dans le vide sec.

Acide sulfisatique (monobasique) $\text{C}^{16}\text{H}^4\text{AzO}^3, 2\text{SO}^3\text{HO} + 4\text{Aq}$. En traitant par une quantité convenable d'acide sulfurique le sel de baryte rouge, on met en liberté l'acide sulfisatique. Par évaporation, la solution se prend en une masse cristalline rayonnée un peu visqueuse. Dans le vide, cette masse devient soyeuse, brillante et d'un beau jaune. Une fois séchée, elle est inaltérable à l'air et peut être aisément réduite en poudre.

L'acide sulfisatique est très-stable et possède une grande affinité pour les bases. Il n'est décomposé ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide azotique, même à chaud. L'eau régale ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse le transforment en chloranile.

On n'est pas parvenu à obtenir l'éther sulfisatique en dissolvant l'acide dans l'alcool absolu et en faisant passer dans le mélange un courant d'acide chlorhydrique.

L'hydrogène sulfuré, et surtout le sulfhydrate d'ammoniaque, exercent sur lui une action réductrice remarquable.

Une solution assez concentrée d'acide sulfisatique (1 partie d'acide pour 5 à 6 parties d'eau) ayant été légèrement sursaturée d'ammoniaque, puis additionnée de la moitié de son volume de sulfhydrate d'ammoniaque et chauffée à l'ébullition, la solution s'est colorée en brun en exhalant une forte odeur d'ammoniaque; on ajouta peu à peu du

sulphydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur sulphydrique devint persistante. Le soufre en dissolution ne se sépara qu'après que toute l'ammoniaque eut été chassée par l'ébullition. Après filtration, il est resté une liqueur d'un rouge pâle, renfermant presque uniquement le sel ammoniacal d'un nouvel acide.

Cet acide, nommé par les auteurs *acide sulphydrindique*, s'oxyde facilement à l'air lorsqu'il est en solution alcaline et se transforme en *acide sulfindique*. Cette réaction se produit dès que la dernière trace de sulphydrate d'ammoniaque a été éliminée; il est nécessaire, à cause de cette facile oxydation, de faire bouillir le liquide dans un ballon à l'abri de l'air pour chasser l'ammoniaque. Une fois l'excès d'ammoniaque chassé, l'acide sulphydrindique est moins avide d'oxygène. Après évaporation, la solution se prend en une masse cristalline blanche, qu'on broie avec une petite quantité d'eau glacée et qu'on lave ensuite sur un filtre également avec de l'eau glacée. On obtient ainsi une poudre blanche, cristalline, qui est formée de *sulphydrindate d'ammoniaque* à peu près pur.

Le sel de *baryte* du nouvel acide cristallise facilement lorsqu'on mélange une solution du sel d'ammoniaque avec un excès de chlorure de baryum. Il contient $\text{BaO}, \text{C}^{16}\text{H}^6\text{AzO}, 2\text{SO}^3$.

L'acide sulphydrindique est donc monobasique. En précipitant la solution de son sel de baryte par l'acide sulfurique, et en évaporant, on l'obtient sous forme d'une masse cristalline rayonnée, très-acide, rougissant légèrement à l'air. Les sels sont presque tous solubles; l'acide lui-même est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on additionne le sulphydrindate de baryte à chaud d'un excès de carbonate de potasse, qu'on filtre et qu'on expose la solution à l'air dans des vases plats, on voit la liqueur se colorer immédiatement en rouge et déposer des croûtes cristallines. Au bout de peu d'heures, si l'on renouvelle les surfaces, tout l'acide sulphydrindique a passé à l'état de *sulfindate de potasse*.

Le sulphydrindate de baryte se transforme, au contact de l'air et de l'ammoniaque caustique, en sulfindate de baryte d'un beau rouge. Cette oxydation peut se produire, non-seulement dans une solution alcaline, mais aussi, quoique plus lentement, dans une solution neutre ou même acide.

Si l'on mélange une solution alcaline d'acide sulphydrindique avec du ferricyanure rouge de potassium, toute la liqueur se prend en une bouillie rouge de sulfindate de potasse, et il reste en solution du ferrocya-

nure jaune. La même réaction a lieu lorsqu'on ajoute avec précaution de l'hypochlorite de soude à la solution de sulfhydrindate alcalin. L'acide azotique et l'eau régale transforment aussi à chaud les sulfhydrindates en sulfindates. C'est en faisant bouillir avec de l'acide azotique les eaux-mères du sulfhydrindate de baryte que les auteurs ont obtenu des quantités considérables de sulfindate de baryte.

Ce sel, auquel ils attribuent la formule $\text{BaO}, \text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}^2, 2\text{SO}^3 + 2\text{Aq}$ (1) s'obtient sous deux formes différentes. Préparé avec l'acide azotique, comme il vient d'être indiqué, il constitue une poudre cristalline d'un brun rouge foncé. Obtenu par oxydation à l'air du sulfhydrindate de baryte, il se présente également en poudre, mais d'un beau rouge carmin. Il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans les sels de baryte, dans l'alcool et dans les acides à froid.

Le sulfindate de potasse $\text{KO}, \text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}^2, 2\text{SO}^3 + 5\text{Aq}$, est soluble dans 8 à 10 parties d'eau. Sec, il constitue une poudre légère de la couleur de la cochenille pulvérisée.

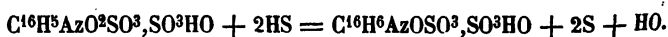
Le sel d'argent se sépare en aiguilles d'un brun rouge, peu denses, lorsqu'on mélange une solution d'acide sulfindique avec un excès d'azotate d'argent.

En décomposant le sulfindate de baryte par l'acide sulfurique, on met l'acide sulfindique en liberté; c'est un liquide d'un rouge foncé, qui cristallise par évaporation. Les cristaux sont insolubles dans l'alcool. La solution aqueuse teint la laine et la soie en rouge écarlate.

Presque tous ses sels sont solubles. Lorsqu'on les soumet à la distillation sèche, on voit se sublimer une belle substance rouge cristalline.

Les alcalis changent la couleur de l'acide sulfindique, peut-être par suite d'une transformation analogue à celle qu'ils font éprouver à l'acide sulfisatique monobasique.

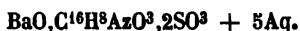
L'hydrogène sulfuré réduit l'acide sulfindique en acide sulfhydrindique en vertu de l'équation suivante :



Si, après la réduction de l'acide sulfisatique par le sulfhydrate d'ammoniaque et la séparation du soufre, au lieu d'évaporer, on ajoute immédiatement un excès de baryte caustique, qu'on chasse l'excès d'ammoniaque par l'ébullition, et qu'on fasse passer un courant d'acide

(1) Nous ferons observer que cette formule ainsi que celle de l'acide sulfindique et des sulfindates ne sauraient être admises telles quelles : elles renferment toutes un nombre impair d'atomes d'oxygène et de plus, avec 1 atome d'azote, un nombre pair d'atomes d'hydrogène.
C. F.

carbonique dans la liqueur, on obtient une solution qui, filtrée et évaporée, dépose des cristaux d'un nouveau sel de baryte, incolores, durs, très-brillants. Ces cristaux renferment :



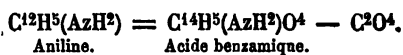
Les auteurs désignent le nouvel acide par le nom de *sulfoleucindique*. Ils le considèrent comme de l'acide sulfhydrindique auquel 2 molécules d'eau se seraient ajoutées. Cet acide se distingue de l'acide sulfhydrindique en ce que ses solutions alcalines ne rougissent ni par l'action de l'air, ni par celle des agents oxydants.

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

TROISIÈME PARTIE (2).

L'auteur a déjà produit la substitution de l'azote à l'hydrogène dans certains corps amidés qu'on peut considérer comme dérivés d'acides aromatiques. Ses nouvelles recherches portent sur la même substitution dans les bases, qui se rapprochent le plus des acides aromatiques amidés.

Les bases telles que l'aniline et l'anisidine peuvent être considérées comme des hydrocarbures amidés dans lesquels le groupe AzH^2 remplace 1 atome d'hydrogène ; leur formule ne diffère de celle des acides amidés correspondants que par les éléments de l'acide carbonique :



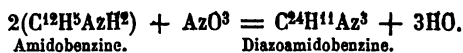
Faisons observer à cette occasion que l'auteur ne considère pas l'aniline comme de la phénylamine, mais comme de l'amidobenzine $\text{C}^{12}\text{H}^5, \text{AzH}^2$. Les produits obtenus en traitant par l'ammoniaque les chlorures de radicaux acides de la série aromatique, diffèrent de l'aniline et des bases homologues connues de l'aniline. Il reviendra sur ce sujet.

M. Griess a réalisé ses vues sur les substitutions de l'azote à l'hydrogène en faisant agir l'acide azoteux sur les bases correspondant aux acides aromatiques amidés. On obtient ainsi de nouvelles combinaisons azotées qui, par leur composition et leurs propriétés, présentent un parallélisme marqué avec les acides diazotés.

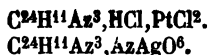
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 258.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 271 et 369.

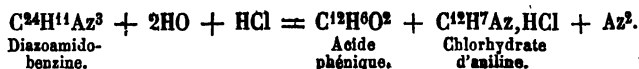
Diazoamidobenzine $C^{24}H^{11}Az^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^4Az^2 \\ C^{12}H^5(AzH^2) \end{array} \right\}$. Ce corps s'obtient en faisant passer un courant d'acide nitreux dans de l'aniline dissoute dans 6 à 10 fois son poids d'alcool. Il se forme un liquide rouge-brun contenant différents produits, parmi lesquels la *diazoamidobenzine* et la *diazobenzine azotique*. On jette le mélange dans l'eau froide, qui en sépare une huile lourde se transformant peu à peu en une masse cristalline qui, dissoute dans l'alcool, s'en dépose en paillettes cristallines d'un jaune d'or. Ce corps se forme d'après l'équation :



La diazoamidobenzine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud; elle ne se dissout pas dans l'éther; elle fond vers 91° et se décompose à 200° avec explosion. C'est une substance indifférente qui a perdu les propriétés basiques de l'aniline; cependant elle peut former des combinaisons avec les sels de platine et d'argent. L'auteur a obtenu les composés :

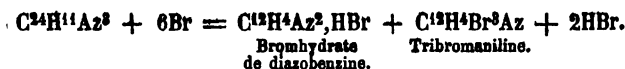


La diazoamidobenzine, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, se décompose en acide phénique et chlorhydrate d'aniline. Pour séparer ces produits, il suffit d'agiter le mélange avec de l'éther qui retient l'acide phénique :

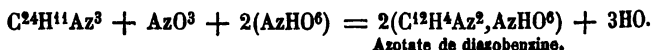


En employant le gaz chlorhydrique sec on aurait sans doute la chlorobenzine $C^{12}H^5Cl$ au lieu d'acide phénique.

Les dissolutions étherées de brome et de diazoamidobenzine se décomposent mutuellement, en donnant du bromhydrate de diazobenzine et de la tribromaniline. Le premier produit se précipite en paillettes cristallines :



On obtient l'azotate de diazobenzine en traitant la diazoamidobenzine par un mélange d'acides azoteux et azotique :



M. Hofmann a remarqué qu'à mesure que de nouveaux atomes d'hy-

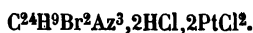
hydrogène de l'aniline sont remplacés par du chlore ou par du brome, la basicité du produit obtenu diminue; il en est de même ici lorsque l'hydrogène est remplacé par l'azote. L'auteur a cherché à remplacer l'hydrogène par de l'azote dans ces composés, en faisant agir l'acide nitreux sur la dibromaniline et la tribromaniline, espérant transformer peu à peu ces corps basiques en nouveaux composés ayant finalement des propriétés acides.

On obtient la dibromaniline par la méthode employée par M. Mills pour la préparation de la bromalinine. On traite l'acétanilide par l'eau et le brome jusqu'à ce qu'il se soit formé une masse résineuse rouge qui constitue la dibromacétanilide. En distillant ce produit sur l'hydrate de potasse, il passe une huile qui se prend en masse cristalline et qui constitue la dibromaniline, fondant vers 59°,5, identique avec celle obtenue par M. Hofmann au moyen des produits de substitution chlorés et bromés de l'isatine. M. Griess ne met pas en doute cette identité, bien que M. Hofmann ait indiqué le point de fusion comme compris entre 50° et 60°.

La *dibromaniline* $C^{12}H^8Br^2Az$ est peu basique; cependant on peut obtenir le sel de platine et de dibromaniline en petits cristaux d'un jaune rougeâtre. La bichloraniline s'obtient, comme la dibromaniline, en remplaçant le brome par le chlore. Le sel de platine de la dichloraniline a pour composition :



Diazoamidobromobenzine $= C^{24}H^9Br^2Az^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^3BrAz^3 \\ C^{12}H^4Br(AzH^2) \end{array} \right\}$. On obtient ce corps en faisant passer un courant d'acide azoteux dans une dissolution alcoolique de bromaniline; on obtient des cristaux jaunes insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fondant vers 145° et formant, avec le bichlorure de platine, un précipité cristallin qui renferme :



Diazoamidochlorobenzine $C^{24}H^9Cl^2Az^3$. S'obtient comme le composé précédent, en faisant agir l'acide azoteux sur la chloraniline; aiguilles jaunes fondant vers 124°,5.



Il existe deux modifications isomériques de ce corps (α et β), selon qu'on le prépare avec la nitriline (α) de M. Arppe ou celle (β) de MM. Muspratt et Hofmann. Ces deux composés s'obtiennent en faisant passer un courant d'acide azoteux dans des dissolutions alcooliques très-con-

centrées des nitranilines (α) et (β). Ils ne diffèrent entre eux que par la cristallisation, celle du corps (β) étant plus nette, et par les points de fusion. Le composé (α) fond à 224°,5, et le composé (β) à 195°,5.

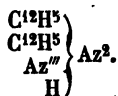
La dibromaniline fournit par le même traitement un précipité jaunâtre volumineux, composé d'aiguilles microscopiques, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 167°,5 et constituant la *diazoamidodibromobenzine* $\equiv C^{24}H^7Br^4Az^3$. Avec la dichloraniline on obtient la *diazoamidodichlorobenzine* $C^{24}H^7Cl^4Az^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^2Cl^2Az^2 \\ C^{12}H^3Cl^2(AzH^2) \end{array} \right\}$: aiguilles jaunâtres fusibles à 126°,5. Les deux composés chlorés et bromés offrent beaucoup d'analogies. Les propriétés basiques de l'aniline ont presque complètement disparu; on ne peut pas obtenir de composé platinique. Ces composés se dissolvent dans une solution alcoolique de potasse en produisant un liquide rouge décomposable par les acides, qui régénèrent la substance primitive.

Diazoamidotoluène $C^{28}H^{15}Az^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^6Az^2 \\ C^{14}H^7(AzH^2) \end{array} \right\}$. On obtient ce composé en traitant l'amidotoluène (toluidine) en dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther par l'acide azoteux. Il se forme ainsi une dissolution jaune qui abandonne, après évaporation et addition de bichlorure de platine, des aiguilles jaunes :



Diazoamidonitranisol $C^{28}H^{13}Az^5O^{12} = \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^5(AzO^4)Az^2O^2 \\ C^{12}H^6(AzO^4)(AzH^2)O^2 \end{array} \right\}$. Une dissolution alcoolique d'amidonitranisol (*nitranisidine*) $C^{14}H^6(AzO^4)(AzH^2)O^2$, soumise à un courant d'acide azoteux, fournit les cristaux jaunes qui constituent le *diazoamidonitranisol*. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Dans ses recherches précédentes, l'auteur avait rapporté au type ammoniaque les corps azotés dont il a été question dans ce mémoire. La diazoamidobenzine, considérée comme diamine, aurait pour formule :



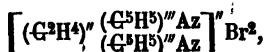
Mais pour expliquer les modes de décomposition de cette substance en partant de la formule ci-dessus, on aurait rencontré les mêmes difficultés qu'en adoptant pour l'acide diazobenzo-amidobenzoïque la formule rationnelle suivante :



L'auteur préfère en conséquence les formules qu'il a données dans son mémoire.

Action du bromure d'éthylène sur la pyridine,
par M. J. DAVIDSON (1).

La pyridine employée par l'auteur bouillait à $+118^{\circ},5$; elle provenait du goudron de houille et avait été séparée de la picoline par la distillation. Le mélange de bromure d'éthylène et de pyridine, porté à 100° , brunît et se transforme en une masse cristalline noire. En ajoutant au mélange $1/5^e$ à $1/6^e$ d'alcool, et opérant toujours dans des tubes scellés à 100° , la matière noire ne se forme pas, et on obtient une masse cristalline soyeuse, soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool plus à chaud qu'à froid, et qui, purifiée par plusieurs cristallisations, donne à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule :



la pyridine étant $(\text{C}^5\text{H}^5)^m \text{Az}$.

Cette formule a été confirmée par l'analyse du chlorure correspondant obtenu par la réaction du chlorure d'argent sur le bromure précédent. Le nouveau chlorure s'unit au bichlorure de platine et donne un sel double cristallisé qui a été analysé. Le bromure, traité par l'oxyde d'argent et l'eau, donne un liquide alcalin, incolore, contenant le corps $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^2$, base peu stable, qui rougit lorsqu'on la chauffe et dépose ensuite une poudre brune.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de M. Hofmann.

Sur la phénylsinnamine, par M. J. BIZIO (2).

On sait que l'ammoniaque, en réagissant sur l'essence de moutarde, donne la sulfallylcarbamide ou thiosinnamine; celle-ci, traitée par l'oxyde de plomb ou l'oxyde de mercure, fournit la sinnamine. M. Zinin, en faisant réagir l'aniline sur la thiosinnamine, a obtenu la phénylthiosinnamine, et il a annoncé que ce dernier produit, traité par l'oxyde de plomb, pouvait fournir une substance nouvelle qui n'a pas été jusqu'ici particulièrement examinée.

M. Bizio a étudié ce produit, qu'il a obtenu à l'état de pureté. On l'obtient en faisant réagir à une douce chaleur l'oxyde de plomb hy-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 261.

(2) *Nuovo cimento*, t. XIV, p. 139 (1861).

draté sur une dissolution alcoolique de phénylthiosinnamine. On filtre et on étend d'eau jusqu'à ce que la liqueur, portée à l'ébullition, commence à se troubler légèrement. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux aiguillés d'un éclat soyeux. Ces cristaux ne sont pas encore parfaitement purs. On les traite par l'éther en quantité telle qu'il se forme une bouillie épaisse.

La masse est comprimée dans des doubles de papier buvard. Le produit obtenu est dissous dans l'alcool; par l'addition de l'eau, on détermine le dépôt cristallin comme précédemment. En renouvelant plusieurs fois ce traitement, on obtient la substance pure et exempte d'un corps de consistance résineuse qui souille les premières cristallisations. Les cristaux, souvent en prismes rectangulaires distincts, séchés dans le vide, ne perdent plus rien à 100°. L'analyse de ces cristaux qui constituent la *phénylsinnamine* conduit à la formule



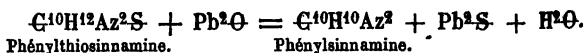
formule confirmée par l'analyse des combinaisons mentionnées plus loin.

La formule de la phénylsinnamine peut être représentée par



qui est celle de la *sinnamine*, dans laquelle le troisième atome d'hydrogène typique est remplacé par le radical monoatomique phényle.

Sa formation est indiquée par l'équation suivante :



Chauffée un peu au-dessous de son point de fusion, la substance commence à se décomposer en émettant des vapeurs blanches irritant fortement les yeux et l'odorat. La plus grande partie cependant distille inaltérée et se condense d'abord à l'état d'un liquide incolore, qui ne tarde pas à se concréter en une masse cristalline. Celle-ci reste imprégnée d'un peu de matière oléagineuse contenant de l'aniline. On obtient dans la cornue un léger résidu charbonneux.

La phénylsinnamine est soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'eau précipite de la dissolution une matière blanche, d'abord visqueuse, qui ne tarde pas à se concréter en une masse friable.

L'acide nitrique étendu ne dissout pas la phénylsinnamine; l'acide

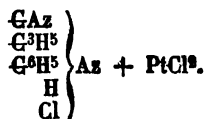
(1) $C = 12 - O = 16 - Az = 14 - H = 1.$

azotique concentré l'attaque. Les acides valérique et lactique ne la dissolvent pas; l'acide acétique et l'acide butyrique la dissolvent facilement; l'addition de l'eau précipite la substance inaltérée. L'acide oxalique ne produit pas non plus de combinaison.

L'acide chlorhydrique n'a pu lui être combiné directement.

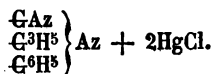
Malgré la résistance de la phénylsinnamine à former des combinaisons avec les acides, l'auteur est cependant parvenu à obtenir un composé double platinique, cristallin, en mêlant une dissolution alcoolique de phénylsinnamine aiguisée d'acide chlorhydrique, avec un grand excès de bichlorure de platine. On évapore à sec dans le vide; en abandonnant ensuite la masse à l'air, il s'y forme de petits cristaux d'un rouge grenat, dont on sépare le bichlorure de platine en excès par un peu d'eau, puis en comprimant la masse cristalline et recommençant plusieurs fois ce traitement.

Les cristaux sont solubles dans l'alcool et dans l'éther; leur analyse a conduit à la formule :



L'auteur a obtenu une combinaison grenue, amorphe, insoluble, par l'évaporation à siccité dans le vide, d'un mélange de dissolutions alcooliques de phénylsinnamine et de bichlorure de mercure. On reprend soit par l'alcool, soit par l'eau, qui enlèvent le bichlorure de mercure en excès, et ne dissolvent pas la combinaison nouvelle. Celle-ci est pareillement insoluble dans l'éther; elle fond à une température inférieure à 100°, et ne tarde pas à se décomposer si la température atteint 100°.

Séchée dans le vide, la substance a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule :



La phénylsinnamine n'a fourni à l'auteur aucun composé défini en présence de l'iodure d'éthyle. La réaction ne s'est pas manifestée même à 100° dans des tubes scellés.

CHIMIE ANIMALE.

Présence de l'alloxane dans un produit de sécrétion animale,

par M. LIEBIG (1).

M. Liebig commence par faire ressortir l'importance des nouvelles recherches de M. Th. Graham sur la diffusion, importance telle qu'il est à peine nécessaire d'attirer sur ces travaux l'attention des chimistes et des physiologistes. Dans cette note, M. Liebig se propose de prouver combien est précieux le procédé de M. Graham pour opérer la séparation de substances organiques dans l'analyse des sécrétions animales. La séparation des corps cristallisables et incristallisables ne comporte plus la moindre difficulté en ayant recours à la *dialyse*. M. Liebig a vérifié la valeur de ce procédé en l'appliquant à l'extraction de la créatine de la bouillie de viande. Parmi les expériences faites par l'auteur, l'emploi de cette méthode l'a conduit à un résultat inattendu dans l'examen qu'il a eu l'occasion de faire d'une matière gélatineuse, transparente, qui se produit dans le catarrhe intestinal. La matière gélatineuse a été dissoute dans l'eau, puis introduite dans le dialyseur de M. Graham. Au bout de 24 heures le liquide extérieur s'était chargé d'une matière organique *cristalloïde*, à laquelle M. Liebig a reconnu tous les caractères de l'alloxane.

Sur le sucre contenu dans l'urine normale, par M. BENEC JONES.

Dans l'extrait que nous avons donné du mémoire de M. Bence Jones (*Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 319), il s'est glissé une erreur qu'il importe de rectifier. Il y est dit que les expériences de l'auteur indiquent une quantité de sucre qu'on peut évaluer de 2 à 3 *grammes* par litre; c'est *grains* qu'il faut lire au lieu de *grammes* (t. III, p. 320). Le mémoire original porte 2 à 3 *gr.* et contient dans le même paragraphe le mot *grammes* écrit en toutes lettres. C'est là ce qui a donné lieu à l'erreur que nous rectifions aujourd'hui.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 80. [Nouv. sér., t. XLV.] Janvier 1862.

CHIMIE MINÉRALE.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène et des corps halogènes,
par M. C. F. SCHÖNBEIN (1).

Action du chlore, du brome et de l'iode sur l'ammoniaque aqueuse et sur les oxydes alcalins. L'eau de chlore, additionnée d'une quantité d'ammoniaque aqueuse assez grande pour que le mélange brunisse le papier de curcuma, conserve encore le pouvoir de détruire la solution d'indigo, de bleuir énergiquement l'empois d'amidon ioduré, de décolorer ce réactif lorsqu'elle est employée en excès, de bleuir la teinture de gaïac fraîche; en un mot, elle agit comme une solution d'hypochlorite alcalin, et, lorsque l'excès d'ammoniaque n'est pas trop fort, elle présente même l'odeur caractéristique de ces sels. Abandonné à lui-même, le mélange perd ces propriétés en dégageant encore des quantités sensibles d'azote. Mis en contact avec de l'eau oxygénée, il dégage de l'oxygène, et perd également ses propriétés. On sait que, d'après d'anciennes expériences de M. Schönbein, les hypochlorites alcalins sont réduits à l'état de chlorures par l'eau oxygénée, avec un vif dégagement d'oxygène. D'après ces faits, M. Schönbein admet que, dans l'action du chlore sur l'ammoniaque aqueuse, il y a production d'hypochlorite d'ammoniaque, et que le dégagement d'azote résulte d'une décomposition secondaire de ce sel en chlorhydrate d'ammoniaque, acide chlorhydrique libre, eau et azote :



En même temps que l'hypochlorite, il se forme aussi une petite quantité de chlorate; en effet, le mélange des solutions de chlore et d'ammoniaque abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il ait perdu son pouvoir décolorant, est encore capable de détruire la teinture d'indigo, lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique.

Le brome et l'iode agissent sur l'ammoniaque aqueuse de la même manière que le chlore.

La solution qui prend naissance par l'action de l'iode sur la potasse jouit de propriétés décolorantes analogues. Elle possède en outre, lorsqu'elle est récente, la faculté de bleuir l'empois d'amidon, et cela même quand l'iode employé est loin de suffire pour saturer la potasse. Elle est colorée en jaune, et présente une odeur safranée particulière. L'eau

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 385. 1861. Nos 23 et 24.

oxygénée, mélangée avec elle, donne lieu à un vif dégagement d'oxygène, avec décoloration de la liqueur.

Il est probable qu'il se forme, dans cette circonstance, un hypiodite de potasse, comme avec le chlore il se forme un hypochlorite ; la même conclusion s'applique à l'ammoniaque aqueuse. M. Schönbein pense que l'iodure d'azote prend naissance par suite de la décomposition de l'hypiodite d'ammoniaque.

Sur le pouvoir que possède l'iodure de potassium de protéger l'iode libre contre l'action de la potasse. Une solution d'iode, qui exige une certaine quantité de potasse pour être décolorée lorsqu'elle est pure, en exige beaucoup plus lorsqu'on l'additionne d'empois d'amidon, et surtout d'iodure de potassium. Un mélange d'iode et d'empois, que quelques gouttes de potasse ont suffi pour décolorer, prend de nouveau une coloration bleue intense lorsqu'on y ajoute une certaine quantité d'iodure de potassium. Pour le décolorer une seconde fois, il faut une quantité de potasse d'autant plus grande que la proportion d'iodure a été elle-même plus considérable.

L'eau iodée, traitée par une quantité de potasse telle qu'elle ne bleuisse plus l'empois d'amidon, manifeste de nouveau son action sur ce réactif lorsqu'on y fait passer de l'acide carbonique, à la condition qu'elle n'ait pas été chauffée, ou que le mélange n'ait pas été abandonné à lui-même depuis trop longtemps.

Les hypochlorites, mélangés avec un grand excès d'iodure de potassium, même en présence d'un excès de potasse, colorent la liqueur en brun, et la bleussent fortement lorsqu'on a ajouté de l'empois d'amidon. Il est singulier que, dans ces circonstances, de l'iode et de la potasse puissent coexister tous deux à l'état libre.

Action des peroxydes d'hydrogène et de barium sur l'iode et sur l'iodure d'azote. Une solution aqueuse d'iode mélangée avec de l'eau oxygénée en quantité suffisante, se décolore et contient ensuite de l'acide iodhydrique. Cette réaction paraît étonnante parce qu'on sait que l'eau oxygénée et l'acide iodhydrique se décomposent réciproquement lorsqu'ils sont en présence, avec séparation d'iode. Mais l'auteur a constaté que cette réaction n'a pas lieu dans des liqueurs très-étendues.

Lorsqu'on ajoute de l'iode en poudre fine à une solution alcaline d'eau oxygénée, il se produit instantanément un vif dégagement d'oxygène, et on obtient une liqueur incolore ne présentant aucune odeur, et ne renfermant que de l'iodure de potassium et pas une trace d'iodate, s'il y avait assez d'eau oxygénée dans le mélange.

Le peroxyde de barium, mis en contact avec l'iode, fournit de l'io-

dure de barium en dégageant de l'oxygène, et ne donne pas d'iodate de baryte.

L'iodure d'azote est décomposé rapidement par l'eau oxygénée; il se dégage un gaz, qui est de l'oxygène mélangé d'une petite quantité d'azote, et la liqueur renferme de l'acide iodhydrique, de l'ammoniaque et une trace d'acide iodique, ainsi que de l'iode libre.

Action de l'iode sur l'empois d'amidon et sur l'eau pure à chaud.
M. Baudrimont a récemment attribué la disparition de la couleur bleue de l'iodure d'amidon, lorsqu'on chauffe ce corps, à la volatilisation de l'iode (1). M. Schönbein objecte à cette explication le fait de la réapparition de la couleur lorsqu'on verse la liqueur chaude dans un vase froid. D'après ses expériences, il faut un temps assez long pour chasser tout l'iode de sa dissolution. Il admet que l'iodure d'amidon est une combinaison qui se détruit vers 100°, pour reprendre naissance lorsque la température s'abaisse.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps le mélange d'iode et d'empois à 100°, en vase scellé, la couleur bleue ne reparait plus. C'est que l'iode s'est transformé en acide iodhydrique. La même transformation a lieu avec l'eau pure; seulement, dans ce cas, il se produit en même temps une petite quantité d'acide iodique. Les deux acides peuvent coexister lorsque la solution est assez étendue.

Action de l'aldéhyde vini que sur l'oxygène. L'aldéhyde vini que, comme l'aldéhyde benzoïque, jouit de la propriété d'ozoniser l'oxygène en s'acidifiant en même temps. Cette double action n'a lieu que sous l'influence de la lumière; elle s'arrête dans l'obscurité.

Sur l'existence d'un nouveau métal, le thallium,

par M. A. LAMY (2).

En examinant il y a trois mois, avec l'appareil de MM. Kirchhoff et Bunsen, un échantillon de sélénium extrait par M. Kuhlmann des boues des chambres de plomb où l'on fabrique l'acide sulfurique par la combustion des pyrites, l'auteur aperçut une raie verte nettement tranchée. Il ignorait alors que M. Crookes avait non-seulement découvert la même raie dans des circonstances à peu près analogues, mais avait même donné le nom de *thallium* à l'élément nouveau, du mot grec *θαλλος*, ou du latin *thallus*, fréquemment employé pour désigner la ri che teinte d'une jeune végétation.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1860, p. 246.

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1255.

M. Crookes avait indiqué quelques-unes des réactions du corps qu'il considérait comme un métalloïde; mais il avait eu si peu de matière à sa disposition qu'il n'avait pas pu l'isoler, et il pensait que ce corps était probablement un métalloïde appartenant au groupe du soufre (1).

Propriétés du thallium. — C'est un véritable métal se rapprochant beaucoup du plomb; un peu moins blanc que l'argent; doué d'un vif éclat dans la coupure fraîche.

Il est mou, rayé par l'ongle; il tache le papier en laissant une trace à reflets jaunes. Sa densité est 11,9. Il fond à 290°, et se volatilise au rouge. Il a une grande tendance à la cristallisation, car ses lingots font entendre le cri de l'étain lorsqu'on les plie. Il donne à la flamme pâle du gaz une coloration verte très-riche, et dans le spectre de cette flamme une raie verte unique. Sur le spectromètre de l'auteur, cette raie correspondait à la division 120,5, celle du sodium étant à la division 100. Un cent-cinquante millionième de gramme de thallium peut être aperçu, par ce moyen dans un composé.

Ce métal se ternit rapidement à l'air en se recouvrant d'une pellicule mince d'oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation. L'oxyde est soluble, manifestement alcalin; sa saveur est celle de la potasse. Le thallium se rapproche donc par ce caractère, comme par le caractère optique, des métaux alcalins. On peut isoler l'oxyde de thallium soluble de son sulfate au moyen de la baryte.

Le thallium est attaqué lentement par le chlore à la température ordinaire, rapidement à une température supérieure à 100°. Il devient alors incandescent en donnant naissance à un liquide jaunâtre, qui se prend, par le refroidissement, en une masse de couleur un peu plus pâle.

L'iode, le brome, le soufre, le phosphore s'y combinent également.

Il conserve son éclat métallique dans l'eau. Il ne paraît pas décomposer ce liquide à l'ébullition; mais avec le concours d'un acide il en sépare les éléments en dégageant de l'hydrogène.

Les acides sulfurique et azotique le dissolvent bien. L'acide chlorhydrique, même bouillant, l'attaque à peine. Le sulfate et l'azotate sont blancs, et cristallisent avec facilité.

Le chlorure, qui est peu soluble, est pourtant susceptible de cristalliser.

Le zinc précipite le thallium de ses dissolutions sous forme de lamelles cristallines brillantes.

Les dissolutions de thallium précipitent en blanc par l'acide chlor-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 211 et 289.

hydrique ou par les chlorures solubles. Le précipité ressemble au chlorure d'argent, mais il est un peu soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'ammoniaque et inaltérable à la lumière.

La potasse, la soude, l'ammoniaque ne précipitent pas les sels de thallium.

État naturel. — Le thallium n'est pas très-rare. Il existe dans un grand nombre d'espèces de pyrites. On pourrait à la rigueur l'en retirer; mais il est plus simple de l'extraire des dépôts des chambres de plomb où il s'accumule.

Quant au métal, on peut l'extraire de l'une de ses combinaisons salines, soit par l'action d'un courant électrique, soit par la précipitation à l'aide du zinc, soit par la réduction au moyen du charbon, soit enfin en faisant agir le potassium ou le sodium, sous l'influence de la chaleur, sur son chlorure.

L'auteur a mis sous les yeux de l'Académie des sciences un petit lingot de thallium du poids de 14 grammes.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyse d'un minéral du groupe des chlorites,
par M. L. I. ICELSTRÖM (1).

Ce minéral, ressemblant à l'aphrosidélite, se trouve en filons, dans le gneiss, avec du fer oligiste, de l'apatite, du spath calcaire, du quartz et du sphène, en Wermland, près de Guistberg, paroisse d'Oestmark. Au microscope, il paraît formé par l'agrégation de petites lamelles transparentes d'un vert olive.

Poussière d'un vert grisâtre. Dureté 4. Au chalumeau, il fond sur les bords en masse noire. Décomposable à froid par l'acide chlorhydrique.

Il renferme :

		Oxygène.
Silice	25,0	4
Alumine	20,6	3
Protoxyde de fer	32,0	} 4
Magnésie	14,3	
Eau	7,6	2

(1) *Oefvers. af. Ak. Förhandl.* 1860, p. 453. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 480. 1861. Nos 23 et 24.

Sur la sombrérite, par M. T. H. PHIPSON (1).

Ce minéral, non décrit encore, constitue, pour la majeure partie, le sol de quelques petites îles des Antilles, surtout de celle de Sombrero; de là son nom. Il est blanc, blanc jaunâtre ou rougeâtre, amorphe. Sa densité est 2,52. Il donne au chalumeau les réactions de l'acide phosphorique, dont il contient une grande proportion. Il n'est pas phosphorescent comme l'apatite.

Composition :	
Eau	9,00
Phosphate de chaux (CaO) ³ ,PhO ⁵	65,00
Phosphate d'alumine (Al ² O ³) ² (PhO ⁵)	17,00
Carbonate de chaux	5,00
Chlorure de sodium	1,44
Sulfate de chaux	1,30
Silice	1,00
Crénate d'ammoniaque	0,20
	100,00

L'auteur en déduit la formule :



Quelques personnes croient que cette roche provient du guano, et que c'est du guano fossile ou modifié par les actions volcaniques. L'auteur ne le pense pas, parce qu'il n'a pas trouvé d'acide urique dans ce minéral. Dans certains échantillons rougeâtres, le sesquioxyde de fer remplace l'alumine.

Sur un arséniate de cuivre plombifère de Diou,
par M. J. FOURNET (2).

L'auteur a rencontré dans un gîte métallifère de Diou une jolie espèce minérale verte, infiltrée entre du quartz et des hématites ou fixée dans des géodes.

Cette matière n'est ni cristallisée, ni fibreuse, ni mamelonnée; elle se présente sous forme de veinules, de parties isolées, d'enduits à texture amorphe, dont la cassure inégale ne montre qu'une masse opaque et terne. Sa dureté est assez grande.

Elle noircit au feu en se déshydratant. Le cuivre, l'arsenic s'y décellent avec facilité et en constituent la majeure partie. Elle ne contient pas d'argent, mais elle renferme du plomb.

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1129.

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1096.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les trois derniers termes de la série des bromures d'éthylène bromés, par M. REBOUL (1).

M. Sawitsch avait remarqué que lorsqu'on décompose le bromure d'éthylène bromé par une solution alcoolique de potasse, il se dédouble en acide bromhydrique et en éthylène bibromé et qu'il se forme en outre un produit volatil spontanément inflammable, ainsi qu'une petite quantité d'un corps appartenant à la série de l'acétylène. M. Reboul s'est proposé d'étudier cette réaction. Si l'on fait tomber goutte à goutte du bromure d'éthylène bromé dans un excès de solution alcoolique bouillante de potasse, on obtient un gaz qu'on débarrasse d'acide carbonique par la potasse. 18 centimètres cubes de bromure donnent environ 1 litre 50 centilitres d'un produit gazeux spontanément inflammable, absorbable par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre ou d'azotate d'argent. C'est un mélange d'acétylène et d'acétylène bromé; ce dernier corps, qui est nouveau, s'enflamme à l'air comme l'hydrogène phosphoré.

La tendance de ces corps à repasser dans la série de l'éthylène est telle, qu'il suffit de les mettre en contact avec un excès de brome pour qu'ils se changent immédiatement en deux composés nouveaux



L'absorption du gaz par le brome a lieu à la température ordinaire. On place le brome simplement sous une couche d'eau, dans un tube entouré d'eau froide, et si la température est assez basse on obtient des cristaux abondants de C^4HBr^3, Br^2 .

C'est un corps d'une odeur camphrée, fusible vers 48 à 50°, cristallisant sous forme de beaux prismes soyeux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, surtout à l'ébullition.

Le produit liquide qui surnage est une dissolution de ce corps dans le bromure d'éthylène bibromé liquide.

Lorsqu'on fait passer du gaz acétylène pur dans du brome, on n'obtient que le premier des deux bromures et une très-petite quantité d'une nouvelle substance que l'auteur n'a pu étudier faute d'une quantité suffisante.

Il est plus commode de préparer le bromure d'éthylène bibromé par l'action directe du brome sur l'éthylène bibromé bouillant à 88°.

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1229.

C'est un liquide d'une densité de 2,88 à 22°, insoluble dans l'eau, se décomposant en partie à la distillation.

L'action du brome, dans ces conditions, s'arrête là ; mais si l'on chauffe en tubes clos à 100° pendant 15 à 20 heures, ou mieux pendant quelques heures à 180°, soit du bromure d'éthylène tribromé, soit un mélange de ce dernier et de bromure d'éthylène bibromé avec du brome et de l'eau, il se forme de l'acide bromhydrique et des cristaux, infusibles à 100°, de sesquibromure de carbone.

Ce dernier terme de la série est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, même bouillants ; mais il se dissout aisément dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne sous forme d'assez gros cristaux transparents et durs, qui sont des prismes droits à base rectangle biselés sur deux des arêtes de la base, et latéralement en croix sur les arêtes des pans.

Chauffé, ce corps se détruit de 200 à 210° avant de fondre, et se double en brome et en protobromure C^4Br^4 , fusible et volatil. Celui-ci, chauffé avec du brome en tubes clos à 100°, se transforme intégralement en sesquibromure.

Sur le sulfure d'éthylène et sur une combinaison qu'il forme avec le brome, par M. CRAFTS (1).

M. Crafts a fait réagir le monosulfure de potassium, en dissolution alcoolique, sur le bromure d'éthylène. Le brome est immédiatement remplacé par le soufre, en donnant un composé mieux caractérisé que celui qu'ont obtenu MM. Löwig et Weidmann en employant le chlorure d'éthylène dans les mêmes conditions.

L'action s'accomplit avec dégagement de chaleur, et une grande partie du bromure se transforme en un corps blanc soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, distillant à 199° ou 200° et se condensant sous forme de cristaux blancs.

Ces cristaux blancs, débarrassés par l'éther d'une petite quantité de matière huileuse, constituent le corps C^2H^4S .

Ce corps se solidifie à 112° en devenant cristallin.

Le sulfure de carbone l'abandonne en cristaux bien nets qui sont des prismes rhomboïdaux obliques.

Le chlore l'attaque avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le brome s'unit directement à lui et donne le composé $C^2H^4S-Br^2$.

Ce bromure est un corps jaune presque insoluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

(1) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1277.

Il attire avec avidité l'eau de l'atmosphère en donnant des cristaux blancs. Il s'échauffe au contact de l'eau en éprouvant cette transformation ; l'eau se trouve chargée d'acide bromhydrique. Les cristaux blancs se dissolvent dans une grande quantité d'eau ; ils sont neutres et cristallisent en petites tables rhombiques. Leur formule est C^2H^4S-O .

La combinaison du brome avec le sulfure d'éthylène ne présente aucune analogie avec le corps $C^2H^4S-Cl^2$ obtenu par M. Guthrie en faisant réagir le perchlorure de soufre sur l'éthylène.

L'auteur a comparé le sulfure d'éthylène à son isomère, qu'on obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans l'aldéhyde. Il propose pour ce second corps le nom de sulfure d'éthylidène.

Lorsqu'on laisse refroidir celui-ci après sa fusion, la température reste un instant stationnaire à 95° pendant qu'il se dépose des feuillets cristallins ; ensuite toute la masse devient molle et ne se solidifie qu'à 70° .

Il commence à distiller à 205° ; mais le point d'ébullition monte à 260° , température à laquelle le composé se détruit en partie.

Il se dépose de sa solution dans le sulfure de carbone en aiguilles très-fines, qui sont des prismes rhomboïdaux droits très-allongés et le plus souvent aciculaires.

Les propriétés chimiques de ces deux corps isomères paraissent aussi différentes que leurs caractères physiques.

Sur la benzine monobromée (monobromobenzine),

par M. E. FITTIG (1).

M. Couper a montré, il y a quelques années (2), qu'on peut obtenir la monobromobenzine par l'action du brome sur la benzine. Pour préparer de grandes quantités de ce corps, on opère comme il suit :

On fait un mélange de benzine et de brome dans le rapport de 1 équivalent du premier et de 2 équivalents du second corps, et on abandonne ce mélange à lui-même pendant huit jours, à la température ordinaire. On lave ensuite le produit à l'eau et à la potasse caustique et on le soumet à la distillation. Indépendamment de la benzine non attaquée et d'une petite quantité de dibromobenzine solide, on obtient ainsi de la monobromobenzine bouillant de 152° à 154° , et dont le poids s'élève aux trois quarts de celui de la benzine employée.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXI, p. 361. [Nouv. sér., T. XLV.] Mars 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LV, p. 309.

La monobromobenzine est un corps très-indifférent, qu'on peut faire bouillir pendant des journées entières avec de la potasse caustique sans qu'il éprouve de décomposition. Elle ne réagit ni sur le cyanure de potassium, ni sur l'acétate d'argent (Couper), ni sur l'acétate de potasse en solution alcoolique.

Le sodium la décompose assez énergiquement en mettant à nu le corps $C^{12}H^{10}$, qu'on peut considérer comme le radical phényle



Pour préparer ce corps, on mêle la monobromobenzine avec son volume d'éther anhydre et on ajoute du sodium. La réaction commence immédiatement, et l'éther entre en ébullition. La réaction terminée, on épuise le tout avec de l'éther et on distille les liqueurs éthérées. Il reste un liquide jaune oléagineux, qui passe à une température élevée et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Celle-ci est exprimée entre du papier, puis dissoute dans l'alcool, qui la dépose en cristaux.

Le phényle cristallise en grandes lames incolores, transparentes, cassantes et douées d'un éclat magnifique.

Insoluble dans l'eau, il se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther à chaud. Il fond à $70^{\circ},5$ et bout à environ 245° .

On sait qu'en traitant l'hydrate de phényle par le perbromure de phosphore, M. Riche (1) a obtenu récemment un corps offrant la même composition que la monobromobenzine, mais qui paraît en être seulement l'isomère; car le sodium, en réagissant sur le produit de M. Riche, régénère de la benzine, tandis que la monobromobenzine donne du phényle dans les mêmes circonstances.

Recherches sur l'hydrure de caproylène et ses dérivés,
par MM. J. PELOUZE et Aug. CAHOURS (2).

Dans certaines parties de l'Amérique il se dégage des fissures du sol un liquide limpide et très-volatil analogue au naphte.

La partie la plus abondante de cette huile bout à 68° . C'est un liquide incolore, limpide, d'une odeur éthérée. Sa densité est de 0,669 à 16° ; sa densité de vapeur est 3,05, et sa formule $C^{12}H^{14} = 4$ volumes de vapeur.

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 586.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1241. D'après la nomenclature généralement adoptée le nom d'hydrure de caproyle $C^{12}H^{13},H$ nous paraît plus convenable que celui d'hydrure de caproylène $C^{12}H^{12}H^2$.

Sa composition et ses fonctions chimiques lui assignent la sixième rang dans la série dont le gaz des marais est le premier terme. C'est l'hydrure d'hexyle ou l'hydrure de caproylène $C^{12}H^{12}, H^2$.

Il se dissout dans les dissolvants organiques ordinaires, et il dissout les huiles, les graisses et les produits de leur saponification. Il est insoluble dans l'eau.

Il brûle avec une flamme très-éclairante.

Il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique au maximum de concentration, l'acide de Nordhausen, l'acide phosphorique anhydre et l'acide azotique fumant.

Traité par le chlore, il fournit les composés :



Le premier terme de cette série présente la composition de l'éther chlorhydrique de l'alcool caproylique. Il en possède également toutes les propriétés. En effet, ce composé, dont la formule $C^{12}H^{13}Cl$ correspond à 4 volumes de vapeur, étant traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium en vase clos, laisse déposer du chlorure alcalin, tandis que la liqueur alcoolique, distillée au bain-marie, abandonne un liquide incolore et limpide, doué de l'odeur fétide de l'éther sulfhydrique. Ce produit, qui bout vers 230° , répond à la formule $C^{12}H^{13}S$ ou sulfure de caproyle.

Le sulfhydrate de sulfure de potassium se comporte de même et donne le mercaptan de la série, qui bout de 145 à 148° ; son odeur, à la fois fétide et éthérée, rappelle celle du mercaptan ordinaire. Ce corps s'échauffe au contact de l'oxyde rouge de mercure, en donnant une matière visqueuse. De même que le mercaptan, il est vivement attaqué par les métaux alcalins, et donne des produits blancs cristallisés analogues aux mercaptides.

L'acide azotique, même étendu, l'attaque énergiquement et donne une huile rougeâtre, qui disparaît graduellement à mesure que l'ébullition continue, et, par l'évaporation de la liqueur, on obtient un acide sirupeux qui forme avec la baryte un sel cristallisable.

L'éther chlorhydrocaproylique est attaqué par une solution alcoolique de cyanure de potassium lorsque le mélange est maintenu pendant plusieurs heures au bain-marie dans des tubes scellés. On obtient des cristaux de chlorure de potassium et une huile brunâtre qui, rectifiée au bain-marie, laisse un résidu de même couleur, d'où l'eau sépare une huile brune qui distille incolore. Ce liquide est azoté, et présente l'odeur caractéristique de l'éther cyanhydrique. Le produit n'était pas

pur, mais la manière dont il se comporte avec la potasse ne laisse aucun doute sur sa nature; en effet, il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient un sel de potasse d'où les acides minéraux séparent un acide huileux.

Les auteurs n'ont pas obtenu le bromure de caproyle par l'action du brome sur l'hydrure de caproylène; il s'est formé le composé



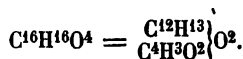
qui est le bromure de caproyle monobromé.

Ce liquide est jaune légèrement brun; il bout entre 210 et 212°.

L'iodure de caproyle $C^{12}H^{13}I$ est une huile incolore, très-limpide, qui brunit rapidement à l'air, et dont l'odeur étherée rappelle celle de l'iodure d'amyle. Il bout entre 172 et 175°.

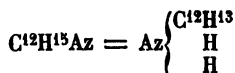
En faisant réagir cet éther sur divers sels d'argent, d'après la méthode qu'on doit à M. Wurtz, et en opérant dans des tubes scellés, qu'on chauffe pendant quelques heures au bain-marie, on obtient de l'iodure d'argent et des liquides incolores, qui sont les éthers composés correspondants à l'acide du sel d'argent qu'on a fait intervenir.

L'acétate est un liquide incolore plus léger que l'eau, bouillant vers 145°. Sa formule est :



Par l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse, ce produit se dédouble en acétate de potasse qui reste dans la cornue, et en un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'alcool amylique, et qui bout à 150°. Ce produit est l'alcool caproylique, dont M. Faget avait signalé l'existence en quantités minimales dans certaines eaux-de-vie de marc, et qui n'a été l'objet d'aucune étude à raison de sa rareté.

La caproyliaque s'obtient en faisant digérer pendant 24 heures au bain-marie, dans des tubes scellés, le chlorure de caproyle avec un excès de solution alcoolique d'ammoniaque. C'est un liquide incolore, très-limpide, dont l'odeur est aromatique et ammoniacale. Sa saveur est caustique et brûlante. La caproyliaque se dissout assez bien dans l'eau. Elle bout entre 124 et 128°. Sa formule est :



Elle s'échauffe au contact des acides et forme des sels cristallisables.

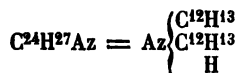
Le chlorhydrate est en lames incolores; son analyse conduit à la formule $C^{12}H^{13}Az, HCl$.

Le chloroplatinate a été également analysé. Il se présente sous forme de belles écailles jaunes, ressemblant parfaitement aux chloroplatinates formés par l'éthyliaque et l'amyliaque.

En rectifiant le liquide alcalin qui se sépare, lorsqu'on décompose par un excès de potasse les sels engendrés dans l'action réciproque du chlorure de caproyle et de l'ammoniaque, on observe que la majeure partie du liquide distille entre 125 et 130°; puis la température s'élève assez rapidement et se maintient entre 190 et 195°. Ce liquide a une odeur moins ammoniacale que le précédent; il est moins soluble dans l'eau. L'analyse de ce produit ainsi que celle de son chloroplatinate conduisent aux formules :



La formule de la base peut évidemment se décomposer de la manière suivante :



ce qui ferait de ce corps la dicaproyliaque.

Les iodures de méthyle et d'éthyle réagissent sur la caproyliaque au bain-marie. Il en résulte des produits cristallins qui renferment à la fois le radical caproyle et les radicaux éthyle et méthyle.

Recherches sur les acides anhydres, par M. H. GAL (1).

Le brome agit sur l'acide acétique anhydre, même à froid. Le mélange s'échauffe et se décolore bientôt. Si l'on chauffe à 100°, dans des tubes scellés à la lampe, 2 équivalents de brome pour 1 équivalent d'acide, la décoloration est presque instantanée. Si l'on distille au bain-marie le contenu des tubes dans un courant d'acide carbonique, il passe un liquide bouillant à 81° qui est le bromure d'acétyle, tandis que la portion qui reste dans la cornue cristallise par le refroidissement et présente la composition de l'acide monobromacétique.

Le brome se comporte donc comme le chlore avec l'acide acétique anhydre.

2 équivalents de brome sont également absorbés par 1 équivalent d'acide benzoïque anhydre sans dégagement d'acide bromhydrique;

(2) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1227.

mais l'auteur n'est pas encore arrivé à isoler le bromure de benzoyle et l'acide bromobenzoïque qui se sont probablement formés.

L'acide chlorhydrique sec produit, avec l'acide acétique anhydre, une décomposition analogue, car, sous l'influence de ce gaz, il y a formation d'acide acétique cristallisable et de chlorure d'acétyle,



La réaction est des plus nettes; le produit distillé commence à bouillir à 55°; la température s'élève ensuite jusqu'à 120°, où elle reste constante (1).

Sur la série toluïque, par M. S. CANNIZZARO (2).

Dans une note antérieure (3), l'auteur, en se basant sur les caractères de l'aldéhyde qu'on obtient avec l'acide alphaltoluique, avait avancé que cet acide n'était pas le véritable homologue de l'acide benzoïque. L'action de l'acide azotique sur cette aldéhyde fournit un acide qui n'appartient pas à la série toluïque, mais qui paraît être un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque.

On ne connaît donc encore aucun moyen de passer de la série benzoïque à la série homologue supérieure.

Le véritable homologue de l'acide benzoïque est l'acide toluïque de Noad, qu'on obtient par l'action de l'acide azotique étendu sur le cymène. Il diffère de l'acide alphaltoluique par la solubilité, la cristallisation et le point de fusion. Il fond entre 77 et 79°, tandis que l'acide alphaltoluique fond à 76°,5.

Il ne semble pas différer beaucoup par le point d'ébullition, car il bout à 264°, et l'acide alphaltoluique paraît bouillir à 2 ou 3 degrés au-dessous.

L'aldéhyde de l'acide toluïque de Noad se comporte comme le véritable homologue de l'essence d'amandes amères. En effet, en distillant un mélange de toluate et de formiate de chaux, on obtient une huile qui se combine avec le bisulfite de soude en produisant un corps bien cristallisé dont on retire, par les carbonates alcalins, une huile incolore qui est la véritable aldéhyde toluïque $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}$.

Cette aldéhyde possède une odeur poivrée; elle bout à 204° et se

(1) La première partie de ces recherches est insérée dans ce même volume, p. 179.

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1225.

(3) *Répertoire*, t. III, p. 263.

transforme au contact de l'air en acide toluïque aussi rapidement que l'essence d'amandes amères en acide benzoïque.

Traitée par une solution alcoolique de potasse, elle se change en toluate potassique et en alcool toluïque. L'acide toluïque ainsi préparé ne présente qu'une légère différence avec l'acide toluïque de Noad; il cristallise, par évaporation de sa solution alcoolique, en gros cristaux durs, tandis que le dernier ne fournit que des aiguilles minces et flexibles.

L'alcool toluïque $C^8H^{10}O$ obtenu par l'aldéhyde et la potasse alcoolique est un corps blanc cristallisé en aiguilles. Il fond entre $58^{\circ},5$ et $59^{\circ},5$. Il bout à 217° . Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Il se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé modérément avec l'acide azotique ordinaire, il se change en aldéhyde toluïque qu'on purifie à l'aide du bisulfite de soude.

L'alcool toluïque, fondu et soumis à l'action du gaz chlorhydrique, donne de l'eau et une huile qui est le chlorure de toluyle C^8H^9Cl .

Ce chlorure est attaqué par le cyanure de potassium en solution alcoolique dans des tubes fermés et chauffés au bain-marie; il se dépose du chlorure de potassium.

Le cyanure de toluyle est un corps huileux; traité par une solution alcoolique de potasse, il s'attaque et dégage de l'ammoniaque; le liquide obtenu, débarrassé de l'alcool, fournit, avec l'acide chlorhydrique, un précipité d'acide $C^9H^{10}O^2$ qui est l'homologue supérieur de l'acide alphaltoluique.

Il reste donc à résoudre, du moins pour les séries aromatiques, le problème de passer d'une série à l'homologue supérieur, la méthode des cyanures des radicaux étant incapable de conduire à ce but.

Recherches sur les acides organiques, par M. A. KÉKULÉ (1).

II. *Acides itaconique et pyrotartrique.* — Les deux acides pyrogénés de l'acide citrique ne se distinguent de ceux de l'acide malique que par CH^2 . D'après leur composition, ces acides seraient donc homologues :

$C^4H^4O^4$ acides fumarique et maléique,

$C^5H^6O^4$ acides itaconique et citraconique.

Il paraissait donc vraisemblable que les deux derniers acides se com-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplement-Band I, n° 3, Décembre 1861.

porteraient à l'égard du brome et de l'amalgame de sodium comme les acides fumarique et maléique (1), et que ces réactions donneraient naissance à un acide homologue de l'acide succinique, à un acide homologue de l'acide bibromosuccinique, et enfin que ce dernier acide, décomposé par l'oxyde d'argent, formerait un acide homologue de l'acide tartrique. L'expérience a confirmé ces prévisions.

Action du brome sur l'acide itaconique. — A 200 grammes d'acide itaconique on ajoute 200 à 250 grammes d'eau, puis 200 grammes de brome. Aussitôt le mélange commence à s'échauffer et la température s'élève à 60 ou 70°; l'acide itaconique se dissout, et au bout de quelques minutes tout le brome a disparu. Par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide bromé se sépare sous forme d'une croûte cristalline; on en obtient une nouvelle quantité par l'évaporation de l'eau-mère.

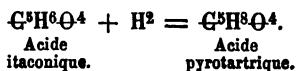
La composition de cet acide répond à la formule $C^5H^6Br^2O^4$, qui représente l'acide bibromopyrotartrique.

Il est très-soluble dans l'eau. Par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il se dépose en croûtes; par l'évaporation spontanée, on l'obtient quelquefois en cristaux transparents et réguliers. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium dans une solution aqueuse de l'acide bromé, il se forme par substitution inverse un acide normal de la composition $C^5H^8O^4$. On peut obtenir le même acide avec l'acide itaconique.

Action de l'amalgame de sodium sur l'acide itaconique. — Dans une solution aqueuse d'acide itaconique on introduit de l'amalgame de sodium. La réaction est terminée dès que l'acide est neutralisé. On sature alors la liqueur par l'acide chlorhydrique et on évapore presque à siccité. On épuise le résidu par l'alcool, on évapore la solution alcoolique à siccité, et on reprend par l'éther. La solution étherée fournit par l'évaporation de l'acide pyrotartrique. Cet acide se présente ordinairement en petits prismes étoilés; quelquefois on l'obtient en cristaux volumineux et réguliers. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



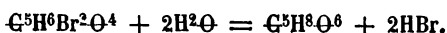
D'après ce nouveau mode de formation, on doit considérer comme

(1) KEKULÉ, *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 484.

le véritable homologue de l'acide succinique $C^4H^6O^4$, l'acide pyrotartrique et non pas son isomère l'acide lipique, dont l'existence a été d'ailleurs mise en doute récemment par M. Arppe (1).

L'identité de l'acide pyrotartrique ainsi obtenu avec celui que fournit la distillation de l'acide tartrique, a d'ailleurs été mise hors de doute par l'examen des sels d'ammoniaque, de plomb et d'argent.

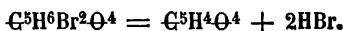
Dédouplements de l'acide bibromopyrotartrique. — Sous l'influence de l'oxyde d'argent, l'acide bibromopyrotartrique perd tout son brome et il se forme un acide $C^5H^8O^6$ qui n'a pas encore été étudié :



Un autre dédoublement a lieu sous l'influence des alcalis. Lorsqu'on neutralise par la soude une solution de l'acide bromé et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, elle prend bientôt une réaction acide. Si l'on ajoute, pendant l'ébullition, une quantité de carbonate de soude telle, que pour 1 molécule d'acide bibromopyrotartrique on ait 3 équivalents de soude, on obtient par le refroidissement de la solution convenablement concentrée une quantité notable de lamelles cristallines. Ces cristaux sont le sel de soude d'un nouvel acide, l'acide aconique.

L'aconate de soude est très-soluble dans l'eau. Par le refroidissement de la solution saturée à chaud on l'obtient en tables rhomboïdales minces. Par l'évaporation spontanée il se dépose en magnifiques cristaux. Ce sel renferme $C^5H^3NaO^4 + 3H^2O$. Il s'effleurit lentement dans l'air sec.

L'acide aconique lui-même peut être obtenu facilement en décomposant le sel de soude par l'acide chlorhydrique. Il est cristallisable et très-soluble dans l'eau. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Il renferme 2 atomes d'hydrogène de moins que l'acide itaconique. On constate cette différence de 2 atomes d'hydrogène entre les acides suivants :

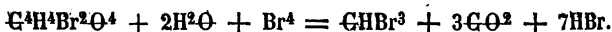
Acide pyrotartrique	$C^5H^8O^4$
Acide itaconique	$C^5H^6O^4$
Acide aconique	$C^5H^4O^4$
—	
Acide succinique	$C^4H^6O^4$
Acide fumarique	$C^4H^4O^4$

(1) Cette conclusion se déduit aussi des expériences de M. Simpson, qui a obtenu l'acide pyrotartrique par l'action de la potasse sur le dicyanure de propylène, comme il avait obtenu antérieurement l'acide succinique par l'action de la potasse sur le dicyanure d'éthylène. (*Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 180.)

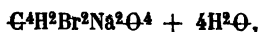
On obtient facilement l'anhydride monobromocitraconique en chauffant l'anhydride citraconique (citraconide) avec du brome à 140°. Le dérivé bromé est solide. Il bout à 225°. Il se dépose en grandes lames cristallines du sein de l'alcool ou du sulfure de carbone. Il renferme



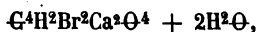
III. *Acide bibromosuccinique* (1). — On l'obtient par l'action du brome sur l'acide succinique. L'opération se fait dans des tubes scellés qu'on chauffe au bain d'huile à 180°. Chaque tube ne doit pas renfermer plus de 12 grammes d'acide succinique, 11 centimètres cubes de brome et 12 centimètres cubes d'eau. Le produit de la réaction est solide et ordinairement coloré, lorsqu'on emploie l'acide succinique ordinaire du commerce (qui donne d'ailleurs un meilleur rendement que l'acide pur). Par dissolution dans l'eau chaude et addition de charbon animal, on obtient, par le refroidissement de la solution saturée, des cristaux parfaitement incolores d'acide bibromosuccinique. Chauffé avec de l'eau et un excès de brome, cet acide se dédouble en bromoforme, acide carbonique et acide bromhydrique :



L'auteur décrit dans son Mémoire les bibromosuccinates de soude



de chaux



d'argent et de plomb. Il n'a pas réussi à obtenir des bibromosuccinates acides.

L'éther bibromosuccinique $C^4H^2Br^2(C^2H^5)^2O^4$ a été obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide bibromosuccinique. Il est solide et cristallise en grandes aiguilles de sa solution alcoolique et en gros prismes de la solution éthérée.

Dédoublements de l'acide bibromosuccinique. — Tous les bibromosuccinates se décomposent par l'ébullition de leur solution aqueuse, avec formation de chlorures et d'autres produits dont les équations suivantes indiquent l'origine :

- I. $C^4H^4Br^2O^4 + H^2O = HBr + C^4H^5BrO^5$ acide monobromomalique.
- II. $C^4H^4Br^2O^4 = HBr + C^4H^3BrO^4$ acide monobromomaléique.
- III. $C^4H^4Br^2O^4 + 2H^2O = 2HBr + C^4H^6O^6$ acide tartrique.
- IV. $C^4H^4Br^2O^4 = 2HBr + C^4H^2O^4$ (inconnu).

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 418.

Cette dernière réaction, qui correspond à celle qui donne naissance à l'acide aconique, n'a pas encore été observée.

La première réaction s'accomplit lorsqu'on soumet à l'ébullition le sel de soude de l'acide bibromosuccinique; la seconde se réalise lorsqu'on fait bouillir son sel de baryte; enfin la troisième a été observée par MM. Perkin et Duppa, qui ont transformé l'acide bibromosuccinique en acide tartrique par l'action de l'oxyde d'argent.

Décomposition du bibromosuccinate de soude. — Lorsqu'on neutralise à froid l'acide bibromosuccinique avec du carbonate de soude et qu'on soumet ensuite la liqueur à l'ébullition, elle devient rapidement acide et il se précipite du chlorure de sodium. On concentre la solution jusqu'à ce qu'elle se prenne par le refroidissement en une bouillie de cristaux, on exprime ceux-ci, on les lave à l'alcool et on les purifie par de nouvelles cristallisations. Ils constituent le *monobromomalate acide de soude* $C^4H^4BrNaO^5$. Ce sel se présente tantôt en aiguilles fines, tantôt en mamelons formés par de petites écailles, tantôt en grandes aiguilles transparentes et étoilées. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute de l'eau de chaux à la solution bouillante de ce sel jusqu'à réaction alcaline, il se dépose un sel calcaire insoluble qui n'est autre que du tartrate de chaux.

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium dans la solution aqueuse du monobromomalate de soude, il se forme de l'acide succinique.

Décomposition du bibromosuccinate de baryte. — Lorsqu'on fait bouillir une solution de bibromosuccinate de baryte, la liqueur devient acide et il se sépare pendant l'ébullition une petite quantité d'un sel pulvérulent. Convenablement concentrée, la solution fournit un sel de baryte cristallisant en mamelons blancs.

Le dépôt pulvérulent est du tartrate de baryte. Le sel cristallisé en mamelons blancs est du *monobromomalate acide de baryte* $C^4H^2BrBaO^4$. Ce sel n'a pas donné à l'analyse des résultats parfaitement satisfaisants, parce qu'il retient une certaine quantité d'eau à 100°, tandis qu'il perd une petite quantité d'acide; il est d'ailleurs mélangé d'une petite quantité de tartrate de baryte.

Le monobromomalate acide de baryte se distingue du monobromomalate de soude par ce caractère, qu'étant soumis à l'ébullition avec un excès de baryte ou de chaux, il ne donne pas un tartrate, mais un sel neutre de l'acide bromomaléique.

Cet acide peut être isolé de son sel de baryte par l'acide sulfurique. On évapore la liqueur filtrée et on épuise le résidu par l'éther.

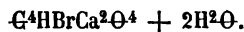
L'acide bromomaléique cristallise facilement en grandes bouppes formées par des cristaux prismatiques. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond de 125° à 126°, perd de l'eau à 150°, et donne ensuite un liquide qui passe à 212°. Il se dédouble dans ces conditions en eau et en anhydride, qui bientôt se combinent de nouveau pour régénérer l'acide bromomaléique. On voit que cet acide se comporte exactement comme l'acide maléique lui-même, dont il est un dérivé bromé.

Il renferme $C^4H^3BrO^4$. Soumis à l'ébullition avec de la chaux, il ne donne pas d'acide tartrique. Chauffé à 400° avec du brome, il forme beaucoup d'acide bromhydrique, une petite quantité de bromoforme et un acide bromé très-délicuescent qui est peut-être de l'acide bromotartrique.

Indépendamment du bromomaléate de baryte acide, on a préparé le sel de baryte neutre

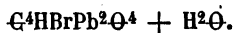


le sel neutre de chaux



Ces deux sels sont solubles dans l'eau. Le sel de plomb se précipite sous forme d'un dépôt blanc et lourd lorsqu'on ajoute de l'acide bromomaléique à une solution d'acétate d'argent.

Ce sel est un peu soluble dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement en flocons amorphes qui deviennent bientôt cristallins. Il renferme



Le bromomaléate d'argent constitue un précipité blanc caséux soluble dans l'eau bouillante et très-stable.

Décomposition du bibromosuccinate de chaux. — Lorsqu'on fait bouillir la solution neutre du bibromosuccinate de chaux, la liqueur devient rapidement acide. Si l'on ajoute à la solution bouillante du carbonate de chaux, ou mieux de l'eau de chaux jusqu'à ce qu'elle cesse de devenir acide après une ébullition prolongée, il se sépare une poudre cristalline blanche, qui est du tartrate de chaux. L'eau-mère renferme encore un sel de chaux très-soluble qui se dépose en aiguilles du sein de la solution concentrée. Ce dernier sel possède la composition du monobromomaléate acide de chaux.

La décomposition du bibromosuccinate de chaux fournit un moyen facile de se procurer de grandes quantités de tartrate de chaux artificiel, ou plutôt de paratartrate de chaux; car l'acide du sel se rapproche de l'acide paratartrique. Il a même été considéré d'abord comme iden-

trique avec cet acide. Il est inactif et cristallise en prismes renfermant de l'eau de cristallisation et efflorescents. Leur solution donne avec les sels de chaux, et même avec la solution du sulfate, un précipité soluble dans une grande quantité d'eau bouillante qui laisse déposer des cristaux par le refroidissement.

Ce précipité se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et la solution est précipitée par l'ammoniaque. Ces propriétés rappellent celles de l'acide paratartrique. Il paraît néanmoins que le nouvel acide n'est pas identique avec l'acide paratartrique.

En effet, les sels de chaux cristallisés diffèrent par leur forme et par la quantité d'eau qu'ils renferment.

Le sel de chaux obtenu avec l'acide bibromosuccinique forme de petits cristaux cubiques renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation, tandis que le paratartrate de chaux cristallise en petits prismes renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation.

On s'est efforcé en vain de scinder l'acide paratartrique artificiel en deux acides doués de propriétés optiques inverses. Les expériences n'ont été faites, à la vérité, que sur une petite échelle avec le sel sodicoammonique et le sel de cinchonine.

Sur les acides pipérique et hydropipérique,

par M. G. C. FOSTER.

L'acide pipérique a été obtenu par MM. Babo et Keller en décomposant la pipérine par une solution alcoolique de potasse. M. Strecker lui attribue la formule



Cette formule est adoptée par l'auteur, et est déduite de l'analyse de l'acide et de quelques-unes de ses combinaisons.

L'acide pipérique se forme très-facilement lorsqu'on dissout dans l'alcool concentré et bouillant un mélange de parties égales de pipérine et de potasse solide et qu'on chauffe la solution en vase clos pendant 5 à 6 heures à 100°.

Le pipérate de potassium renferme $C^{12}H^9KO^4$; celui de barium, qui a été purifié par cristallisation du sein de l'eau bouillante, renferme



L'acide pipérique n'est point réduit par l'acide iodhydrique. Mais lorsqu'on le soumet à l'action de l'hydrogène naissant, il fixe 2 atomes

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

d'hydrogène et se convertit en un nouvel acide qu'on a nommé *hydropipérique*.

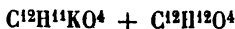
Pour préparer cet acide, on verse sur l'amalgame de sodium une solution de pipérate de potassium. L'action terminée, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution alcaline : l'acide hydropipérique se sépare sous forme de gouttes oléagineuses qui se solidifient graduellement. On le purifie en le dissolvant dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles fines soyeuses.

L'acide hydropipérique fond à 63° ou 64° et se solidifie à environ 56°. Quelquefois il demeure liquide à une température inférieure ; mais alors se solidifie brusquement dès qu'on le touche avec une baguette. Il ne parait pas être volatil sans décomposition. Il est très-peu soluble dans l'eau bouillante, mais il s'y dissout assez pour lui communiquer une légère réaction acide et la propriété de précipiter par l'acétate de plomb. Il est plus soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare en partie sous forme d'une huile, en partie à l'état cristallisé. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions, et est de même très-soluble dans l'éther, qui le dépose par l'évaporation spontanée en cristaux durs un peu confus.

La composition de l'acide hydropipérique est exprimée par la formule



L'acide sulfurique concentré donne avec l'acide hydropipérique une coloration rouge de sang ; l'acide azotique fumant agit de même ; l'acide azotique, étendu de son volume d'eau attaque, à une douce chaleur, l'acide hydropipérique en donnant une solution qui, additionnée d'eau, dépose un acide nitrogéné demi-fluide. Chauffé avec un excès de potasse, l'acide hydropipérique dégage une grande quantité de gaz et donne un résidu qui parait renfermer l'acide $C^7H^6O^4$, obtenu par MM. Foster et Mathiessen (1) en chauffant l'acide hémipinique avec l'acide iodhydrique, et que M. Strecker a obtenu en chauffant l'acide pipérique avec un excès de potasse. En terminant, M. Foster décrit l'hydropipérate d'ammonium $C^{12}H^{11}(AzH^4)O^4$, un hydropipérate de potassium avec excès d'acide



l'hydropipérate de calcium $C^{12}H^{11}CaO^4(+H^2O?)$, enfin les hydropipé-
rates de baryum et d'argent, qui sont anhydres. Ce dernier constitue un précipité cristallin presque insoluble dans l'eau froide.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 283.

L'hydropipérate d'éthyle a été préparé en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide hydropipérique, et en chauffant à 130° pendant 4 à 5 heures; le produit a été évaporé au bain-marie et le résidu a été lavé avec une solution étendue de potasse caustique. On a obtenu ainsi un liquide brun, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide. On l'a purifié en le dissolvant dans l'éther et en le décolorant par le charbon animal.

Sur quelques espèces de tannin, par M. STENHOUSE (1).

Le tannin du sumac, ou celui des galls de Chine, purifié par précipitation par l'acétate de plomb et traitement du précipité plombique par l'hydrogène sulfuré, fournit de l'acide gallique et du glucose. Le tannin qu'on extrait de ces substances est, par conséquent, identique avec le tannin des noix de galle. Dans le sumac qui a été longtemps conservé, le tannin se trouve souvent dédoublé, sous l'influence d'un ferment naturel, en acide gallique et en glucose, que l'on peut extraire par un simple traitement à l'eau bouillante.

Dans le thé, aussi bien dans le thé vert que dans le thé noir, une petite quantité d'acide gallique accompagne toujours le tannin; mais cet acide n'est pas ici un produit de la décomposition du tannin. Une décoction concentrée de thé, traitée à froid par la moitié environ de son volume d'acide sulfurique, donne un précipité de tannin coloré en brun foncé. Ce précipité, comprimé, lavé à l'eau froide, puis chauffé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, n'a fourni aucune trace de glucose ni d'acide gallique; il est assez soluble dans l'alcool et donne une solution d'un brun foncé, mais on n'a pas réussi à le faire cristalliser.

Le tannin de l'écorce de chêne (*Quercus pedunculata*) convenablement purifié, donne du glucose, mais pas d'acide gallique quand on le fait bouillir avec l'acide sulfurique.

Les glands du *Quercus Aegilops*, la pelure des grenades et les myrobolans (fruits du *Terminalia Chebula*), contiennent une espèce de tannin qui se comporte de la même manière à l'égard de l'acide sulfurique; on obtient du glucose, mais pas d'acide gallique.

L'écorce des saules (*Salix triandra* et *Salix undulata*) ne donne pas d'acide gallique, mais du glucose par l'ébullition avec l'acide sulfurique.

L'écorce d'aune (*Alnus glutinosa*) ne donne pas de glucose par l'action de l'acide sulfurique. Il en est de même pour le tannin du cachou.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. xi, p. 401. Juin 1861.

On se sert parfois en Ecosse de l'écorce de mélèze (*Pinus larix, L.*) pour le tannage, bien que son emploi ne fournisse pas un cuir de première qualité. L'extrait aqueux d'écorce de mélèze possède une forte réaction acide au papier; sa couleur est d'abord d'un jaune pâle, mais passe au rouge brunâtre par l'action de l'air; il donne un précipité vert olive avec les sels de fer, et un précipité jaune avec l'acétate de plomb. En décomposant ce dernier précipité par l'acide sulfhydrique et en soumettant la liqueur filtrée à l'ébullition avec de l'acide sulfurique, on obtient une solution d'un bel écarlate semblable à l'extrait du bois de Brésil. Le tannin modifié se dépose, par le refroidissement, en beaux flocons rouges, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool. La solution alcoolique offre une couleur écarlate magnifique; par l'évaporation spontanée, elle donne seulement une masse résineuse sans déposer de cristaux. On ne trouve pas de sucre dans la liqueur dont les flocons rouges se sont séparés; mais la décoction brute de l'écorce contient du sucre et de l'acide larixinique (1) avec des quantités considérables de mucilage et de matière résinoïde.

L'écorce de *mangle* (*Rhizophora mangle*) contient du tannin que l'on peut précipiter soit par l'acétate de plomb, soit par l'acide sulfurique concentré. On n'obtient pas de sucre en faisant bouillir ce tannin avec de l'acide sulfurique étendu.

Sur l'acide larixinique, par M. STENHOUSE (2).

Pour préparer cet acide, on fait digérer l'écorce de mélèze (*Pinus larix, L.*) avec de l'eau à 80°; on évapore l'extrait à la même température jusqu'à consistance sirupeuse, puis on le soumet à la distillation, en ayant soin de ne pas se servir d'un appareil en cuivre ou en métal qui pourrait être attaqué par l'acide acétique contenu dans l'extrait de l'écorce. L'acide larixinique se dépose en partie sur les parois du récipient, mais la plus grande partie se retrouve en dissolution dans la liqueur distillée. On l'obtient sous forme de cristaux bruns en évaporant le liquide avec précaution, et on le purifie par une nouvelle cristallisation et par sublimation.

Cet acide existe tout formé dans l'écorce de mélèze; on le rencontre surtout dans l'écorce des arbres qui n'ont pas plus de 20 à 30 ans et dans les petits rameaux des arbres plus anciens. A l'état de pureté, il forme des cristaux parfaitement blancs, d'un éclat argenté, ayant sou-

(1) Voir un peu plus bas l'extrait du mémoire de M. Stenhouse.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. xi, p. 405. Juillet 1861.

vent plus d'un pouce de longueur, et ressemblant beaucoup à l'acide benzoïque. Il fond à 153° et se sublime déjà à 93°; mais, à l'état de dissolution dans l'eau, il est volatil même à la température ordinaire. Les cristaux, qui ont été mesurés par M. Miller, appartiennent au système oblique et sont le plus souvent hémitropes.

L'acide larixinique possède une odeur sensible à la température ordinaire et un goût un peu amer et astringent. Il ne rougit que très-faiblement le tournesol, et une seule goutte de potasse ou d'ammoniaque suffit pour rendre alcaline une grande quantité de la solution de cet acide. Il est très-soluble dans l'eau bouillante, mais à 60° il faut 87 à 88 fois son poids d'eau pour le dissoudre. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid, et n'est que peu soluble dans l'éther. Chauffés à l'air, les cristaux brûlent avec une flamme éclairante sans laisser de résidu.

D'après l'analyse, le nouvel acide contient le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans les rapports indiqués par la formule



M. Stenhouse admet



comme le multiple le plus probable. L'acide larixinique est donc un isomère de l'acide opianique.

L'acide larixinique forme une combinaison avec l'ammoniaque. Avec la potasse, il donne un sel en longs cristaux aplatis, d'une couleur brun rougeâtre qui devient plus foncée par une seconde cristallisation. Ce sel est décomposé par l'acide carbonique et n'a pas une composition constante; l'acide larixinique ne précipite ni l'eau de chaux ni le sucrate de chaux; avec la baryte il produit un précipité volumineux et gélatineux ressemblant à l'hydrate d'alumine. La moyenne de deux dosages a donné 34,92 % de baryte; l'acide carbonique décompose le précipité avec facilité.

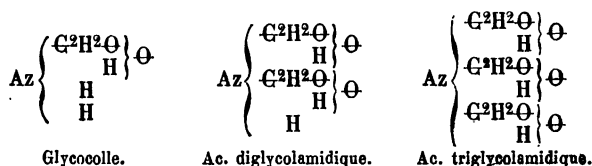
L'acide larixinique ne contient pas d'azote; il ne réduit pas les sels de cuivre en solution alcaline; l'acide sulfurique le dissout sans produire de combinaison conjuguée. Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse l'attaque à l'ébullition, mais ne produit pas de chloranile. Le chlorure de chaux ne le colore pas. Avec l'acide azotique on obtient de l'acide oxalique comme seul produit fixe. Le brome le transforme à chaud, avec dégagement d'acide bromhydrique, en une résine incristallisable. L'acide larixinique donne une coloration d'un vert émeraude avec les sels de cuivre, mais ne les précipite

pas. Il ne réagit pas sur le chlorure de manganèse et sur le sous-azotate de mercure. Avec les persels de fer, il donne un beau pourpre, qu'on ne détruit pas par l'addition d'une quantité considérable d'eau.

M. Stenhouse n'a pas trouvé d'acide larixinique ni dans le sapin (*Abies excelsa*) ni dans le pin (*Pinus sylvestris*).

Sur certains acides organiques appartenant au type ammoniacque,
par M. W. HEINTZ (1).

M. Heintz a reconnu que, dans la réaction de l'ammoniaque en dissolution sur l'acide chloracétique, il se forme non-seulement du glyocolle, mais encore, outre une petite quantité d'acide glycolique, deux acides, l'un bibasique, l'autre tribasique. Ces deux acides peuvent être considérés comme étant de l'ammoniaque dans laquelle 2 ou 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par le résidu $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ qui dans la glyocolle se substitue à 1 seul atome d'hydrogène.



M. Heintz désigne ces nouveaux acides sous les noms d'*acides diglycolamidique* et *triglycolamidique* pour les distinguer des acides amidés qui, selon lui, appartiennent au type de l'hydrate d'oxyde d'ammonium, tandis que le glyocolle et les deux acides nouveaux, de même que les amides proprement dites, se rapportent au type ammoniacque (2).

La séparation de ces corps s'effectue au moyen des sels de chaux. Le

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxv, p. 165. 1862. N° 1.

(2) Il est facile de se rendre compte des motifs qui ont engagé M. Heintz à rapporter au type ammoniacque les acides qu'il vient de découvrir. Nous avons plus de peine à comprendre pourquoi il n'a pas fait de même pour les acides amidés. Il nous semble que l'acide oxamique, par exemple, est aussi bien représenté

par la formule $\text{Az} \left\{ \left[\begin{array}{c} \text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right] \ominus \right\}'$ dans laquelle le résidu $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ joue le rôle

d'un radical monoatomique, que par telle autre empruntée à la théorie des types mixtes. Quant à la différence qui existe entre les acides amidés et les corps analogues au glyocolle, ne tient-elle pas simplement à ce que les uns sont dérivés des acides bibasiques, et les autres d'un groupe d'acides monobasiques quoique diatomiques?

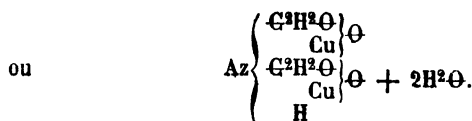
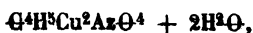
triglycolamidate de chaux est très-peu soluble dans l'eau bouillante; le diglycolamidate et le glycolate y sont très-solubles. Ce dernier sel est peu soluble dans l'eau froide, le diglycolamidate n'est pas soluble du tout. Enfin le diglycolamidate de cuivre est très-peu soluble.

Les cristaux d'acide triglycolamidique sont incolores, limpides, très-peu solubles dans l'eau. Ils ne renferment pas d'eau. Leur solution ammoniacale donne avec le chlorure de barium un précipité cristallin.

Le triglycolamidate bibasique de baryte cristallise en prismes rhomboïdaux de $106^{\circ} 30'$. Il renferme $2(\text{C}^6\text{H}^7\text{Ba}^2\text{AzO}^6) + 3\text{H}^2\text{O}$. L'auteur a obtenu aussi un sel d'argent qui paraît être le triglycolamidate tribasique.

L'acide diglycolamidique constitue de grands et beaux cristaux anhydres, plus solubles dans l'eau que ceux de l'acide précédent, mais moins solubles que le glycolle.

Son sel de cuivre est d'un bleu foncé et renferme



Sur la dicyandiamide et sur une nouvelle base qui en dérive,
par M. J. HAAG (1).

Le point de départ de ce travail est l'observation faite par M. Strecker qu'une solution aqueuse de cyanamide, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque et abandonnée à une douce température, se transforme bientôt en une masse cristalline, moins soluble dans l'eau que la cyanamide. La solution aqueuse de ces cristaux, mélangée avec de l'azotate d'argent, dépose de longues aiguilles blanches et soyeuses, qui renferment de l'azotate d'argent en combinaison avec un corps organique polymère de la cyanamide ayant pour formule $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^2$. L'auteur le désigne sous le nom de *dicyandiamide*.

La dicyandiamide prend encore naissance, quoiqu'en moindre quantité, lorsqu'on évapore une solution aqueuse de cyanamide, surtout après l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque ou d'aniline. Cristallisée dans l'eau bouillante, elle se présente en lamelles incolores; par évaporation lente, on l'obtient en tables rhomboïdales minces et transparentes.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 22. [Nouv. sér., t. XLVI.]
Avril 1862.

Elle est sans action sur les couleurs végétales, assez soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther. Elle fond vers 203° et cristallise par le refroidissement.

Lorsqu'on la chauffe au-dessus de son point de fusion, elle se décompose. Il se dégage d'abord de l'ammoniaque, puis du cyanogène; il se produit un sublimé cristallin et il reste une masse ayant l'apparence du mellon.

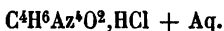
La dicyandiamide ne renferme pas d'eau de cristallisation. Sa combinaison avec l'azotate d'argent a pour formule $C^4H^4Az^4 + AgO, AzO^5$. Cette combinaison est très-peu soluble dans l'eau froide et peut servir à caractériser la présence de la dicyandiamide.

Lorsqu'on ajoute un peu d'ammoniaque à la solution aqueuse de la combinaison précédente, on obtient un précipité blanc cristallin, soluble dans un excès d'ammoniaque et précipitable par les acides. Ce précipité renferme $C^4H^3AgAz^4$; c'est de la dicyandiamide, dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome d'argent.

Dicyandiamidine. Une solution de dicyandiamide, évaporée avec un acide étendu, se transforme en une combinaison de l'acide avec une base nouvelle que l'auteur désigne sous le nom de *dicyandiamidine*. Cette base prend naissance par la fixation de 2 molécules d'eau sur la dicyandiamide, dans les conditions où l'urée se forme par la fixation de 2 molécules d'eau sur la cyanamide.

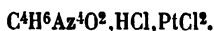
L'azotate de *dicyandiamidine* s'obtient en précipitant exactement, par l'acide chlorhydrique, l'argent de la combinaison de dicyandiamide avec l'azotate d'argent, filtrant et évaporant. Ce sel se dépose en croûtes cristallines ayant une réaction neutre sur les couleurs végétales et renfermant, après avoir été chauffé à 180°, $C^4H^6Az^4O^2, AzO^6H$.

Le *chlorhydrate*, obtenu par évaporation lente, à froid, d'une solution de dicyandiamide dans l'acide chlorhydrique concentré, cristallise et a pour formule :

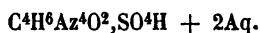


L'acide chlorhydrique gazeux sec n'exerce aucune action sur la dicyandiamide sèche à 100°. A 120°, il se forme une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

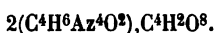
Le chlorhydrate précédent, en solution, est précipité par le bichlorure de platine. Le précipité, cristallisé dans l'eau bouillante, se présente en petits prismes obliques, jaunes, groupés en houppes. La composition répond à la formule :



Le *sulfate*, cristallisable en belles aiguilles incolores, a pour formule



Lorsqu'on mélange une solution concentrée d'acide oxalique avec de la dicyandiamide, on voit se produire, à froid déjà et surtout à chaud, un abondant dégagement d'un gaz formé de parties égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et provenant de la décomposition de l'acide oxalique. En s'évaporant ensuite, l'*oxalate de dicyandiamidine* cristallise en grains durs et arrondis, ou en lamelles assez nettes. Ce sel renferme



En décomposant le sulfate de dicyandiamidine par le carbonate de baryte, filtrant et évaporant, on obtient une masse visqueuse, fortement alcaline, qui, après addition d'alcool absolu, a laissé déposer de petits cristaux nacrés, durs, de *dicyandiamidine* hydratée, $C^4H^8Az^4O^4$. Ce corps est donc un polymère de l'urée.

On peut remplacer, dans la dicyandiamidine, 1 atome d'hydrogène par 1 atome de cuivre, en ajoutant à une solution de chlorhydrate ou d'oxalate de la base quelques gouttes d'un sel de cuivre, puis un peu de soude caustique, et en faisant bouillir. La solution se colore en violet; il se sépare un peu d'oxyde de cuivre et la liqueur filtrée dépose, par le refroidissement, une poudre d'un beau rose, très-peu soluble dans l'eau. Son poids ne change pas à 110°. L'analyse a conduit à des nombres répondant à la formule :



On peut rapprocher de la dicyandiamide un corps de la formule $C^8H^8Az^4$, obtenu par MM. Cahours et Cloëz (1), en même temps que la diéthylcyanamide, en chauffant l'éthylcyanamide à 180°. Ce corps pourrait être de l'éthyl-dicyandiamide $C^4H^3(C^4H^5)Az^4$. Il forme des combinaisons cristallisées avec l'acide chlorhydrique et avec le chlorure de platine; en se transformant en une base, il fixe probablement les éléments de l'eau, comme le fait la dicyandiamide.

Sur la production des alcalis alcooliques,
par M. E. JUNCADELLA.

Dans le numéro de juin de ce *Répertoire* (t. iv, p. 238), nous avons publié un extrait d'un mémoire de M. Carey Lea sur les bases éthyliques, sans l'accompagner d'aucune observation. Il convient de réparer une

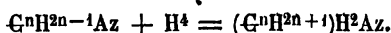
(1) *Comptes rendus*, t. xxxviii, p. 354.

omission en faisant remarquer que, longtemps avant M. Carey Lea, M. Juncadella (1) avait publié ses observations relatives à la production de l'éthylamine et de la méthylamine par la réaction de l'ammoniaque sur l'éther azotique et sur l'éther méthylazotique.

M. Berthelot avait déjà montré antérieurement que des composés alcooliques à oxacides minéraux pouvaient fournir des bases alcooliques sous l'influence de l'ammoniaque; ainsi il avait obtenu l'amylamine par l'action de l'ammoniaque sur le sulfamylate de chaux (2). F^x. L.

Sur une nouvelle métamorphose des nitriles, par M. O. MENDIUS (3).

Les nitriles ou cyanures des radicaux alcooliques peuvent absorber directement de l'hydrogène pour se transformer en alcaloïdes. La réaction s'accomplit d'après l'équation suivante :



Transformation du cyanure d'éthyle en propylamine. — On dissout 25 grammes de cyanure d'éthyle dans 900 grammes d'eau, on ajoute 100 grammes d'acide sulfurique et l'on verse la solution sur du zinc métallique. La solution zincique est réduite par la distillation à la moitié de son volume, et ce produit, mêlé à 150 grammes d'eau et à 60 grammes d'acide sulfurique, est traité de nouveau par le zinc.

On peut aussi faire un mélange de 36 grammes de cyanure d'éthyle, 500 grammes d'alcool, 200 grammes d'eau et 500 grammes d'acide chlorhydrique à 20 %. On distille et on fait digérer de nouveau le liquide alcoolique distillé sur du zinc avec 400 grammes d'acide chlorhydrique.

On obtient de l'une ou de l'autre manière une solution qui renferme, indépendamment d'un grand excès de sulfate ou de chlorure de zinc, le sulfate ou le chlorhydrate de la base ammoniacale. On évapore la solution et on sépare la plus grande partie du sel de zinc par cristallisation, on exprime les cristaux et on les lave avec de l'alcool. En réunissant les eaux de lavage avec les eaux-mères des cristaux, on voit se former un précipité de sulfate de zinc. Les eaux-mères sont

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342 (1859), et *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 273. Voir aussi à cet égard les observations de M. Ph. de Clermont, sur la production de l'éthylamine par l'action de l'ammoniaque sur l'éther phosphorique, observations antérieures à celles de M. Juncadella. (*Répert. de Chim. pure*, t. I, p. 374.)

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIX, p. 403 (1853).

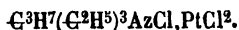
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 129. [Nouv. sér., t. XLV.] Février 1862.

mélangées avec de l'acétate de plomb, et débarrassées de tout le zinc par Phydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est distillée avec un excès de soude caustique, et la propylamine qui passe est reçue dans de l'acide chlorhydrique. La propylamine isolée de son chlorhydrate se présente à l'état de pureté sous forme d'un liquide limpide fortement réfringent, doué d'une odeur ammoniacale particulière et tout à fait différente de celle de la triméthylamine. Elle bout à 49°,7, brûle avec une flamme éclairante, se dissout abondamment dans l'eau en dégageant de la chaleur. La solution précipite les sels ferriques, les sels de cuivre, de plomb, d'alumine, de cobalt, de nickel et les sels mercuriques, sans que le précipité se dissolve dans un excès du réactif. Elle précipite aussi les sels d'argent et dissout le précipité. En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la propylamine, on obtient des bases éthylées. Le produit final de la réaction est une masse cristalline, qui surnage lorsqu'on traite ce produit par la potasse caustique. C'est l'iodure de propyltriéthylammonium,



Cet iodure se dépose en longues aiguilles du sein de sa solution alcoolique concentrée. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il n'est pas déliquescent.

Indépendamment de cet iodure, l'auteur a préparé et analysé un chlorure double



La transformation de l'acide cyanhydrique en méthylamine s'accomplit lorsqu'on fait réagir sur du zinc soit une solution aqueuse d'acide cyanhydrique additionnée d'acide sulfurique, soit une solution alcoolique d'acide cyanhydrique additionnée d'acide chlorhydrique. On opère comme on vient de l'indiquer. On obtient une quantité de méthylamine qui s'élève au quart seulement du poids de l'acide cyanhydrique employé.

Lorsqu'on traite par le zinc et l'acide sulfurique le cyanure de méthyle obtenu par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'acétamide, on obtient de l'éthylamine.

Dans les mêmes circonstances, le cyanure de butyle obtenu par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la valéramide s'est transformé en amylamine. Enfin le benzonitrile s'est converti en une base de la formule



Le benzonitrile employé pour cette expérience a été préparé par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la benzamide.

Après avoir fait réagir sur le benzonitrile le zinc et l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, on sépare l'alcool et l'excès de benzonitrile par la distillation, et, après avoir sursaturé la liqueur par la potasse, on l'agite avec de l'éther.

Lorsqu'on ajoute à ce dernier de l'acide chlorhydrique en excès, il s'en sépare une masse cristalline volumineuse qui disparaît après l'agitation en se déposant sous forme de solution aqueuse. On évapore cette solution au bain-marie; on épuise le résidu par l'alcool absolu et on évapore la liqueur alcoolique. Le chlorhydrate de la nouvelle base reste sous la forme d'une masse cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Ce chlorhydrate n'est pas déliquescent. Il est très-fusible et on peut même le sublimer. Il renferme



La base elle-même est mise en liberté lorsqu'on distille la solution du chlorhydrate avec de la potasse caustique. Elle se dissout dans l'eau qui passe en même temps; mais lorsqu'on chauffe cette solution, elle se trouble et il s'en sépare une huile qui est la base anhydre. Le meilleur procédé pour obtenir celle-ci consiste à ajouter la potasse caustique solide à la solution concentrée du chlorhydrate et à distiller sur la potasse solide l'huile qui s'est séparée.

La base ainsi obtenue est une huile fluide et incolore plus légère que l'eau. Exposée au contact de l'air, elle en attire l'acide carbonique avec avidité et se transforme bientôt en un carbonate qui forme de petites aiguilles soyeuses. Elle possède une odeur particulière, aromatique. Elle fait naître un brouillard blanc autour d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Son point d'ébullition est situé entre $182^{\circ},5$ et $187^{\circ},5$. Elle est soluble dans l'eau froide, et soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse possède une réaction alcaline et précipite les sels de zinc, d'alumine et de peroxyde de fer.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants,
par M. A. GERARDIN (1).

L'auteur arrive à cette conclusion *que la solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants est toujours plus petite que la somme de la solubilité dans chacun de ses dissolvants isolé.*

En faisant ces expériences on reconnaît que la quantité du corps dissous qui se précipite par l'addition d'un nouveau dissolvant saturé est variable suivant la température, la proportion du dissolvant ajouté et la manière dont on fait le mélange.

Réduction électrochimique du cobalt, nickel, or, argent et platine,
par MM. BECQUEREL et Edm. BECQUEREL (2).

Les auteurs, en ayant recours à l'emploi de forces électriques de faible intensité, ont obtenu avec facilité la réduction de diverses dissolutions salines avec dépôt de métal pur.

Le cobalt s'obtient à l'état de dépôt d'un blanc brillant et en couches uniformes sur l'électrode négative.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un courant électrique très-faible une dissolution concentrée de chlorure de cobalt, à laquelle on ajoute une quantité suffisante de potasse ou d'ammoniaque pour saturer l'acide libre, il convient de continuer à saturer avec de l'ammoniaque l'acide qui devient libre pendant la réaction, si l'on veut que le dépôt conserve son éclat métallique.

Le cobalt, obtenu brillant, est dur et cassant; recuit à une température convenable dans le gaz hydrogène, il devient malléable et peut être travaillé.

Lorsque la dissolution de cobalt contient du plomb ou du manganèse, ces métaux se déposent à l'état de peroxydes sur l'électrode positive. Le fer reste dans les eaux-mères; on n'en trouve que des traces dans le dépôt, qui est doué d'un assez grand état de pureté.

Le nickel s'obtient à un état comparable à celui du cobalt en faisant agir un courant faible sur une dissolution de sulfate de nickel, à laquelle on ajoute de préférence de l'ammoniaque pour saturer l'excès d'acide au commencement de l'expérience; on entretient ensuite la neutralité de la liqueur à mesure que le métal se dépose.

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 142.

(2) *Comptes rendus*, T. LV, p. 18.

On peut aussi employer une dissolution de sulfate double de nickel et d'ammoniaque; on maintient la saturation en déposant au sein de la liqueur des cristaux de sulfate double; on a soin d'ailleurs de saturer par l'ammoniaque l'acide qui devient libre. La méthode employée dans ce cas est analogue à celle dont on fait usage habituellement pour obtenir un dépôt galvanique de fer métallique.

L'or peut être séparé de son chlorure à l'état brillant, et se mouvant bien sur l'électrode négative à la condition d'employer une liqueur concentrée et aussi neutre que possible, qu'on soumet à un courant très-faible provenant d'un seul couple. Le métal déposé devient ductile par le recuit. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à des dissolutions alcalines pour obtenir l'or à l'état malléable par l'électrolyse.

Pour l'argent, il en est de même; on obtient un dépôt malléable sur l'électrode négative (qu'il convient de prendre en argent), en soumettant à l'action d'un courant faible une dissolution neutre et concentrée d'azotate d'argent.

Quant au platine précipité de son chlorure, il est plus difficile de l'obtenir agrégé.

Sur l'isomorphisme des sulfates de cadmium, de didyme et d'yttria,
par M. C. RAMMELSBERG (1).

M. de Hauer a annoncé, il y a quelques années (2), que le sulfate de cadmium renferme 8 molécules d'eau pour 3 molécules de sulfate $3(\text{CdO}, \text{SO}_3) + 8\text{Aq}$. Cette composition, toute compliquée qu'elle paraît, est confirmée par l'analyse que M. Marignac a faite du sulfate de didyme, et par celle du sulfate d'yttria, exécutée par M. Rammelsberg. Ces trois sels possèdent la même forme cristalline; ils cristallisent dans le système du prisme oblique à base rhombe, et leurs angles sont très-voisins.

La forme du sulfate de cadmium a été déterminée par M. Kopp (3) et par l'auteur, et celle du sulfate de didyme par M. Marignac. Quant au sulfate d'yttria, M. Rammelsberg y a reconnu les mêmes faces que sur le sulfate de didyme.

Voici quelques-uns des angles mesurés:

$$\begin{aligned} b^{1/2} \text{ sur } d^{1/2} &= 77^{\circ}, 12', & h^1 \text{ sur } P &= 118^{\circ}, 12', & o^1 \text{ sur } P &= 156^{\circ}, 12', \\ a^1 \text{ sur } h^1 &= 102^{\circ}, 10', & d^{1/2} \text{ sur } h^1 &= 119^{\circ}, 30', & d^{1/2} \text{ sur } P &= 125^{\circ}, 10'. \end{aligned}$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxv, p. 579. 1862. N° 4.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissenschaften zu Wien*, t. xv, p. 23.

(3) Rammelsberg, *Handbuch der krystallographischen Chemie*, p. 103.

Recherches sur les alliages métalliques, par M. Alf. RICHE (1).

La plupart des moyens auxquels les chimistes ont recours pour déterminer si un composé représente une espèce chimique distincte, tels que la cristallisation, le point d'ébullition, le point de fusion, etc., ne peuvent être que rarement employés lorsqu'on opère sur les alliages métalliques. L'auteur a pensé que la considération du maximum de contraction pourrait servir à résoudre cette question et amener à découvrir parmi tous les alliages ceux qu'on doit considérer comme des combinaisons définies.

Les alliages ont été préparés directement en fondant des poids équivalents des métaux, brassant l'alliage et le coulant dans une lingotière en fonte, longue et étroite, de façon à ce que la solidification se fit presque instantanément, et par suite que la liquation fût sans effet sensible.

Les principaux alliages ont été du reste analysés. La densité a été prise par la méthode de la balance hydrostatique sur tout le lingot obtenu.

I. — Alliages d'étain et de plomb.

	Densité théorique.	Densité expérimentale.	Différence.
Sn ⁵ Pb	8,047	8,046	— 0,001
Sn ⁴ Pb	8,193	8,195	+ 0,002
Sn ^{3½} Pb	8,289	8,2945	+ 0,0025
Sn ³ Pb	8,407	8,414	+ 0,007
Sn ^{2½} Pb	8,562	8,565	+ 0,003
Sn ² Pb	8,764	8,7662	+ 0,0022
Sn ^{1½} Pb	9,044	9,046	+ 0,0020
SnPb	9,455	9,451	— 0,004
SnPb ²	10,115	10,110	— 0,005
SnPb ³	10,437	10,419	— 0,018

Dans ces alliages il y a donc tantôt contraction, tantôt dilatation.

Les différences étant faibles, l'auteur a fait un grand nombre d'expériences sur chaque alliage; ainsi, pour l'alliage Sn³Pb il a exécuté 17 déterminations donnant toutes des nombres oscillant entre 8,417 et 8,411.

Les expériences de Rudberg sur la liquation l'avaient amené à conclure que l'étain et le plomb ne formaient qu'un seul composé chi-

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 243.

mique défini Sn^3Pb . La méthode que l'auteur emploie le conduit également à admettre que l'alliage Sn^3Pb est une combinaison définie, et par conséquent cette méthode est susceptible de conduire, sinon toujours, du moins dans certains cas, à la détermination des alliages qu'on doit considérer comme de véritables combinaisons.

II. — Alliages de plomb et de bismuth.

	Densité théorique.	Densité expérimentale.	Différence.
Bi^2Pb	10,099	10,232	+ 133
BiPb	10,288	10,519	+ 231
BiPb^2	10,536	10,931	+ 395
$\text{BiPb}^{2\frac{1}{2}}$	10,622	11,038	+ 416
BiPb^3	10,448	11,108	+ 660
$\text{BiPb}^{3\frac{1}{2}}$	10,748	11,166	+ 418
BiPb^4	10,797	11,194	+ 397
BiPb^5	10,874	11,209	+ 335
BiPb^6	10,932	11,225	+ 293
BiPb^7	10,979	11,235	+ 254

Il y a toujours contraction. Elle est un maximum pour l'alliage BiPb^3 , et elle décroît à partir de ce point de chaque côté avec une régularité remarquable.

Nous ne ferons que donner les nombres obtenus pour les séries suivantes :

III. — Alliages d'antimoine et de plomb.

	Densité théorique.	Densité expérimentale.	Différence.
Sb^4Pb	7,237	7,214	— 23
Sb^3Pb	7,385	7,361	— 24
Sb^2Pb	7,651	7,622	— 29
SbPb	8,271	8,233	— 38
SbPb^2	9,046	8,999	— 47 dilat. max.
SbPb^3	9,510	9,502	— 8
SbPb^4	9,819	9,817	— 2
SbPb^5	10,040	10,040	nulle.
SbPb^6	10,206	10,211	+ 5
SbPb^7	10,335	10,344	+ 9
SbPb^8	10,438	10,455	+ 17
SbPb^9	10,521	10,541	+ 20
SbPb^{10}	10,592	10,615	+ 23 cont. max.
SbPb^{11}	10,652	10,673	+ 21
SbPb^{12}	10,702	10,722	+ 20
SbPb^{13}	10,746	10,764	+ 18
SbPb^{14}	10,785	10,802	+ 17

IV. — *Alliages d'étain et de bismuth.*

	Densité théorique.	Densité expérimentale.	Différence.
Bi ² Sn	9,426	9,434	+ 8
BiSn	9,135	9,145	+ 10
BiSn ²	8,740	8,754	+ 14
BiSn ³	8,491	8,506	+ 15
BiSn ⁴	8,306	8,327	+ 21
BiSn ⁵	8,174	8,199	+ 25 cont. max.
BiSn ⁶	8,073	8,097	+ 24
BiSn ⁷	7,994	8,017	+ 23

Recherches sur les affinités (2^e partie).

Combinaisons de divers acides avec un même alcool, et de divers alcools avec un même acide,

par MM. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

Les auteurs font remarquer que, bien qu'on sût depuis longtemps que certains acides présentent des aptitudes diverses à l'éthérisation, cette notion était cependant demeurée assez vague pour qu'il ne fût pas possible de prévoir la vitesse des réactions, et de calculer les proportions pondérales qui répondent à l'état d'équilibre.

Les auteurs traitent particulièrement la première question dans leur mémoire, se bornant seulement à rappeler, quant à la seconde question, que les mélanges d'acide et d'alcool formés en proportions équivalentes tendent vers un état d'équilibre, qui est sensiblement le même pour tous les acides et tous les alcools.

I. *Combinaison de divers acides avec un même alcool.* Les expériences des auteurs les amènent à conclure que la vitesse de combinaison des acides d'une même série $C^{2n}H^{2n}O^4$ avec l'alcool, est d'autant moindre que leur équivalent est plus considérable et leur point d'ébullition plus élevé.

L'acide et l'alcool expérimentés ont été mis en contact en quantités proportionnelles à leur équivalent respectif.

En chauffant à 100° pendant 5 heures, d'une part, 1 équivalent d'acide acétique et 1 équivalent d'alcool, et, d'autre part, 1 équivalent d'acide butyrique et 1 équiv. d'alcool, les proportions éthérisées ont été 31 % d'acide acétique, et 17,1 d'acide butyrique. La différence est encore plus marquée en opérant comparativement sur l'acide acétique et sur l'acide valérique.

Quant à la vitesse de combinaison de l'acide et de l'alcool, elle n'est

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 39. Voir, pour la première partie de ces recherches, *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 1.

pas la même pour les deux acides ; ainsi, le rapport des quantités d'acide acétique et d'acide valérique étherifiées varie avec la durée de la réaction. C'est ce qui ressort du tableau suivant :

Durée de contact en jours.	Proportion d'acide étherifié en centièmes.	
	Acide acétique.	Acide valérique.
22	14,0	3,2
72	38,3	18,0
128	46,8	21,8
154	48,1	22,8
277	53,7	31,4

On sait, d'après une ancienne expérience de M. Berthelot, que l'acide stéarique et l'alcool, chauffés à 100° pendant 100 heures, n'ont fourni que des traces d'éther neutre.

La loi formulée plus haut paraît s'appliquer également à des acides monobasiques de séries différentes. C'est ce qui résulte des expériences faites parallèlement sur l'acide acétique et sur l'acide benzoïque.

Quant aux acides polybasiques, leur étherification s'opère plus rapidement que celle des acides monobasiques dont l'équivalent leur est comparable. Les expériences ont porté sur les acides tartrique et citrique comparés à l'acide acétique. Le tiers de l'équivalent de l'acide citrique est 64, l'équivalent de l'acide acétique étant = 60.)

II. *Combinaisons de divers alcools avec un même acide.* L'alcool éthylique et l'alcool amylique, réagissant sur l'acide acétique équivalent à équivalent, ont toujours présenté la même proportion d'alcool étherifié dans les mêmes circonstances.

Les vitesses de combinaison, dans ce cas, restent sensiblement les mêmes ; en effet, les quantités d'alcool étherifiées, qui varient en fonction du temps, restent les mêmes pour chaque alcool, en comparant les effets pour une même durée de contact.

C'est ce qui ressort du tableau suivant :

Durée de contact en jours à la température ambiante.	Proportion d'alcool étherifié en centièmes.	
	Alcool éthylique.	Alcool amylique.
22	14,0	12,6
72	38,3	37,2
128	46,8	45,0
154	48,1	47,6
277	53,7	55,5

Cette concordance dans la vitesse de combinaison est d'autant plus utile à signaler pour deux alcools dont l'un possède un équivalent presque double de l'autre, que les acides acétique et valérique, qui

correspondent à ces deux alcools, présentent dans leur vitesse de combinaison avec un même alcool une différence profonde.

Il résulte de là que la formation des éthers *métamères* éthylvalérique et amylicétique s'opère avec des vitesses très-différentes.

A la température de 100° la proportion d'alcool amylique et d'alcool éthylique éthérisée en 4 heures, est déjà le quart de celle de l'alcool en expérience, et la même pour chacun d'eux.

Des résultats semblables ont été constatés en opérant sur l'alcool éthérique et l'alcool éthylique.

Ainsi les alcools d'une même série $C^{2n}H^{2n}+2O^2$ se combinent à un même acide avec des vitesses presque identiques.

Il n'en est plus de même lorsque les alcools appartiennent à des séries différentes, par exemple les alcools éthylique, cholestérique; mentholique.

Les auteurs ont comparé la glycérine, alcool triatomique, avec l'alcool ordinaire. L'affinité de la glycérine pour l'acide acétique s'exerce bien plus rapidement à la température ordinaire que celle de l'alcool.

Décomposition des éthers par l'eau. Les auteurs arrivent à ces conclusions :

1° Les éthers formés par les alcools monobasiques paraissent résister à l'action de l'eau plus longtemps que les éthers formés par les acides polybasiques, dont l'équivalent leur est comparable.

2° La résistance plus ou moins grande qu'un éther oppose à l'action décomposante de l'eau est déterminée par la nature de l'acide générateur de cet éther, et non par celle de l'alcool. En général, les éthers correspondants aux acides les plus lents à éthériser, sont aussi ceux qui opposent le plus de résistance à l'action de l'eau, et même à celle des alcalis. Cette différence est surtout frappante si l'on compare les corps d'une même série, celle des éthers des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ par exemple. L'éther butyrique est plus difficile à dédoubler que l'éther acétique, et l'éther acétique que l'éther formique.

Recherches sur les affinités (3^e partie).

Formation et décomposition des éthers. — Proportions relatives, par MM. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

Les systèmes qui résultent de la réaction d'un acide sur un alcool peuvent renfermer quatre corps distincts, savoir : l'alcool, l'acide, puis l'eau et l'éther neutre, qui résultent de l'union des deux premiers. Les auteurs ont fait varier les proportions relatives de ces corps.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 210.

I. Lorsqu'on fait réagir successivement *un équivalent d'acide sur un ou plusieurs équivalents d'alcool*, on arrive 1° à *une limite de combinaison*, c'est-à-dire à la quantité maximum d'éther neutre qui puisse être formée.

1	équiv. d'acide acétique	+	1	équiv. d'alcool	donnent	66,5	éther neut.
1	—	—	+	2	—	—	82,8
1	—	—	+	5	—	—	90,7

Ainsi la proportion d'acide éthérifié croît avec la proportion d'alcool, la proportion d'acide restant constante.

Si l'on fait varier la température, les quantités d'éther formé varient, toutes choses égales d'ailleurs; la quantité croît aussi avec la durée de la réaction.

2° Marche de la réaction à 100° :

Durée en heures.	1 équiv. alcool.		2 équiv. alcool.	
	Acide primitif = 100.	Limite = 100.	Acide primitif = 100.	Limite = 100.
4	25,8	38,8	27,8	33,8
15	47,4	71,3	44,0	53,2
83	60,6	91,1	72,2	87,1

Durée en heures.	5 équiv. alcool.	
	Acide primitif = 100.	Limite = 100.
4	17,5	19,3
15	31,3	34,5
83	72,2	79,4

Ainsi un excès d'alcool ralentit la combinaison (rapportée à sa limite).

La vitesse de combinaison (c'est-à-dire la quantité moyenne combinée en une heure durant chaque intervalle) varie; elle est d'autant plus grande qu'il y a moins d'alcool; le rapport des vitesses va même en augmentant. Mais vers la fin les rapports sont renversés; ainsi la vitesse pour 5 équivalents d'alcool devient double de celle qui correspond à 1 équivalent. On voit que dans les expériences d'éthérification il y a avantage à employer plusieurs équivalents d'alcool au lieu d'un seul.

II. *Un équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'acide.*

Limite de la combinaison :

1	équiv. d'alcool	+	1	équiv. d'acide acétique	donnent	66,5
1	—	+	2	—	—	85,8
1	—	+	2,9	—	—	88,0 environ
1	—	+	5	—	—	96,6

La proportion d'éther formée augmente avec le nombre d'équivalents

d'acide ; l'accroissement de la limite est même plus rapide ici que lorsqu'on augmente le nombre d'équivalents d'alcool.

Il résulte des expériences sur la marche de la combinaison à la température ordinaire, pour un ou plusieurs équivalents d'acide et pour des durées croissantes, que :

1° L'éthérification de 1 équivalent d'alcool se fait à peu près avec la même vitesse (rapportée à la limite), avec 1 ou 2 équivalents d'acide acétique. Avec 3 équivalents d'acide, l'éthérification, d'abord un peu plus lente pendant les deux premiers mois, quoique peu différente, finit par devenir notablement plus rapide avec le progrès du temps. Les résultats sont plus tranchés avec 5 équivalents d'acide. La combinaison marche plus rapidement, même au début.

2° Le tableau qui résume la marche comparée de l'éthérification à 100° indique encore plus nettement l'influence de la proportion d'acide. Ainsi, avec 5 équivalents d'acide l'éthérification arrive à sa limite au bout de 15 heures, tandis que dans un système à équivalents égaux ce résultat exigerait 150 heures. Ainsi l'excès d'acide est favorable à l'éthérification. L'influence connue d'un acide auxiliaire tient peut-être à la même cause.

III. *Un équivalent d'acide, un équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'éther neutre.* L'action est ralentie, surtout au début, et ce ralentissement est d'autant plus marqué que la proportion d'éther neutre est plus forte.

IV. *Un équivalent d'acide, un équivalent d'alcool et plusieurs équivalents d'eau, ou un équivalent d'éther neutre et plusieurs équivalents d'eau (système équivalent).*

Les limites de la décomposition d'un éther par l'eau sont complémentaires.

1° On remarque que la limite de combinaison s'abaisse à mesure que la proportion d'eau augmente. Un très-grand excès d'eau ne détermine pas la décomposition complète d'un éther ; ce même excès n'empêche pas la combinaison d'un alcool avec un acide.

2° La quantité d'un éther décomposé augmente avec la proportion d'eau, mais la vitesse relative de décomposition est peu différente.

3° Les expériences faites pour déterminer l'influence de la proportion d'eau sur l'éthérification directe de l'acide et de l'alcool, à équivalents égaux, prouvent que la présence de l'eau ralentit la combinaison au début, et cela d'autant plus que sa proportion est plus considérable. Mais à mesure que les trois systèmes approchent de la limite, les proportions relatives éthérifiées tendent à se confondre.

Ces résultats sont intéressants pour l'étude des transformations qui ont lieu dans les liqueurs vineuses, parce qu'ils montrent que ces faits sont applicables à l'interprétation des phénomènes produits dans des liqueurs très-étendues, telles que les liquides alcooliques introduits dans l'économie. (La fin au prochain numéro.)

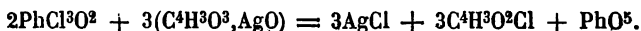
CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'atomiçité de l'acide et du chlorure phosphoriques,
par MM. A. BÉCHAMP et C. SAINTPIERRE.

L'un des auteurs avait déjà prouvé (1) que l'oxychlorure de phosphore, en donnant naissance à des chlorures de radicaux organiques, produisait de l'acide métaphosphorique. Cependant le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore, sous l'influence de l'eau, produisent immédiatement de l'acide phosphorique ordinaire $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$.

On a conclu de ce dernier fait que le perchlorure de phosphore et l'oxychlorure de phosphore sont tribasiques.

Dans le but d'éclairer la question d'atomiçité de PhCl^5 et PhCl^3O^2 , les auteurs ont fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate d'argent sec. Ce sel est introduit dans PhCl^3O^2 , en évitant l'élévation de température; après 24 heures de contact, on distille; il passe d'abord du chlorure d'acétyle, puis l'oxychlorure en excès; on balaye les produits volatils par un courant d'hydrogène sec, passant sur la matière chauffée à 100°. Le résidu dans la cornue consiste essentiellement en chlorure d'argent et acide phosphorique anhydre. On a :



L'action de l'eau sur le résidu débarrassé de chlorure d'acétyle fournit de l'acide métaphosphorique coagulant l'albumine, et formant des sels précipitables en blanc par l'azotate d'argent (2).

Les auteurs voient dans cette réaction la preuve de la monobasiçité de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore.

Pour démontrer que la molécule PhO^5 isolée est monobasiçité, les auteurs ont fait réagir le phosphate tribasiçité d'argent sec sur le chlo-

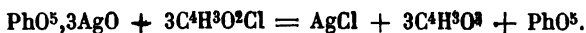
(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 58 (séance du 7 juillet 1862).

(2) MM. Geuther et Zacharias sont arrivés à la même conclusion à la suite d'expériences semblables aux précédentes (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 113. Juillet 1862).

rure d'acétyle en excès. Après 24 heures de contact, la distillation fractionnée permet de reconnaître la présence de l'acide acétique anhydre.

Le résidu solide traité par l'eau fournit de l'acide métaphosphorique.

On a pour l'équation de la réaction :



La molécule PhO^5 , qui provient de l'acide tribasique, mise en liberté à l'état anhydre, redevient monobasique.

Pour obtenir cet acide monobasique, il suffit que la molécule PhO^5 se forme à l'abri de toute influence basique, car si $\text{PhO}^5, 3\text{AgO}$ était décomposé par HCl , il se formerait uniquement de l'acide phosphorique tribasique $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$.

Sur l'iodure d'azote [note provisoire], par M. C. STAHL-SCHMIDT (1).

Lorsqu'on met en contact l'iodure d'azote avec de l'iodure de méthyle, il se produit une réaction accompagnée d'une élévation de température. Il se forme une liqueur brune, dans laquelle se dépose un corps pulvérulent, et plus tard des cristaux du même corps. Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool bouillant, et cristallisent par le refroidissement en lamelles jaunes aiguës. Les eaux-mères donnent par l'évaporation une nouvelle quantité de la même substance, puis un second corps dont les cristaux sont verts et brillants.

Sur les acides condensés, par M. Hugo SCHIFF (2).

Dans une note précédente (3), l'auteur a signalé l'existence des acides ditartrique et disuccinique et comparé ces acides à l'acide sulfurique fumant, à l'acide chromosulfurique de M. Bolley et aux chromates acides; il apporte aujourd'hui des faits à l'appui de cette manière de voir.

M. Schiff a obtenu ces acides condensés par les mêmes méthodes qui ont servi à produire les combinaisons à type condensé du glycol et de l'acide lactique.

Le point de départ a été le chlorosulfate de potasse de M. H. Rose, le chlorochromate de potasse de M. Péligot et le chlorosulfate hydrique provenant de la distillation de l'acide sulfurique concentré avec

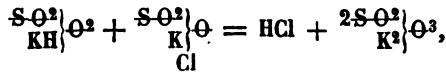
(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxv, p. 659, 1862. N° 4.

(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 148.

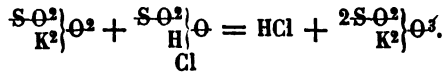
(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 275.

le perchlorure de phosphore. L'auteur a fait réagir ces composés sur les chromates et sulfates de potasse.

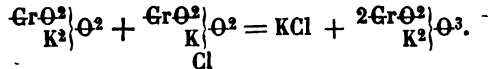
On obtient le disulfate de potasse (bisulfate anhydre), soit par la fusion du sulfate acide de potasse avec le chlorosulfate



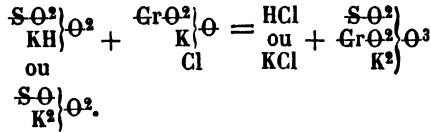
soit en chauffant le sulfate neutre avec le chlorosulfate hydrique



Le dichromate de potasse a été obtenu en faisant réagir le chlorochromate sur le chromate neutre :

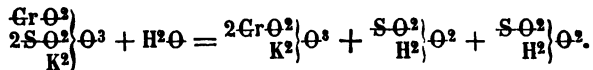


En fondant les sulfates neutres ou acides de potasse avec le chlorochromate, on obtient le chromosulfate :



Dans cette réaction le chlorochromate, en partie décomposé par la fusion, fournit du chlorure oxychromique CrO^2Cl^2 .

Le chromosulfate de potasse est décomposé par l'eau :

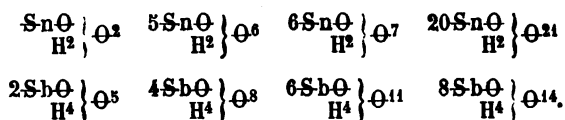


La solution aqueuse dépose par l'évaporation un mélange de sulfate et de dichromate neutre.

En général les acides de la chimie minérale se prêtent plus facilement à la formation d'acides condensés que ceux de la chimie organique. Les *polysilicates* introduits dans la science ne tarderont pas à donner des notations simples pour les espèces compliquées des minéralogistes.

Laurent avait au surplus proposé pour ces corps un système de formules semblables, et de plus il a fait connaître les *polyborates* et les *polytungstates*.

M. Schiff formule ainsi quelques combinaisons stanniques et antimoniqnes qu'il a obtenues et qui peuvent être ramenées aux polystannates et aux polyantimoniates :



Les expériences rapportées par l'auteur lui paraissent démontrer de nouveau que les lois qui président aux transformations des corps organiques peuvent être immédiatement appliquées aux composés de la chimie minérale.

Action de l'acide sulfureux sur l'hydrate de peroxyde de fer.
Nouveau mode de préparation de l'acide dithionique (hyposulfurique)
 et des dithionates, par M. A. GÉLIS (1).

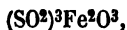
M. de Hauer a modifié le procédé de MM. Gay-Lussac et Welter pour la préparation de l'acide dithionique (hyposulfurique), en substituant les sulfites alcalins à l'acide sulfureux libre.

M. Gélis a songé à substituer l'hydrate de peroxyde de fer au bioxyde de manganèse pour obtenir l'acide dithionique à l'aide de l'acide sulfureux libre.

On peut en effet réussir à obtenir ainsi l'acide dithionique, tandis que l'action des sulfites alcalins ou de l'acide sulfureux sur les sels de peroxyde de fer ne donne qu'un seul acide du soufre, l'acide sulfurique, par suite de la formation d'un sel de protoxyde de fer.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, celui-ci se dissout et l'on obtient une liqueur acide d'un rouge foncé, et possédant une forte odeur d'acide sulfureux, alors même que le dégagement a été arrêté avant la disparition complète de l'oxyde.

Cette dissolution, comme on peut le constater par l'analyse faite à l'aide d'une liqueur titrée d'iode, contient les éléments du sulfite neutre de peroxyde de fer



composé qui ne peut être obtenu à l'état sec.

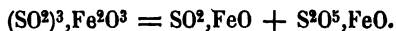
La liqueur rouge ne peut être conservée sans altération.

En vase clos à froid, la décoloration change du jour au lendemain,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, T. LXV, p. 222.

et la solution prend la couleur vert pâle des sels de protoxyde de fer. Elle contient alors à la fois du sulfite et du dithionate de protoxyde de fer.

La réaction est représentée par l'équation :



M. Gélis indique les procédés d'analyse à l'aide desquels il a établi cette équation, et qui ne sont qu'une application de la méthode qui lui a servi à déterminer la composition des acides de la série thionique dans le travail qui lui est commun avec M. Fordos.

Pour préparer l'acide dithionique pur, on peut se servir de la liqueur mixte, qui renferme à la fois du sulfite et du dithionate de protoxyde de fer; on traite par la baryte, qui donne un précipité de protoxyde de fer hydraté et du sulfite de baryte. L'acide hyposulfurique s'extrait ensuite de l'hyposulfate de baryte soluble obtenu par le moyen ordinaire.

Faits pour servir à servir à l'histoire des fluorures,
par M. A. BORODIN (1).

Ces recherches, exécutées au laboratoire de chimie de l'Université de Pise, ont eu pour point de départ l'étude des réactions qui s'exercent au contact des acides, même faibles, avec les fluorures alcalins. Le fluorure de potassium, ainsi que l'a indiqué Berzélius, possède une réaction fortement alcaline; additionné d'acide acétique en quantité suffisante pour lui enlever sa réaction alcaline, il fournit par l'évaporation à siccité un sel dont la dissolution concentrée est neutre, mais qui devient acide par l'addition d'un excès d'eau. Le sel sec soumis à la distillation fournit de l'acide acétique, et il reste du fluorure de potassium (Berzélius).

En considérant cette tendance remarquable des fluorures *monoatomiques* à former des composés doubles, et en partant des vues théoriques développées par M. S. Cannizzaro (2), M. Borodin s'est demandé :

S'il convenait d'assimiler un fluorure monoatomique acide ou double à une molécule chimique comparable aux molécules à 2 volumes de vapeur, comme celles des sulfates acides et doubles, etc., ou bien si certains fluorures échappaient à cette assimilation et devraient être comparés aux composés contenant de l'eau ou de l'alcool de cristalli-

(1) *Nuovo Cimento*, t. xv, p. 305. Mai et juin 1862.

(2) Voyez *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 201.

sation, aux sels dits *acides* formés par les acides monobasiques, tels que les biacétate, bibenzoate, quadristéarate de potasse, etc.

Suivant la première hypothèse l'acide fluorhydrique serait bibasique comme les acides sulfurique, succinique, etc., et sa formule devrait être doublée, le fluor deviendrait un radical diatomique = 2×19 , semblable à l'oxygène ou au soufre. Mais il faudrait, pour justifier cette hypothèse, que la densité de vapeur des fluorures fût double de la densité observée et que les fluorures fussent isomorphes avec les sulfures et non avec les chlorures. Le fluor présenterait ainsi une exception aux lois générales de la chimie moderne.

Dans la seconde hypothèse, il n'y a plus désaccord entre les propriétés physiques et chimiques des composés du fluor. Les fluorures monoatomiques doubles ou acides ne seraient pas distillables, ou, dans le cas où ils seraient volatils, leur volume gazeux serait double du volume des fluorures simples, les produits en vapeurs constituant un simple mélange des fluorures simples qui, avant leur dissociation, constituaient la molécule non vaporisée.

Pour éclaircir ces questions, l'auteur s'est proposé :

1° De rechercher les limites de la tendance des fluorures à former des composés doubles ;

2° D'étudier les fluorures monoatomiques volatils à éléments organiques.

Pour étudier d'abord l'action de l'acide acétique sur les fluorures alcalins, l'auteur a préparé du fluorure de potassium par la calcination, dans un vase de platine, du fluorhydrate de fluorure de potassium pur et cristallisé.

Une solution de ce fluorure de potassium, mêlée d'acide acétique dilué, a donné par évaporation un sel cristallisé. Ce dernier, calciné, a dégagé de l'acide fluorhydrique en laissant du fluorure de potassium. Brûlé dans le tube à oxyde de cuivre, il a donné de l'eau sans trace d'acide carbonique

Expérience.		Théorie (FK, HF).
FK	74,52	74,35
H	1,43	1,28

L'ensemble des expériences de l'auteur démontre que la réaction de l'acide acétique sur le fluorure de potassium est représentée par l'équation suivante :



L'action est la même avec l'acide acétique et le fluorure de sodium.

L'acide benzoïque en dissolution aqueuse ne réagit pas sur le fluorure de potassium; une dissolution alcoolique d'acide benzoïque, mêlée à une solution aqueuse de fluorure, est précipitée; le précipité cristallin est à peine soluble dans l'alcool, l'expérience démontre que c'est un mélange de bibenzoate de potasse et de fluorure acide



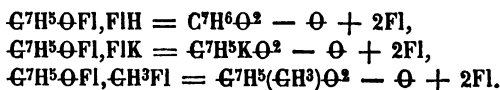
Les acides valérique, citrique, oxalique et tartrique donnent également, avec le fluorure de potassium, un mélange de sels, en vertu d'une réaction comparable à la précédente; cela résulte de l'analyse du résidu de la calcination qui consiste en un mélange de carbonate de potasse et de fluorure FIK. Avec la dissolution alcoolique d'acide oxalique on obtient immédiatement un précipité de bioxalate.

Il suit de là que tous ces acides organiques décomposent le fluorure de potassium en donnant du fluorure acide, sans se combiner au fluorure FIK comme le fait l'acide fluorhydrique.

L'acide citraconique anhydre a été sans action sur les fluorures de potassium ou de sodium. Il en est sans doute de même des autres acides organiques anhydres.

Les fluorures organiques monoatomiques étudiés par l'auteur ont été : 1° Un fluorure acide, le fluorure de benzoyle, obtenu pour la première fois par l'auteur; 2° le fluorure de méthyle.

Si ces corps possédaient la faculté de s'unir aux fluorures monoatomiques à la manière des fluorures métalliques, ils devraient donner naissance à des corps présentant la composition élémentaire des composés benzoïques et métalliques — $\Theta + 2Fl$; c'est-à-dire qu'on aurait :

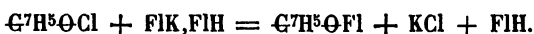


La manière la plus commode de préparer le fluorure de benzoyle consiste à introduire dans une cornue de platine un mélange formé de 1 équivalent de chlorure de benzoyle et d'un peu plus de 1 équivalent de FIK, FIH finement pulvérisé et parfaitement sec; il se dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique; lorsque ces vapeurs ont cessé de se former, la réaction est terminée; on distille, et l'on recueille la partie qui passe entre 155 et 162°; on la condense dans un petit récipient en platine.

Pour protéger le verre du thermomètre, celui-ci est placé dans un petit tube en platine qui traverse la tubulure que porte la cornue; on

s'est assuré préalablement que l'influence du petit tube de platine sur la mesure de la vraie température de la vapeur était négligeable. Pour avoir le fluorure de benzoyle tout à fait pur, on le distille de nouveau en fractionnant les produits distillés.

La réaction est représentée par l'équation :



On obtient presque la quantité théorique quand les pièces de l'appareil joignent bien.

L'analyse a donné :

	Expérience.	Calculé (C ⁷ H ⁵ OFI)
Carbone	67,77 — 66,85	67,74
Hydrogène	4,31	4,03

Le fluorure de benzoyle est un liquide oléagineux, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur encore plus irritante que celle du chlorure. Il bout à 161°,5 (corrigé) à la pression de 0^m,745; le liquide pur attaque à peine le verre; néanmoins on ne peut pas prendre sa densité de vapeur dans des vases en verre.

Ses réactions ont de l'analogie avec celles du chlorure de benzoyle; il est soluble dans l'éther sans décomposition; l'eau le change en acide fluorhydrique et acide benzoïque; avec la potasse il donne du benzoate et du fluorure; avec l'alcool, il fournit de l'éther benzoïque; avec l'ammoniaque, de la benzamide.

L'auteur n'a pas réussi à faire entrer en combinaison le fluorure de benzoyle avec les fluorures, soit directement, soit indirectement.

Ayant échoué avec le fluorure de benzoyle, l'auteur n'a pas essayé avec le fluorure de méthyle.

Bien que l'impossibilité de réaliser ce genre de combinaison ne soit pas démontrée, leur existence paraît maintenant bien douteuse.

L'auteur croit pouvoir conclure :

1° Que la tendance des fluorures monoatomiques à former des fluorures doubles est limitée à la formation des fluorures acides minéraux et des sels doubles;

2° Les fluorures monoatomiques ne s'unissent qu'au seul acide fluorhydrique;

3° Les fluorures de potassium et de sodium ont une telle tendance à passer à l'état de fluorures acides, qu'ils cèdent avec la plus grande facilité la moitié de leur métal aux acides, même les plus faibles;

4° Les fluorures organiques se rapprochent plus des chlorures cor-

respondants que les fluorures minéraux ne se rapprochent des chlorures correspondants ;

5° Les formules des fluorures simples et doubles ne sont pas comparables ; les unes correspondent à une *molécule gazeuse* à 2 volumes ; les autres à une *particule solide ou liquide*, comparable à celles des corps qui renferment de l'eau ou de l'alcool de cristallisation, etc. ;

6° L'acide fluorhydrique présente la même particularité que l'eau ; tous deux s'unissent de préférence aux composés minéraux salins fixes pour former une *molécule solide ou liquide* et n'ont pas de tendance à s'unir aux composés organiques volatils. En réalité tous les composés qui contiennent de l'eau de cristallisation ou de l'acide fluorhydrique se décomposent par la chaleur.

Sur une combinaison d'iodate de soude et de chlorure de sodium,
par M. C. RAMMELSBERG (1).

M. Rammelsberg a fait connaître, il y a longtemps déjà, une combinaison d'iodate de soude et de chlorure de sodium (2) qu'il avait extraite des eaux-mères de l'iodate de soude préparé par le chlorure d'iode et le carbonate de soude.

Le même sel cristallise en abondance d'une solution d'iodate de soude additionnée de chlorure de sodium en excès.

Sa forme cristalline appartient au type du prisme oblique dissymétrique.

Les angles principaux sont les suivants :

$$\begin{aligned} h^1 \text{ sur } g^1 &= 97^\circ, 16', & g^1 \text{ sur } P &= 104^\circ, 6', & h^1 \text{ sur } P &= 100^\circ, 36', \\ i^1 \text{ sur } P &= 141^\circ, 15', & o^1 \text{ sur } h^1 &= 137^\circ, 50'. \end{aligned}$$

Les cristaux sont parfaitement limpides et d'un éclat vitreux. L'eau les décompose et les transforme en iodate de soude. Leur composition paraît être, d'après les dernières analyses de l'auteur, représentée par la formule



D'anciennes analyses avaient donné des nombres se rapprochant plutôt de ceux exigés par la formule



(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXV, p. 584. 1862. N° 4.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. XLIV, p. 551.

Remarques sur quelques cobaltamines, par M. O. HESSE (1).

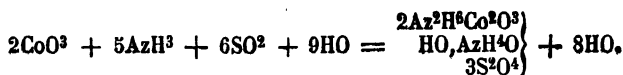
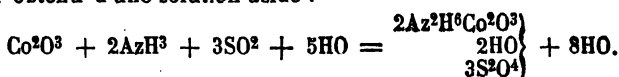
Dans sa note sur les cobaltamines, M. Schiff (2) n'a pas mentionné les sels obtenus par M. Künzel par l'action de l'acide sulfureux ou du sulfite d'ammoniaque (3). Ces sels peuvent se formuler d'une manière très-simple, en admettant qu'ils contiennent une diamine cobaltique $Az^2H^4(Co^2O)^n$, qui peut dériver du corps $Co^2Cl^3Az^2H^{15}$, en vertu de l'équation :



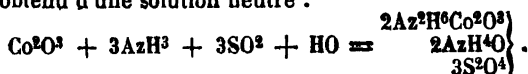
Formules de M. Künzel.

Formules proposées.

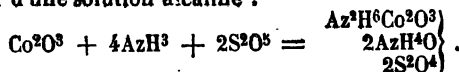
Sel obtenu d'une solution acide :



Sel obtenu d'une solution neutre :



Sel obtenu d'une solution alcaline :



Dans ce dernier sel, M. Künzel admet l'existence de l'acide hyposulfurique, mais sans raisons suffisantes, d'après M. Hesse.

Sur un silicate de plomb de couleur variable, par M. L. ELSNER (4).

L'auteur a remarqué qu'en fondant ensemble de la litharge avec de la silice pour la préparation de l'émail, on obtient quelquefois, avec les mêmes proportions et dans les mêmes circonstances, une portion de silicate de plomb jaune de cire, une autre d'un rouge de sardoine, et une autre d'un noir d'obsidienne. Il n'a pas trouvé de différence de composition entre ces diverses variétés, qui d'ailleurs se sont pro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 224. [Nouv. sér., t. XLVI.] Mai 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 8. — Voir aussi la réclamation de M. Weltzien, *Bulletin de la Société chimique*, 1862, p. 17.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 209.

(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CIV, p. 508. 1862. N° 3.

duites quelquefois dans un même creuset. La densité des variétés rouge et noire est sensiblement plus faible que celle du silicate ordinaire jaune.

Le silicate noir peut être employé aussi bien que le jaune pour la préparation des émaux colorés.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur les émanations gazeuses des fissures de la lave de 1794 à Torre del Greco, lors de la dernière éruption du Vésuve, par MM. Ch. STE-CLAIRE DEVILLE, F. LE BLANC et F. FOUQUÉ (1).

Les auteurs présentent l'extrait d'un travail, non terminé encore, qui contiendra l'étude complète des gaz recueillis lors de l'éruption du Vésuve du 8 décembre dernier; ils se bornent pour le moment à la mention d'un fait qui leur semble offrir un intérêt particulier.

Dans les lettres adressées de Naples à M. Elie de Beaumont par l'un des auteurs et insérées aux *Comptes rendus*, il a été fait mention de la présence d'un carbure d'hydrogène gazeux que MM. Ch. Sainte-Claire Deville et F. Fouqué ont eu l'occasion de reconnaître dans les gaz émanant des fissures de la lave de 1794 à Torre del Greco.

L'examen des gaz recueillis et analysés par les auteurs à Paris, au laboratoire de minéralogie du Collège de France, par les méthodes eudiométriques perfectionnées, démontre la présence de l'hydrogène libre dans ces gaz.

Les auteurs ont examiné successivement :

1° Le gaz recueilli le 23 décembre 1864, au bord de la mer;

2° Le gaz recueilli le même jour en mer, à 15 mètres environ de la côte.

3° Le gaz recueilli le 1^{er} janvier en mer, à 200 mètres du rivage.

Ces gaz, dépourvus d'odeur sensible, n'ont indiqué la présence, en quantité appréciable, ni d'acétylène, ni de gaz éthylène, ni d'oxyde de carbone ou autre gaz absorbable par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

L'acide carbonique qui s'y trouve en quantité considérable ayant été absorbé par la potasse, et la petite quantité d'oxygène par le pyrogallate de potasse alcalin, le résidu combustible (en défalquant l'azote) se

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 75.

compose d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène libre dans les rapports suivants :

Pour le 1 ^{er} gaz	C^2H^4 : H :: 1 : 3,07
Pour le 2 ^e —	C^2H^4 : H :: 1 : 2,60
Pour le 3 ^e —	C^2H^4 : H :: 1 : 2,27

C'est pour la troisième fois que l'hydrogène libre se trouve signalé dans des émanations de ce genre. La première fois il a été trouvé par M. Bunsen associé à l'acide sulfhydrique dans les solfatares d'Islande ; la seconde fois par deux des auteurs (1) dans les gaz qui accompagnent les émanations de vapeur d'eau et d'acide borique dans les *lagoni* de la Toscane. Mais c'est la première fois que la présence de l'hydrogène libre est constatée dans des émanations en rapport direct avec une éruption volcanique proprement dite.

Sur la production de l'acide tungstique et de quelques tungstates cristallisés, par M. H. DEBRAY (2).

On obtient facilement l'acide tungstique anhydre cristallisé, en faisant passer sur du tungstate de soude, mélangé de carbonate de soude, un courant d'acide chlorhydrique. Le mélange contenu dans une nacelle de platine est chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine; l'acide tungstique, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, cristallise dans le sel marin formé en prismes rectangulaires ou en trémies de couleur vert olive foncé. Aucun des cristaux ainsi obtenus ne présente de modification sur les arêtes ou sur les faces du prisme, inclinées entre elles de 90°; on ne peut donc décider s'ils appartiennent au système régulier ou à l'un des systèmes prismatiques droits. Mais en opérant dans un courant rapide d'acide chlorhydrique et en chauffant au rouge blanc, il est possible de transporter complètement l'acide tungstique qui se dépose en cristaux modifiés sur les parois froides du tube; malheureusement les cristaux modifiés sont peu nets, et je n'en ai trouvé qu'un, d'apparence octaédrique, sur lequel il a été possible de mesurer nettement un angle dont la valeur est de 36°.

L'acide tungstique naturel constitue des croûtes jaunâtres formées de très-petits cristaux transparents, de forme peu nette et peu connue jusqu'ici. Au premier abord, cet acide paraît très-différent de celui que j'ai obtenu en cristaux assez volumineux et presque noirs et opaques;

(1) Sur les émanations gazeuses qui accompagnent l'acide borique dans les *lagoni* de la Toscane, par MM. Ch. Sainte-Claire Deville et Félix Le Blanc; 1858. *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 317.

(2) *Comptes rendus*, T. LV, p. 287.

mais la différence entre les deux espèces de cristaux paraît surtout tenir à leur volume.

En effet, si l'on chauffe fortement de l'acide tungstique ordinaire dans un courant très-rapide d'acide chlorhydrique, on déplace complètement cet acide tungstique, qui va se condenser dans les parties froides du tube en cristaux de grandeur et d'aspect très-variables : les plus petits ont la couleur et toutes les apparences externes de l'acide naturel ; les plus gros, de plusieurs millimètres de côté, sont identiques à ceux que l'on obtient avec le tungstate de soude, et il est facile de suivre une gradation insensible entre les premiers et les seconds.

Cette volatilisation apparente de l'acide tungstique dans l'acide chlorhydrique rentre dans les phénomènes remarquables récemment découverts par M. H. Sainte-Claire Deville relativement à l'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes amorphes, et s'explique de la même manière. On sait en effet que la plupart des oxydes amorphes simples ou composés, chauffés dans un courant extrêmement lent d'acide chlorhydrique, s'y transforment en matières cristallisées. Il faut donc admettre d'abord une réaction de l'acide sur l'oxyde, d'où résulte un chlorure et de l'eau qui réagissent ensuite l'un sur l'autre d'une manière inverse en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxyde cristallisé sur lequel l'acide chlorhydrique a moins de prise que sur l'oxyde amorphe. Si ces réactions inverses s'opèrent dans un courant très-lent, comme cela a lieu dans les expériences de M. Deville, la transformation de l'oxyde s'opère sur place sans transport apparent ; dans mes expériences, au contraire, le chlorure et la vapeur d'eau formés sont entraînés par le gaz chlorhydrique en excès, et la réaction inverse ne s'opère plus qu'à une certaine distance de la nacelle. Il n'est même pas impossible ici que l'abaissement de température éprouvé par le mélange gazeux soit de nature à troubler l'équilibre existant dans les parties chaudes du tube, entre l'eau, le chlorure et l'acide chlorhydrique, où l'acide tend à détruire l'oxyde que l'eau tend à régénérer en décomposant le chlorure.

Je ne dirai rien ici des propriétés de l'acide tungstique cristallisé ; elles ne diffèrent pas sensiblement des propriétés de l'acide ordinaire fortement calciné.

Le tungstate de chaux mélangé de chaux se transforme, sous l'influence du courant d'acide chlorhydrique, en tungstate neutre de chaux qui cristallise dans l'excès de chlorure de calcium formé. On obtient ainsi le schéelin calcaire ; il est cristallisé, comme le produit na-

turel, en octaèdres réguliers, et sa composition est représentée par la même formule CaO, WO_3 .

Enfin j'ai reproduit le tungstate de fer exempt de manganèse, en chauffant un mélange d'acide tungstique et d'oxyde de fer à une température élevée dans un courant rapide d'acide chlorhydrique. Toute la matière a été transportée dans les parties froides du tube, où il s'est déposé de l'acide tungstique, de l'oxyde magnétique de fer, et principalement du fer tungsté en cristaux nets et brillants, identiques pour la forme avec le wolfram naturel. En mesurant en effet les angles de la zone perpendiculaire à l'axe du prisme qui constitue les cristaux, j'ai trouvé une concordance parfaite entre les angles observés et ceux qui sont donnés par Dana dans son *Traité de minéralogie*. On a ainsi, en conservant les notations de cet habile minéralogiste :

Dana.	Trouvé.
$\frac{\text{I}}{\text{I}} = 101,2$	101,3 à 101,45
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = 140,40$	140,32

L'analyse de ces cristaux conduit en outre à la formule FeO, WO_3 , qui est celle du wolfram, dans lequel l'oxyde de manganèse serait remplacé par son isomorphe le protoxyde de fer.

D'après ce qui précède, il était facile de prévoir l'action de l'acide chlorhydrique sur le wolfram naturel. Un courant rapide de ce gaz transporte complètement ce corps; on trouve dans la partie antérieure du tube de l'acide tungstique, des oxydes de fer et de manganèse, ou même des chlorures de ces métaux si l'acide chlorhydrique est en grand excès, et enfin des cristaux de wolfram dont la proportion augmente quand on diminue la vitesse du courant gazeux.

Sur le soufre arsénifère des sulfatares de Naples,
par M. T. L. PHIPSON (1).

Ce corps, d'une couleur orangée, est partiellement soluble dans le sulfure de carbone; il contient du sélénium et de l'arsenic, ce dernier en grande quantité. L'analyse a donné :

Soufre	87,600
Arsenic	11,162
Sélénium	0,264
	99,026

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 108.

ou Soufre	80,458
Sulfure d'arsenic AsS_3	18,304
Sélénium	0,264
	99,026

CHIMIE ANALYTIQUE.

Notices analytiques, par M. H. ROSE (1).

Dosage du cyanogène. Pour doser les métaux contenus dans les combinaisons du cyanogène, il est souvent nécessaire de détruire ou de chasser complètement ce radical. On y réussit par la calcination, mais il faut quelquefois pour cela chauffer pendant longtemps le cyanure au contact de l'air, et dans certains cas le creuset de platine est attaqué assez fortement. Il vaut mieux traiter le corps donné par un excès d'acide sulfurique concentré, additionné d'une petite quantité d'eau, et chauffer le mélange assez longtemps pour chasser à peu près tout l'acide sulfurique en excès. Il faut opérer de la façon qui vient d'être indiquée, car certains cyanures se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré et forment avec lui une combinaison précipitable par l'addition d'une petite quantité d'eau, soluble dans une plus grande proportion de ce liquide. Tous les cyanures simples ou doubles, même le cyanure d'argent, ainsi que le nitroprussiate de soude et les sulfocyanures, sont transformés par ce procédé en sulfates, dans lesquels il est facile ensuite de doser les métaux.

Il n'y a pas avantage à remplacer l'acide sulfurique par les sulfates acides d'ammoniaque ou de potasse. Par contre, l'emploi du sulfate de mercure ou du sous-sulfate (turbithe minéral) donne de très-bons résultats. En ajoutant du carbonate d'ammoniaque, on obtient les métaux contenus dans la combinaison cyanée à l'état d'oxydes; c'est ce qui arrive, par exemple, pour les combinaisons du cyanure de potassium avec les cyanures ferreux et ferrique. En traitant le résidu par l'eau, on extrait toute la potasse à l'état de sulfate, et le peroxyde de fer reste parfaitement pur, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on n'emploie pas le carbonate d'ammoniaque.

Les autres méthodes proposées, comme, par exemple, la fusion avec

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxv, p. 494 et 557. 1862. Nos 3 et 4.

un mélange de carbonate et d'azotate de potasse, ou bien avec de l'azotate d'ammoniaque ou de l'azotate mercurieux, sont bien moins avantageuses.

Transformation des combinaisons cyanées en chlorures à l'aide du chlorhydrate d'ammoniaque. M. Rammelsberg a analysé les combinaisons des cyanures alcalins avec l'or, le platine, le palladium et l'iridium, en décomposant ces sels par le chlore. La plupart des combinaisons du cyanogène peuvent être transformées en chlorures par calcination dans un creuset de porcelaine fermé, avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans certains cas, il peut y avoir volatilisation du chlorure métallique formé; mais si on opère la calcination avec le chlorhydrate d'ammoniaque dans un courant d'hydrogène, on aura, pour beaucoup de métaux, le métal réduit mélangé avec le chlorure alcalin. Il sera facile d'enlever ce dernier par l'eau, et de peser le métal réduit après une nouvelle calcination dans un courant d'hydrogène. Ce procédé s'applique au cobaltcyanure de potassium, mais moins bien aux ferricyanures et aux ferrocyanures alcalins, le fer métallique qui reste renfermant du charbon.

Dosage du cyanogène à l'état de cyanure d'argent. C'est le meilleur et pour ainsi dire le seul procédé direct de dosage du cyanogène; mais il n'y a qu'un petit nombre de cyanures, les cyanures alcalins, par exemple, qui se prêtent à une précipitation directe du cyanogène par l'azotate d'argent. Il faut d'ailleurs opérer comme il suit : Le cyanure, sous forme solide, est recouvert d'une solution d'azotate d'argent, et ensuite seulement d'eau et d'une certaine quantité d'acide azotique; il faut avoir soin que ce dernier ne soit pas en trop grand excès, le cyanure d'argent étant plus soluble, surtout à chaud, dans l'acide azotique que le chlorure. On peut peser le cyanure d'argent séché à 100°, sur un filtre taré, ou plus commodément le calciner à une douce chaleur sans fondre l'argent, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

Ce procédé s'applique aux cyanures doubles renfermant des métaux dont les cyanures sont solubles dans l'acide azotique; ainsi, par exemple, à ceux de nickel, de cuivre et de zinc.

Analyse du cyanure mercurique. On sait que le cyanogène ne peut pas être précipité sous forme de cyanure d'argent, d'une solution de cyanure mercurique. Il se forme une combinaison cristalline du cyanure avec l'azotate, soluble dans un excès d'eau. On peut décomposer le cyanure mercurique par l'hydrogène sulfuré, ajouter un sel ou de l'ammoniaque pour favoriser la précipitation du sulfure de mercure et peser ce sulfure. On peut aussi précipiter le mercure à l'état métalli-

que par l'acide phosphoreux, ou bien à l'état de protochlorure, par l'acide chlorhydrique et l'acide phosphoreux; cependant ces deux méthodes, surtout la dernière, ne donnent pas toujours des résultats corrects. S'il est facile de déterminer de la sorte le mercure du cyanure mercurique, il l'est beaucoup moins de doser le cyanogène dans ce sel. Après de nombreuses expériences, M. Rose est arrivé au procédé suivant, qui laisse d'ailleurs encore un peu à désirer : La solution de cyanure mercurique est additionnée d'hydrate de potasse, puis d'hydrogène sulfuré, en évitant l'emploi d'un excès de ce dernier. Le mélange est ensuite additionné d'une solution d'oxyde de zinc dans la potasse, et le cyanogène est précipité par l'azotate d'argent dans la liqueur filtrée, en présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique étendu.

On peut aussi ajouter la solution d'oxyde de zinc au cyanure mercurique, avant de transformer le mercure en sulfure. Dans ce cas, il se forme, au moment de la décomposition du cyanure de mercure, un cyanure double de zinc et de potassium difficilement décomposable par l'hydrogène sulfuré. Si l'on a ajouté une quantité d'oxyde de zinc suffisante pour s'emparer de l'hydrogène sulfuré, le cyanogène se trouvera entièrement dissous à l'état de cyanure double. On lave le mélange de sulfures avec de l'ammoniaque étendue, et on précipite par l'azotate d'argent, avec addition d'acide sulfurique.

On réussit également sans employer de potasse, en ajoutant simplement au cyanure de mercure une solution d'azotate de zinc ammoniacal, et en procédant ensuite comme ci-dessus.

Dosage du cyanogène dans le cyanure mercurique à l'aide du cadmium. On peut doser le cyanogène dans le cyanure mercurique en dissolvant ce sel dans 25 ou 30 fois son poids d'eau, et en laissant la solution en contact avec un poids égal de limaille de cadmium métallique dans un flacon bien bouché. Au bout de 36 heures environ, on ajoute de l'azotate d'argent et de l'acide azotique; on obtient alors à peu près exactement la quantité théorique de cyanure d'argent.

Il se dépose sur les parois du flacon une petite quantité de cyanure de cadmium, qu'il faut dissoudre dans l'acide acétique et ajouter à la dissolution précédente. Le mercure ne peut pas être déterminé d'une manière exacte dans le résidu.

Le zinc et le fer ne décomposent que fort incomplètement le cyanure mercurique.

Le cyanure d'argent n'est pas décomposé par le zinc en présence de l'eau; il l'est difficilement après l'addition d'un acide.

Décomposition des cyanures par l'oxyde de mercure. L'auteur attachait

une grande importance à l'analyse du cyanure de mercure, parce qu'il est facile de transformer un grand nombre de cyanures simples ou multiples en cyanure de mercure. Il suffit pour cela de les faire bouillir en dissolution ou en poudre fine avec un excès d'oxyde de mercure. Le métal du cyanure se sépare à l'état d'oxyde, et le cyanogène forme avec le mercure du cyanure mercurique.

Lorsqu'on fait l'analyse des combinaisons cyanées du fer, il faut ajouter, avant de filtrer, assez d'acide azotique pour neutraliser à peu près la liqueur ; sans cette précaution, la filtration est presque impossible.

Observations de chimie analytique par la méthode spectrale,
par M. Th. K. SIMMLER (1).

L'auteur commence par décrire l'appareil dont il s'est servi, et qui était assez imparfait, ainsi qu'il ressort d'une partie des résultats obtenus. Il est utile de remarquer pourtant que, tout en faisant ses observations à la simple vue, sans l'aide d'une lunette, M. Simmler a pu reconnaître d'une manière suffisamment nette les spectres d'un certain nombre de substances, et même à la lumière diffuse, les principales raies de Fraunhofer.

Il a constaté que le cône obscur de la flamme d'une lampe à gaz donne à lui seul un spectre discontinu formé principalement de quatre raies situées dans le vert jaunâtre, le vert, le bleu et le violet. Les mêmes raies sont produites par le cône obscur d'une lampe à alcool, d'une lampe à huile ou d'une bougie. Les flammes éclairantes ont à la fois deux spectres superposés, l'un continu, dû à l'enveloppe extérieure brillante, et l'autre discontinu, appartenant au cône intérieur.

Après avoir examiné divers composés du magnésium, de l'aluminium, du fer, du manganèse, du cobalt, du nickel, du chrome, de l'urane et du zinc, et plusieurs de ces corps à l'état métallique, sans obtenir autre chose que des spectres continus, il s'est occupé des substances minérales qui sont connues pour communiquer à la flamme une coloration verte. L'acide phosphorique, l'acide tellureux et le tellure, l'acide sélénieux et le sélénium, l'acide molybdique, ont donné des spectres continus. Les combinaisons barytiques ont montré les raies décrites par MM. Bunsen et Kirchhoff. L'acide borique donne également quatre raies brillantes, dont trois vertes et une bleue ; la présence de la soude ou d'autres bases n'empêche pas l'apparition de ces raies, et il

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxv, p. 242 et 425. 1862. Nos 2 et 3.

suffit pour la provoquer de $0^{\text{m}5},0012$ d'acide borique. Cette réaction de l'acide borique est d'ailleurs bien moins sensible que la coloration qu'il communique au papier de curcuma, et qui, d'après l'auteur, peut encore être appréciée pour 1 dix-millionième de milligramme.

La méthode spectrale a permis de reconnaître la présence de l'acide borique dans le disthène du Saint-Gothard et dans le schiste talcqueux qui sert de gangue à ce minéral.

L'auteur décrit ensuite le spectre du cuivre, et estime la limite des quantités de ce métal perceptibles par la méthode spectrale à environ $1/285^{\circ}$ de milligramme.

Le chlorure, le bromure et l'iodure de manganèse communiquent à la flamme une coloration verte analogue à celle qui provient de la présence de la baryte. En même temps on observe quatre raies vertes assez voisines, et une raie violette qui paraît coïncider avec celle de la potasse. Pour le manganèse, l'observation spectrale est un moyen beaucoup moins sensible que les réactions ordinairement employées pour reconnaître ce métal.

Lorsqu'on regarde le spectre continu ordinaire à travers une solution de permanganate de potasse, on remarque des raies noires, qui ne sont autre chose que les raies brillantes du manganèse *renversées*. Les verres fortement colorés par l'oxyde de manganèse produisent le même phénomène.

L'auteur termine par l'examen spectral d'un grand nombre de produits minéraux du canton des Grisons. Il déduit des faits observés diverses conclusions relatives soit à la présence plus ou moins constante d'un élément dans une certaine formation géologique, soit à l'origine de quelques sources minérales.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acétylène et l'acétylène bromé, par M. REBOUL (1).

L'auteur a annoncé, dans une note précédente (2), que le bromure d'éthylène bromé $C^2H^3Br^3$, par l'action d'une solution alcoolique bouillante de potasse et à l'abri de l'air, fournit, outre l'éthylène bibromé $C^2H^2Br^2$, un mélange gazeux formé d'acétylène et d'acétylène bromé;

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 136.

(2) Voyez *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 295.

on lave ces gaz à l'eau dans une atmosphère d'acide carbonique, puis on absorbe l'acide carbonique par la potasse sur le mercure.

Le gaz ainsi obtenu produit à l'air une lueur phosphorescente et des fumées d'acide bromhydrique, mais sans dépôt de charbon. Dans l'oxygène pur il détone en donnant une flamme pourpre brillante, de l'acide bromhydrique, de l'eau, de l'acide carbonique et un dépôt de charbon.

Ce mélange est absorbé par le brome avec formation de bromure d'éthylène bibromé $C^4H^2Br^4$ et de bromure d'acétylène bibromé C^4HBr^3 .

L'auteur trouve, dans la réaction du protochlorure de cuivre ammoniacal sur le mélange gazeux dont il a été question plus haut, la preuve que ce mélange contient de l'acétylène et de l'acétylène bromé. En effet, on a



On obtient de l'acétylure de cuivre.

La réaction se passant en présence d'un excès d'ammoniaque, chaque équivalent de C^4HBr doit donner lieu à la formation de $4CuO$ qui restent en dissolution dans l'ammoniaque, le brome passant à l'état de bromure d'ammonium. C'est ce que l'expérience *colorimétrique* a démontré.

Cette action de l'acétylène bromé sur le protochlorure de cuivre ammoniacal permet de préparer, à l'aide de l'acétylure de cuivre formé, d'assez grandes quantités d'acétylène dans un temps très-court. L'acétylène extrait de cet acétylure de cuivre possède les principales propriétés signalées par M. Berthelot, avec cette différence toutefois que l'action du brome fournit le bromure $C^4H^2Br^4$ et une petite quantité d'un corps cristallisé C^4HBr^3 .

Cette circonstance pourrait bien tenir à un fait d'isomérisie.

L'auteur a vainement tenté d'obtenir l'acétylène bromé pur; il indique un artifice pour obtenir un gaz renfermant 80 à 85 % d'acétylène bromé.

Ce gaz s'enflamme spontanément à l'air; il se liquéfie sous la pression de 3 atmosphères; il est soluble dans l'eau et très-soluble dans l'éthylène bibromé, tandis que l'acétylène y est beaucoup moins soluble; cette circonstance peut être mise à profit pour obtenir un gaz très-riche en acétylène bromé.

On peut admettre que la propriété inattendue d'inflammabilité spontanée appartient exclusivement à l'acétylène bromé.

On a, en résumé, les 3 réactions suivantes, sous l'influence de l'action

de la lessive de potasse alcoolique à chaud sur le bromure d'éthylène bromé :

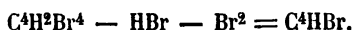


Cette action est comparable à celle qui a permis à M. Sawitsch de dériver l'acétylène de l'éthylène bromé; d'ailleurs l'éthylène bibromé donne directement, avec la potasse alcoolique, le gaz inflammable; on a enfin



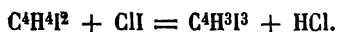
Le brome mis à nu oxyde l'alcool, et il se forme du formiate de potasse.

En essayant l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'éthylène bibromé, l'auteur a obtenu de l'acétylène bromé presque pur :

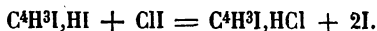


Action du chlorure d'iode sur l'iodeure d'éthylène et sur le propylène,
par M. MAXWELL SIMPSON (1).

Dans le but de préparer le triiodure d'aldéhyde $\text{C}^4\text{H}^3\text{I}^3$, on a soumis l'iodeure d'éthylène à l'action du chlorure d'iode. Il aurait pu se former ainsi de l'acide chlorhydrique et du triiodure d'aldéhyde suivant l'équation :



Mais la réaction s'accomplit autrement et donne naissance à un produit qu'on peut nommer *chloro-iodeure d'éthylène* $\text{C}^4\text{H}^4\text{ClI}$:



Une solution de chlorure d'iode dans l'eau renfermant une trace d'iode libre a été agitée vigoureusement avec une certaine quantité d'iodeure d'éthylène, jusqu'à ce que ce dernier fût devenu noir et fût converti en une substance oléagineuse. Celle-ci a été lavée avec de la potasse étendue, puis distillée. Presque tout le liquide a passé entre 146 et 152°. Il a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule



Le chloro-iodeure d'éthylène est un liquide incolore. Il possède une

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. XI, p. 390. Février 1862.

saveur douce et est légèrement soluble dans l'eau. Il bout à environ 147°. Il est à remarquer que ni ce corps ni la liqueur des Hollandais ne se forment lorsque l'iodure d'éthylène est exposé à l'action de l'eau de chlore.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'iode sur le gaz propylène, il se forme une quantité notable d'un corps oléagineux qui renferme de l'iode.

Transformation des aldéhydes et des acétomes en alcools,
par M. Ch. FRIEDEL (1).

M. Wurtz a démontré que l'aldéhyde, de même que son isomère l'oxyde d'éthylène, est susceptible de fixer l'hydrogène et de se transformer en alcool sous l'influence de l'amalgame de sodium humide (2).

M. Ch. Friedel a cherché à fixer l'hydrogène naissant sur d'autres aldéhydes; il a parfaitement réussi à transformer l'hydrure de benzoyle en alcool benzoïque $C^7H^8\Theta$ (3), doué de toutes ses propriétés, en ayant recours à l'action de l'amalgame de sodium. Cette réaction peut être utilisée avec avantage pour la préparation de l'alcool benzoïque; elle se produit également dans une liqueur acide, mais on ne peut pas substituer à l'amalgame de sodium le zinc et les acides pour fixer l'hydrogène sur l'hydrure de benzoyle, ce corps ayant la singulière propriété d'arrêter l'attaque du zinc par l'acide sulfurique.

L'auteur a constaté que la valéraldéhyde est transformée en alcool amylique par l'amalgame de sodium. Il a paru intéressant de soumettre à la même action hydrogénante l'acétone, qui est envisagée par plusieurs chimistes comme du méthylure d'acétyle



c'est-à-dire comme un corps du type de l'aldéhyde $C^2H^4\Theta$. La fixation de deux molécules d'hydrogène devait-elle conduire à la production d'un éther mixte $\left. \begin{array}{l} C^2H^5 \\ CH^3 \end{array} \right\} \Theta$, ou à celle de l'alcool $\left. \begin{array}{l} C^3H^7 \\ H \end{array} \right\} \Theta$, identique ou isomère avec l'alcool propylique?

C'est la seconde hypothèse qui s'est trouvée conforme aux faits, d'après les expériences de l'auteur.

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 53. — Le fait principal qui fait l'objet de cette note a été communiqué à la Société chimique dans sa séance du 9 mai 1862.

FR. L.

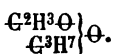
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. IV, p. 226.

(3) $C = 12$; $H = 1$; $\Theta = 16$.

L'amalgame ayant réagi pendant quelques jours sur un mélange d'acétone et d'eau, on voit se séparer à la surface une couche plus légère, dont la quantité augmente par l'addition d'une certaine quantité de carbonate de potasse au liquide aqueux. Cette couche, décantée, commence à bouillir vers 80°; une grande partie passe entre 80 et 90°; une moindre quantité entre 90 et 100°. Puis le thermomètre s'élève rapidement à 175°, et l'on recueille une quantité notable d'un liquide visqueux.

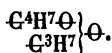
Le produit qui a passé entre 80 et 90° est un mélange d'eau, d'acétone et d'un alcool qui a la composition de l'alcool propylique; il est facile de le constater en produisant l'iodure par les procédés ordinaires de préparation des éthers iodhydriques. L'iodure obtenu et purifié bout entre 90 et 95°; il a la composition et les propriétés de l'iodure de propyle.

Traité par l'azotate d'argent, il donne de l'iodure d'argent et un éther acétique bouillant de 90 à 93°, et correspondant à la formule



Le même éther s'obtient en distillant avec de l'acétate de potasse et de l'acide sulfurique le produit de la réaction de l'amalgame qui a passé à la distillation entre 80 et 90°.

On peut également obtenir l'éther propylbutyrique par l'action directe de l'acide butyrique à 130° et en vase clos, sur ce même liquide bouillant entre 80 et 90°. Cet éther, bouillant vers 130°, est représenté par



Quant à l'alcool $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}$, on peut le régénérer en décomposant par la potasse son éther acétique, obtenu par les procédés décrits plus haut.

On obtient l'alcool en plus grande quantité et d'une manière plus simple en agitant le liquide bouillant entre 80 et 90°, avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude. Le liquide qui surnage les cristaux et la dissolution de bisulfite en excès, se trouve ainsi débarrassé d'acétone. On distille ce liquide dans le vide à une température incapable de décomposer la combinaison d'acétone et de bisulfite; on rectifie sur la baryte, et on obtient un liquide bouillant entre 84 et 86°.

Pour le déshydrater complètement, on a traité finalement une partie par le sodium, et distillé le reste sur le produit cristallisé qui avait pris naissance. L'alcool ainsi purifié bouillait entre 86 et 88°; son analyse s'est accordée avec la formule $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$.

D'après la comparaison qu'à la demande de l'auteur M. Berthelot a faite de cet alcool avec celui qu'il avait lui-même dérivé du propylène (1), les deux produits posséderaient plusieurs propriétés identiques.

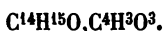
Néanmoins, avant de se prononcer d'une manière définitive sur l'identité de l'alcool dérivé de l'acétone avec le véritable alcool propylique, M. Friedel se propose de le soumettre à un examen approfondi que la simplicité de sa préparation facilitera, l'acétone se trouvant aujourd'hui dans le commerce.

Le produit bouillant entre 175 et 185° est identique avec la substance obtenue par M. Fittig en faisant réagir le sodium sur l'acétone, substance appelée *pinakone* par M. Städeler. D'après ce dernier chimiste, la pinakone serait un hydrate du corps $C^6H^{12}O$, dérivé de l'acétone par doublement et désoxydation. Il semble plus naturel à M. Friedel de considérer la formation du corps $C^6H^{14}O^2$ comme due à la fixation d'un seul équivalent d'hydrogène sur l'acétone. Le corps ainsi produit, en prenant une condensation double, constituerait le composé $C^6H^{14}O^2$.

Les réactions de ce corps semblent, d'après M. Friedel, le rapprocher d'un glycol.

**Sur la formation de l'alcool œnanthylique, par MM. J. BOUIS
et H. CARLET (2).**

Le succès des expériences de M. Wurtz et de M. Friedel pour transformer les aldéhydes en alcools a conduit les auteurs à tenter la transformation des aldéhydes œnanthylique et caprylique en alcools. Ils ont commencé par expérimenter sur l'aldéhyde œnanthylique; celle-ci, dissoute dans l'acide acétique cristallisable, a été chauffée au contact du zinc à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. L'hydrogène naissant se fixe et fournit de l'éther œnanthyl-acétique. On purifie le produit par l'eau et par le bisulfite de soude. Cet éther acétique est un liquide oléagineux plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide, d'une odeur agréable de fruits et bouillant vers 180°. L'analyse a donné des nombres qui correspondent à la formule :



La potasse le dédouble en acétate de potasse et alcool œnanthylique $C^{14}H^{16}O^2$.

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. 1, p. 114.

(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 140.

L'alcool œnanthylque est un liquide incolore, insoluble dans l'eau ; son odeur se rapproche de celle de l'alcool caprylique ; il bout vers 165°. Son analyse correspond bien à la formule ci-dessus $C^{14}H^{16}O^2$.

On a dérivé de cet alcool l'acide sulfœnanthylque dont on a analysé le sel de baryte



Distillé avec du chlorure de zinc fondu, l'alcool œnanthylque a fourni un carbure $C^{14}H^{14} = 4$ vol. de vapeur.

Les auteurs continuent leurs recherches pour compléter l'étude de cet alcool et de ses dérivés.

Sur le fluorure de benzoyle, par M. BORODIN.

Voir dans ce volume l'article du chapitre de Chimie minérale intitulé : *Faits pour servir à l'histoire des fluorures*, par M. Borodin, p. 336.

Sur l'acide diglycolique (para ou isomalique), par M. W. HEINTZ (1).

M. Heintz a reconnu l'identité de l'acide qui se produit par l'action de la soude sur l'acide chloracétique, et qu'il avait appelé paramalique, avec l'acide que M. Wurtz a obtenu en oxydant l'alcool diéthylénique, et auquel ce chimiste a donné d'abord le nom d'acide isomalique pour rappeler sa composition, puis celui de diglycolique, parce qu'on peut le regarder comme contenant le radical glycolyle condensé deux fois.

M. Heintz a étudié avec détails l'acide diglycolique et ses sels.

L'acide diglycolique s'obtient en beaux cristaux en décomposant le diglycolate de plomb par l'hydrogène sulfuré, et évaporant la solution. Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux obliques ou peut-être droits. Angle du prisme, 113°. Outre les faces h^1 et g^1 , on a observé un prisme g^3 , de 74°. P (?) sur $h^1 = 125^\circ$.

Les cristaux d'acide diglycolique renferment $C^4H^6O^5 + H^2O$. Ils s'effleurissent à l'air.

L'acide diglycolique est incolore, fort acide. Sa solution n'agit pas sur la lumière polarisée. Il fond à 150°, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

Diglycolate de potasse. Il en existe deux. Le sel acide a été décrit par M. Wurtz. M. Heintz l'a obtenu cristallisé en prismes rhomboïdaux droits de 112°, 54', modifiés par la face g^1 très-dominante, et par un bi-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxv, p. 280 et suiv. 1862, Nos 2 et 3.

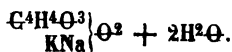
seau de 118°,30', parallèle à la grande diagonale du prisme. Il est anhydre.

Le diglycolate neutre cristallise par évaporation au-dessus de l'acide sulfurique en longues aiguilles déliquescentes insolubles dans l'alcool.

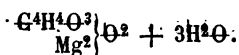
Le *diglycolate acide de soude* est anhydre, et plus soluble dans l'eau que le sel de potasse correspondant. Le sel neutre, évaporé dans l'air sec, se prend en une masse peu cristalline, non déliquescente.

Le *sel acide d'ammoniaque* ressemble aux sels acides de potasse et de soude. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, tabulaires. Le sel neutre a été obtenu en masse cristalline, très-soluble dans l'eau, mais ayant une faible réaction acide provenant sans doute d'une décomposition partielle:

En saturant le diglycolate de potasse par la soude, on obtient un sel cristallisable qui renferme



Les diglycolates alcalins ne précipitent pas les sels de magnésie. Le *sel de magnésie* peut être préparé en saturant l'acide diglycolique par l'hydrate de magnésium. Il se présente en petits prismes microscopiques peu solubles dans l'eau, et renfermant



Le sel de chaux contient 6H²O, qui ne sont chassés complètement qu'à la température de 180°. Il cristallise en belles aiguilles, très-peu solubles dans l'eau.

Le *sel de strontiane* et celui de *baryte* renferment H²O, et constituent des précipités cristallins. Ce dernier, obtenu au moyen du chlorure de barium et du diglycolate d'ammoniaque, entraîne une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qu'on ne peut pas enlever par lavage, mais seulement par dissolution et cristallisation.

Diglycolate de zinc. Lorsqu'on mélange un diglycolate alcalin neutre avec du sulfate de zinc, on obtient un précipité qui se transforme peu à peu en gros cristaux, devenant blancs et opaques dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre. Lorsque les liqueurs sont assez étendues pour ne pas précipiter immédiatement, elles déposent par l'évaporation des lamelles de diglycolate de zinc anhydre. Évaporées lentement à froid, les eaux-mères fournissent de petits cristaux brillants prismatiques qui contiennent 3H²O.

Le *diglycolate de cuivre* est très-peu soluble dans l'eau et se précipite

lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'un diglycolate alcalin et de sulfate de cuivre. Il est très-peu cristallin et paraît contenir $1/2\text{H}^2\text{O}$.

Le sel de plomb $\text{C}^4\text{H}^4\text{Pb}^2\text{O}^5$ forme des prismes microscopiques d'un beau blanc, anhydres, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides azotique et chlorhydrique. Le diglycolate acide d'ammoniaque, mis en contact avec du sous-acétate de plomb, n'a donné naissance à aucun précipité.

L'auteur a cherché à obtenir l'acide diglycolique par un procédé plus direct que l'action de la soude sur l'acide chloracétique, qui ne fournit ce corps qu'en très-petite quantité et mêlé de beaucoup d'acide glycolique.

Pour cela il a préparé le glycolate de soude; il l'a obtenu par évaporation de sa solution dans l'alcool étendu en assez beaux cristaux prismatiques aplatis appartenant au type du prisme rhomboïdal droit. Les faces du prisme sont arrondies; elles font entre elles un angle de 32° environ. La face g^1 fait avec l'octaèdre qui termine le prisme un angle de $122^\circ,40'$.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et renferme $2(\text{C}^2\text{H}^3\text{NaO}^3) + \text{H}^2\text{O}$. Cristallisé dans l'eau, il contient 2 molécules d'eau.

L'action de l'acide monochloracétique et de l'éther de cet acide sur le glycolate de soude sec, à 160 et 200° , n'a pas donné d'acide diglycolique, mais de la glycolide dans un cas, et de l'éther glycolique dans l'autre. Une fois seulement, il s'est produit une petite quantité d'acide diglycolique.

On n'a pas réussi non plus à obtenir cet acide en chauffant un mélange de glycolide et d'acide glycolique, pas plus qu'en faisant bouillir vivement du glycolate de soude avec un excès de soude, ou en chauffant un mélange de chloracétate de soude avec du glycolate.

En portant le glycolate de soude à une température élevée (260°), on a obtenu un liquide peu acide, et dans la cornue il est resté de l'oxalate et du carbonate de soude, avec du glycolate non décomposé et une petite quantité d'un sel se comportant comme le malate, mais n'ayant pas la composition de ce dernier.

Lorsqu'on chauffe à 200 ou 240° l'acide glycolique, il se produit une petite quantité d'acide diglycolique. Si cette température est maintenue pendant longtemps, on obtient de la glycolide. L'eau acide que l'on peut recueillir présente l'odeur du dioxyméthylène. C'est probablement à la décomposition secondaire de l'acide glycolique qu'est dû le dioxyméthylène qui prend naissance lorsqu'on distille l'acide éthoxacétique.

En saturant par la baryte le liquide qui contient le dioxyméthylène, on obtient un précipité de diglycolate de baryte.

La décomposition de l'acide monochloracétique par l'eau fournit de l'acide glycolique sans acide diglycolique. Si l'on évapore les produits de la réaction mélangés, on obtient un résidu de glycolide provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide glycolique.

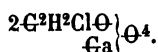
M. Heintz a enfin trouvé après tous ces essais un procédé fournissant une quantité notable d'acide diglycolique. Pour préparer cet acide il suffit de sursaturer l'acide chloracétique par l'eau de chaux et de faire bouillir jusqu'à ce que la réaction acide apparaisse de nouveau. En ajoutant une seconde fois de l'hydrate de chaux, faisant bouillir jusqu'à réaction acide et ainsi de suite, on obtient finalement une liqueur alcaline dans laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique, et on filtre à chaud. Par refroidissement, il se dépose une abondante cristallisation de diglycolate de chaux. On évapore les eaux-mères; on reprend le résidu par l'alcool pour enlever le chlorure de calcium, et on fait cristalliser de nouveau. On obtient ainsi une nouvelle quantité de diglycolate; les eaux-mères restantes renferment du glycolate de chaux (1).

Sur l'acide chrysophanique, par MM. ROCHLEDER et F. PILZ (2).

Gerhardt avait proposé, pour l'acide chrysophanique, la formule $C^{28}H^{10}O^8$, qui ne s'accordait ni avec les anciennes analyses de M. Rochleder, ni avec celles de M. Heldt et de MM. Schlossberger et Döpping. M. de Thann, ayant démontré l'identité de la rumicine (3) avec l'acide chrysophanique, s'était fondé sur ses analyses pour admettre la formule de Gerhardt.

Un nouvel examen de l'acide chrysophanique extrait de la rhubarbe

(1) La production de l'acide diglycolique en quantité notable par l'action de la chaux, lorsque l'action de la soude n'en fournit qu'une proportion relativement très-faible, s'explique peut-être par la nature diatomique du calcium. Le chloracétate de chaux, qui prend naissance lorsqu'on ajoute l'hydrate de chaux à l'acide monochloracétique, renferme en réalité deux fois la molécule chloracétique



On conçoit que le rapprochement préalable de ces deux molécules puisse favoriser la formation de l'acide diglycolique. Il suffit pour cela que Cl^2 soit enlevé par CaH^2O^2 et remplacé par le résidu H^2O^2 , sans que le groupement soit détruit. C. F.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 436. 1861. Nos 23 et 24. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIV.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 150.

et soigneusement purifié, a donné aux auteurs des résultats s'accordant avec les anciennes analyses et avec la formule $C^{20}H^{30}O^6$.

Le chlorure d'acétyle agit sur l'acide chrysophanique à une douce chaleur. La réaction terminée, le résidu a été chauffé à 40° dans un courant d'acide carbonique, pour chasser le chlorure d'acétyle en excès. Après un lavage avec de petites quantités d'éther destiné à enlever les matières résineuses, la masse est dissoute dans une grande quantité d'éther. Par évaporation, il se dépose des cristaux jaune-clair, solubles dans l'alcool même aqueux, mais altérables à la longue par ce dissolvant.

Ces cristaux ont une composition qui permet de les considérer comme de l'acide chrysophanique anhydre $C^{40}H^{40}O^{10}$, dans lequel 4H seraient remplacés par le radical acétyle



Sur la xyloïdine et sur de nouveaux dérivés nitriques de la fécul
par M. A. BÉCHAMP (1).

M. Pelouze avait admis la formule $C^{12}H^{30}O^9, AzO^5$ pour la xyloïdine découverte par Braconnot.

M. Buis-Ballot a déduit plus tard de ses analyses la formule



Comme il n'y a pas de dégagement de gaz pendant la réaction, et comme cette formule ne rend pas compte de ce que devient l'oxygène perdu par l'acide azotique, Berzélius d'abord, Gerhardt ensuite n'avaient pas accordé de confiance à cette dernière formule. Gerhardt fit l'hypothèse que dans la réaction dont il s'agit, la molécule de la féculé devait rester intacte, et qu'il se formait simultanément deux composés nitrés $C^{12}H^{19}XO^{10}$ et $C^{12}H^{18}X^2O^{10}$ (2).

Le mémoire de M. Béchamp a pour objet de démontrer :

1° Que la xyloïdine de Braconnot est un dérivé monoazotique de la féculé et qu'il existe deux états moléculaires différents de cette combinaison ;

2° Que la féculé peut engendrer une seconde combinaison azotique plus riche en acide azotique que la première, la féculé diazotique, et qu'il existe au moins deux états moléculaires différents de ce nouveau composé ;

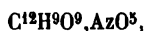
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIV, p. 311.

(2) Notation de Gerhardt ($X = AzO^2$).

3° Que tous ces produits peuvent régénérer la fécule sous la forme de fécule soluble, identique à celle que l'on obtient directement avec l'amidon sous les influences que l'auteur a déjà signalées en 1856 (1).

L'auteur a joint à son travail la détermination des pouvoirs rotatoires de ces divers composés azotiques et l'étude de la relation qui peut exister entre la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire des divers dérivés azotiques de la fécule.

Fécule monoazotique insoluble. C'est la xyloïdine de Braconnot. Pour l'obtenir on broie dans un mortier de porcelaine épais une partie de fécule séchée à + 20° avec 5 à 8 parties d'acide azotique fumant jusqu'à formation d'une masse semi-liquide homogène et transparente. Puis on ajoute 20 à 30 % d'eau distillée, et on continue à broyer. On obtient un produit caséux pulvérisable qu'on lave à l'eau et qu'on fait sécher à l'étuve. Pour purifier le produit, on le dissout dans un mélange formé de 10 parties d'acide acétique monohydraté ou cristallisable et 1 partie d'acide acétique trihydraté. On filtre et on précipite par l'eau. La matière bien lavée et séchée, soumise à l'analyse, a donné des nombres s'accordant avec la formule



en attribuant à l'amidon la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Cette formule de la xyloïdine est celle qu'avait admise M. Pelouze.

La fécule monoazotique insoluble ne se dissout ni dans l'alcool à 95° centés., ni dans l'éther, ni dans le mélange de ces deux véhicules. Elle est insoluble dans le chloroforme, l'éther acétique, la benzine, l'acétone. L'esprit de bois en dissout un peu. L'acide acétique monohydraté la dissout à peine, mais il la dissout facilement par l'addition de 1/10° d'acide acétique à 3 équivalents d'eau.

Fécule monoazotique soluble ou fécule isomonoazotique. Sous ce nom l'auteur désigne un produit soluble à la manière de la pyroxyline dans un mélange d'alcool et d'éther, soluble également dans l'acétone, l'éther acétique, l'esprit de bois. Ce corps se dissout mieux dans l'acide acétique cristallisable que la modification précédente. L'alcool à 95° centésimaux ne la dissout pas.

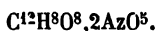
On obtient la fécule isomonoazotique en traitant la fécule par un grand excès d'acide azotique fumant (10 à 12 fois le poids de fécule). On obtient ainsi une dissolution jaune visqueuse qu'on précipite par l'eau, qu'on lave et qu'on sèche à l'étuve. On purifie par dissolution dans l'alcool étheré; on filtre et on abandonne à l'évaporation spon-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3° sér., T. XLVIII, p. 458.

tañée (1). La féculé monoazotique, soluble dans les véhicules cités plus haut, possède la même composition que la féculé monoazotique insoluble, et correspond aussi à la formule $C^{12}H^9O^9, AzO^5$.

Fécules diazotiques. L'auteur décrit deux modifications moléculaires de la féculé diazotique; l'une soluble dans l'alcool à 95° centés., l'autre soluble dans l'alcool éthéré. Elles prennent naissance simultanément lorsqu'on fait réagir sur 1 partie de féculé séchée à 20° 12 parties d'acide azotique fumant, comme pour préparer la féculé isomonoazotique; on filtre sur du verre pilé; la liqueur filtrée, entourée d'un mélange réfrigérant, est traitée par 8 parties d'acide sulfurique concentré qu'on verse rapidement; il se précipite une masse blanche, molle et volumineuse. On lave avec une grande masse d'eau froide; le produit lavé et séché est pulvérulent; il ressemble à la xyloïdine de Braconnot.

Les deux modifications de la féculé diazotique possèdent la même composition qui correspond à la formule



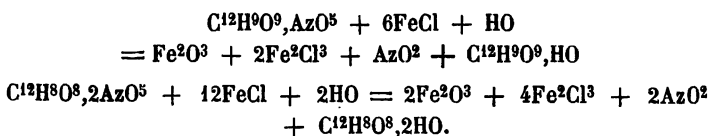
Les fécules diazotiques sont moins stables que les fécules monoazotiques et déflagrent à une température moins élevée, vers 175° au lieu de 198 ou 200°.

La féculé monoazotique, bien desséchée, se conserve indéfiniment, tandis que les fécules diazotiques commencent spontanément à se décomposer au bout de quelques jours.

Régénération de la féculé des fécules azotiques. On ne peut régénérer la féculé que sous forme soluble, douée d'ailleurs de ses principales propriétés. On fait usage du protochlorure de fer indiqué antérieurement par M. Béchamp pour régénérer le coton de la pyroxyline.

On emploie le protochlorure de fer bien neutre; pour plus de sûreté on ajoute un peu de limaille de fer.

Voici les réactions :



Lorsque le dégagement de bioxyde d'azote a cessé, on refroidit, on

(1) L'expérience de la réaction de l'acide azotique fumant sur la féculé ayant été faite à 34° au lieu de 20°, l'auteur a bien obtenu encore de la féculé monoazotique; mais elle était très-soluble dans l'alcool à 95° centés.

filtre, on précipite par l'alcool, et on laisse déposer pendant 24 heures. Le dépôt consiste en un mélange de fécule et d'hydrate de sesquioxyle de fer. Le précipité est lavé à l'alcool pour enlever le chlorure de fer; on traite ensuite par l'eau; on filtre; la liqueur filtrée est traitée par l'eau de baryte en excès qui donne un précipité de *fécuate* de baryte qui est recueilli, lavé, puis mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'acide carbonique.

La dissolution aqueuse de fécule est alors précipitée par l'alcool fort et en excès; on filtre, on lave à l'alcool anhydre et on sèche; on a ainsi une poudre blanche soluble dans l'eau, et dans cette dissolution on peut constater toutes les propriétés de la fécule *normale* soluble.

Le pouvoir rotatoire de la fécule normale soluble est $[\alpha] = 211$ à 212° vers la droite pour 100 millimètres. Le pouvoir de la fécule régénérée de tous ses composés azotiques est dans le même sens, et a été trouvé en moyenne $= 211,75$.

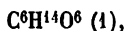
Constitution des féculs azotiques. L'auteur admet que les féculs azotiques sont des azotates comme la pyroxyline; en effet l'acide sulfurique déplace l'acide azotique; le protochlorure de fer en contact avec les féculs azotiques dégage du bioxyde d'azote, comme il le fait avec la pyroxyline, les éthers azotiques et les azotates.

Les hydrocarbures hypoazotiques, comme la nitrobenzine, nitronaphtaline, etc., les dérivés nitrés des acides organiques, etc., traités par l'acétate de protoxyde de fer, donnent des composés amidés correspondants. Or si l'on traite de la même manière les éthers azotiques, la pyroxyline, les féculs azotiques, la gomme azotique, les azotates métalliques, on obtient de l'ammoniaque, et les alcools, le coton, la fécule, la gomme, les bases métalliques sont régénérés.

Les caractères optiques concourent aussi à faire considérer les féculs azotiques comme des azotates; la fécule conserve dans son union avec l'acide azotique (substance inactive) son pouvoir rotatoire propre.

**Sur la constitution de la mannite, par MM. WANKLYN
et ERLENMEYER.**

Les chimistes attribuent ordinairement à la mannite la formule



mais aucune réaction bien positive ne vient appuyer jusqu'à présent

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

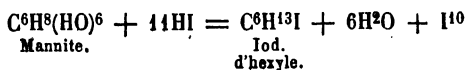
cette formule. Dans sa *Chimie organique fondée sur la synthèse*, M. Berthelot a proposé la formule



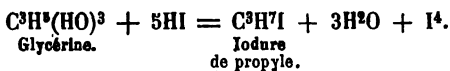
Les expériences qui vont être citées sont contraires à cette vue et prêtent un appui direct à la formule



Lorsqu'on distille de la mannite dans un courant de gaz carbonique avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, elle est complètement transformée en iodure d'hexyle (caproyle). On peut représenter cette réaction par l'équation suivante :



Une réaction semblable a été observée par M. Erlenmeyer avec la glycérine et l'acide iodhydrique. Elle donne naissance à de l'iodure de propyle



On est ainsi conduit à considérer la mannite comme l'alcool hexatomique de la série C⁶. D'après une notation que nous préférons, la mannite serait l'hydrure d'hexyle dans lequel 6 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 6 atomes de peroxyde d'hydrogène. On peut supposer de plus, d'après les relations connues entre la mannite et les sucres, que ceux-ci appartiennent également à la série de l'hydrure d'hexyle. De même que la glycérine a été obtenue avec la série propylique, on peut espérer qu'on obtiendra la mannite en partant de corps appartenant à la série hexylique. Nous avons l'intention d'attaquer ce problème en préparant le corps C⁶H⁸Br⁶ et en cherchant à remplacer dans ce composé Br⁶ par (HO)⁶.

En terminant, nous donnerons un aperçu de quelques composés hexyliques. L'iodure d'hexyle C⁶H¹³I (obtenu avec la mannite) est un liquide incolore dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'iodure d'amylo. La lumière ne l'altère que très-lentement. Sa densité à 0° est = 1,439. Son point d'ébullition est situé à environ 165°. Il peut être distillé sans décomposition.

L'alcool hexylique C⁶H¹³HO peut être obtenu en décomposant l'iodure par l'oxyde d'argent et l'eau. Son odeur n'offre pas la moindre ressemblance avec celle de l'alcool amylique.

On obtient l'hexylène C^6H^{12} en faisant digérer l'iodure d'hexyle avec une solution alcoolique de potasse caustique. C'est une huile légère rappelant l'amylène par son odeur. Son point d'ébullition est situé à 69° . Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,28 et 2,97. La formule



exige le nombre

2,9022.

L'hexylène s'unit avec une grande énergie au brome pour former le bromure $C^6H^{12}Br^2$.

On peut obtenir l'hydrure d'hexyle en décomposant l'iodure par le zinc en présence de l'eau. C'est une huile légère qui possède une odeur très-aromatique, et qui n'est pas attaquée par le brome à la lumière diffuse. Son point d'ébullition est situé très-près de celui de l'hexylène.

A. W.

Sur l'aloès socotrin, par MM. ROCHLEDER et CZUMPELICK (1).

L'aloès socotrin se dissout dans une lessive étendue de soude; par la distillation de la solution, on obtient une très-petite quantité d'une huile étherée épaisse, qui présente une odeur agréable.

La liqueur restant dans la cornue contient un corps cristallisable soluble dans l'eau, des résines, et une trace d'un acide volatil. En la traitant par l'acide sulfurique et l'éther, on lui enlève le corps cristallin en même temps que les résines. Ces dernières peuvent en être séparées en évaporant la solution étherée, et en reprenant le résidu par l'eau.

Sur la constitution chimique et la formation artificielle de la taurine,
par M. H. KOLDE (2).

On sait que M. Strecker a réalisé, il y a plusieurs années (3), la formation artificielle de la taurine en chauffant à 210° l'iséthionate d'ammoniaque.

D'un autre côté, M. Gibbs a remarqué que, sous l'influence de l'acide azoteux, la taurine régénère de l'acide iséthionique. Ces faits mettent en évidence les relations qui existent entre l'acide iséthionique et la taurine; les expériences suivantes jettent un jour nouveau sur la constitution de cette dernière substance.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 434. 1861. Nos 23 et 24. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIV.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 33. [Nouv. sér., T. XLVI.] Avril 1862.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. XLII, p. 363.

D'après la supposition qu'il existe entre l'acide iséthionique et la taurine les mêmes relations qu'entre l'acide lactique et l'alanine (1), on a traité le premier acide par le perchlorure de phosphore, dans le but de le transformer en un chlorure analogue au chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle). On sait que celui-ci peut être transformé en alanine. On espérait de même transformer le nouveau chlorure en taurine. L'expérience a vérifié ces prévisions.

Chlorure de l'acide iséthionique et acide chloréthylsulfurique. — On a mêlé dans une cornue, à l'aide d'une baguette de verre, 60 grammes d'iséthionate de potasse finement pulvérisé avec 150 grammes de perchlorure de phosphore. Au bout de quelque temps, le mélange s'est échauffé et il s'est dégagé des vapeurs acides. La réaction étant terminée, on a exposé le tout à une douce chaleur; il a passé d'abord de l'oxychlorure de phosphore, puis, à une température plus élevée, un liquide oléagineux doué d'une odeur irritante, et qui était principalement formé de chlorure chloréthylsulfurique.

Ce corps bout à 200° centigrades environ. Il constitue un liquide oléagineux, fumant à l'air, non miscible à l'eau, doué d'une odeur intense rappelant celle de l'essence de moufarde. On n'a pas réussi à l'obtenir pur. Pourtant les nombres qu'il a donnés à l'analyse se rapprochent de ceux qu'exige la formule



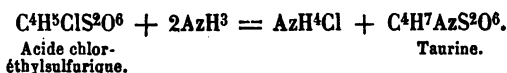
Le chlorure chloréthylsulfurique est décomposé lentement par l'eau à la température ordinaire. Enfermé avec de l'eau dans un tube scellé, et chauffé au bain-marie, il se décompose plus rapidement. Les produits de sa décomposition sont de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloréthylsulfurique. Lorsqu'on évapore la liqueur acide de manière à chasser l'acide chlorhydrique, il reste un liquide épais, acide, qui est formé en grande partie d'acide chloréthylsulfurique. Cet acide forme avec l'oxyde de plomb, l'oxyde d'argent et avec d'autres bases, des sels cristallisables.

Le chloréthylsulfate d'argent $AgO, C^4H^4ClS^2O^5$, qu'on obtient en traitant une solution de l'acide brut par le carbonate d'argent, forme de grands prismes rhomboïdaux incolores. La solution aqueuse de cet acide se décompose rapidement lorsqu'on la fait bouillir: il se précipite du chlorure d'argent, et l'acide iséthionique est probablement régénéré; décomposée à froid par l'hydrogène sulfuré, elle fournit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LIX, p. 201.

une solution aqueuse d'acide chloréthylsulfurique. Celle-ci peut être soumise à l'ébullition sans se décomposer. Evaporée dans le vide, elle cristallise. Les cristaux sont très-fusibles et très-déliquescents. Par l'électrolyse d'une solution faiblement alcaline de chloréthylsulfate de potasse ou de soude, on parvient à remplacer le chlore de ces sels par de l'hydrogène. La même substitution s'effectue par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de ces sels.

Taurine. — Par l'action de l'ammoniaque, l'acide chloréthylsulfurique se convertit en taurine :



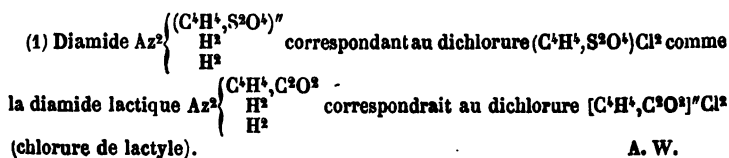
Pour réaliser cette transformation, on opère de la manière suivante :

On enferme du chloréthylsulfate d'argent sec dans un tube avec de l'ammoniaque concentrée, et, après avoir agité pour dissoudre le sel, on chauffe la solution pendant quelques heures à 100°. Elle reste limpide, mais par l'évaporation elle donne un dépôt abondant de chlorure d'argent. On reprend le résidu sec par l'eau et, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour précipiter quelques traces d'argent, on filtre, on concentre la liqueur et on y ajoute de l'alcool.

On obtient ainsi un précipité cristallin de taurine, à laquelle se trouve mêlé toutefois un autre corps qui cristallise en petits mamelons opaques et incolores, et qui constitue probablement l'amide de la taurine $\text{C}^4\text{H}^8\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^4$ (1).

Un procédé plus simple pour transformer l'acide chloréthylsulfurique en taurine consiste à neutraliser par l'ammoniaque l'acide brut débarrassé d'acide chlorhydrique par l'évaporation, à évaporer au bain-marie le sel ammoniacal et à le chauffer ensuite dans un tube fermé avec un excès d'ammoniaque. Après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par l'évaporation, on fait bouillir la solution avec de l'hydrate d'oxyde de plomb, on filtre, on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré et on évapore la liqueur filtrée de nouveau. On obtient ainsi une abondante cristallisation de taurine.

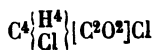
M. Kolbe exprime par les formules suivantes les relations que ses



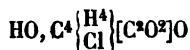
expériences établissent entre deux séries de corps, dont l'une comprend l'acide propionique, le chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle), l'acide chloropropionique, l'alanine et l'acide lactique (oxypropionique), et l'autre, l'acide éthylsulfurique, le chlorure chloréthylsulfurique, l'acide chloréthylsulfurique, la taurine et l'acide iséthionique (oxéthylsulfurique) :



Acide propionique.



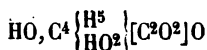
Chlorure de chloropropionyle
(chlorure de lactyle).



Acide chloropropionique.



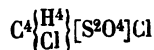
Alanine
(acide amidopropionique).



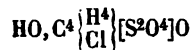
Acide lactique
(oxypropionique).



Acide éthylsulfurique.



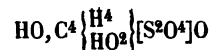
Chlorure chloréthyl-
sulfurique.



Acide chloréthylsulfurique (2).



Taurine.



Acide iséthionique
(oxyéthylsulfurique).

L'auteur fait remarquer en terminant que le glycolle, l'alanine et la leucine possèdent une constitution analogue en ce sens que le radical carbonyle $[\text{C}^2\text{O}^2]$, qui existe dans les premières combinaisons, est remplacé dans la taurine par le radical sulfuryle $[\text{S}^2\text{O}^4]$. Il pense que, de même qu'il existe des homologues de l'alanine (glycolle et leucine), il doit exister des homologues de la taurine. Dans le but de préparer l'homologue inférieur de cette substance, il compte traiter par

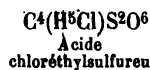
(1) Ou plutôt *acide éthylsulfureux* $\text{S}^2(\text{H, C}^4\text{H}^5)\text{O}^6$ dérivé de $\text{S}^2\text{H}^2\text{O}^6$. A. W.

(2) On doit nommer ce corps *acide chloréthylsulfureux* d'après la nomenclature adoptée par M. Kolbe lui-même pour l'acide chloropropionique, que j'avais nommé *acide chlorolactique* parce que j'avais obtenu ce corps, ou plutôt son éther, avec l'acide lactique et qu'il peut régénérer cet acide lactique par l'action des alcalis.

Or M. Kolbe rejette ce nom, et comparant l'acide dont il s'agit à l'acide propionique, dont il peut dériver en effet par la substitution de Cl à H, il l'a nommé *chloropropionique*. Qu'il soit donc fidèle à son principe, et après avoir établi avec tant de sagacité les relations qui existent entre cet acide et l'acide sulfuré correspondant, qu'il nomme ce dernier *chloréthylsulfureux*; car il dérive de l'acide éthylsulfureux par la substitution Cl à H :



Acide
éthylsulfureux.



Acide
chloréthylsulfureux.

A. W.

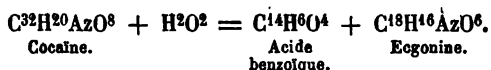
l'ammoniaque l'acide chlorométhylsulfurique (acide chlorométhylsulfureux, Gerhardt, *Traité*, t. 1, p. 5).

Sur la berbérine (*note préalable*), par M. H. HLASIWETZ (1).

Par l'action de l'hydrogène naissant sur la berbérine, on obtient une base nouvelle incolore, fournissant des produits jaunes sous l'influence des agents d'oxydation. Cette base cristallise très-bien, de même que ses sels, et son étude jettera sans doute quelque lumière sur la constitution de la berbérine.

Nouvelles recherches sur la cocaïne, par M. WOELLER (2).

Lorsqu'on chauffe la cocaïne (3) avec de l'acide chlorhydrique, elle éprouve une métamorphose très-simple et très-remarquable; elle se dédouble en acide benzoïque et en une base nouvelle pour laquelle M. Wöhler propose le nom d'*ecgonine* (de *εκγονος*, rejeton). D'après l'analyse de son sel de platine, cette base renferme $C^{18}H^{16}AzO^6$. Cette formule permet de se rendre compte du dédoublement qu'éprouve la cocaïne sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et qui est exprimé par l'équation suivante :



Pour obtenir l'ecgonine, il suffit de chauffer pendant quelques heures à 400°, dans un tube scellé, une solution de cocaïne dans l'acide chlorhydrique concentré, de séparer l'acide benzoïque solidifié après le refroidissement et d'évaporer la liqueur. Il se dépose d'abord une petite quantité d'acide benzoïque et puis du chlorhydrate d'ecgonine.

D'après les expériences de M. Lossen, le mode de préparation le plus avantageux de la cocaïne est le suivant : On fait digérer les feuilles de coca pendant plusieurs heures avec de l'eau de pluie entre 60 et 80°, on décante la liqueur et on répète le même traitement.

On précipite ensuite les solutions aqueuses avec de l'acétate de plomb, on filtre, on sépare l'excès du sel de plomb en ajoutant à la liqueur une solution saturée de sulfate de soude, on filtre de nouveau

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 256. [Nouv. sér., t. XLVI.] Mai 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 479. [Nouv. sér., t. XLV.] Mars 1862.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 373.

et on concentre la liqueur au bain-marie. On la rend ensuite alcaline avec du carbonate de soude, et on l'agite avec de l'éther. Après avoir renouvelé quatre à six fois le traitement par l'éther, on distille les liqueurs éthérées réunies. Par l'évaporation spontanée du résidu, on obtient une cristallisation de cocaïne impure. On la triture avec de l'eau froide pour séparer des matières colorantes et on achève la purification comme l'a indiqué M. Niemann (1). Les cristaux de cocaïne paraissent appartenir au système rhombique.

En épuisant le coca par l'alcool amylique, on y a découvert une nouvelle base qui est liquide, et pour laquelle M. Wöhler propose le nom de *hygrine* (de ὑγρός, liquide). Elle passe à la distillation avec l'eau et son odeur rappelle celle de la triméthylamine. Elle possède une forte réaction alcaline, mais sa saveur n'est pas amère. Elle fait naître un brouillard blanc avec l'acide chlorhydrique. Son chlorhydrate est cristallisable, mais déliquescent. Avec le bichlorure de platine elle forme un précipité floconneux. Elle n'est pas vénéneuse.

Sur l'urate de lithine, par M. G. DE SCHILLING (2).

Lipowitz a décrit l'urate de lithine (3) comme renfermant 2 atomes de lithium pour 1 molécule d'acide urique ($C^{10}H^4Az^4O^6$). L'auteur ayant traité le carbonate de lithine par l'acide urique à l'ébullition, a reconnu que 4 parties d'acide urique se dissolvent avec effervescence dans 1 partie de carbonate de lithine. Par le refroidissement, la liqueur se prend en gelée; elle renferme non pas un sel neutre, mais un sel acide $C^{10}H^3LiAz^4O^6$, qu'on obtient par évaporation en petites masses grenues.

L'acide carbonique décompose entièrement la solution d'urate de lithine. L'urate acide de lithine se dissout dans 38,97 parties d'eau bouillante, et dans 115,79 parties d'eau à 39°, et dans 367,82 parties d'eau à 20°. On obtient le même sel acide en faisant bouillir l'acide urique avec un excès de carbonate de lithine, et en précipitant cet excès par l'alcool.

Dans aucune circonstance, l'auteur n'a pu réussir à obtenir un urate neutre ou basique de lithine.

(1) *Loco citato.*

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 241. [Nouv. sér., t. XLVI.] Mai 1862.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXVIII, p. 348.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches sur les affinités,
par MM. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

[Suite et fin.]

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA FORMATION DES ÉTHERS.

Dans l'opinion des auteurs, le rôle que joue la pression dans un assez grand nombre de réactions chimiques tient principalement au contact prolongé qu'elle réalise entre les mêmes particules matérielles, maintenues à une haute température et sous une masse suffisante.

Les expériences des auteurs, relativement au rôle de la pression dans la formation des éthers, s'appliquent directement aux expériences en vases scellés que l'on a si souvent occasion de réaliser en chimie organique. Ces expériences montrent dans quelles conditions le rôle de la pression est essentiel, dans quelles conditions il est insignifiant, et comment il influe sur la nature, sur la marche et sur le terme des réactions.

Les auteurs distinguent trois causes intervenant dans l'emploi des vases clos pour les réactions de laboratoires, et ils ont voulu étudier l'influence de chacune de ces causes en particulier, savoir :

- 1° La pression proprement dite ;
- 2° La température ;
- 3° La condensation plus ou moins grande de la matière, qui résulte, soit de sa dilatation à l'état liquide, soit de sa réduction totale ou partielle à l'état gazeux.

I. *Pression exercée sur les systèmes liquides.*

Il résulte de ces expériences, faites à 86° sur un mélange d'acide acétique et d'alcool à équivalents égaux, que la quantité d'acide éthérifié a été sensiblement la même à la pression ordinaire et à 50 atmosphères, toutes choses étant égales d'ailleurs. Les résultats comparés restent les mêmes lorsqu'au lieu d'une durée de quelques heures on maintient le contact pendant 24 heures. La quantité d'acide éthérifiée augmente, bien entendu, dans ce dernier cas; mais elle est la même pour le système comprimé ou non comprimé, les autres conditions ne variant pas.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 324. Voy. pour les 1^{re}, 2^o et 3^o parties, *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 1, 325 et 327. — Voir le mémoire complet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXV, p. 385. (Août 1862.)

Dans les trois séries d'expériences exécutées sur l'acide acétique et l'alcool, l'influence de la pression a été, sinon tout à fait nulle, du moins extrêmement faible.

II. Pression exercée sur les systèmes gazeux.

1° On a opéré sur le même mélange d'acide acétique et d'alcool à 200°, et pendant 10 heures. Voici les résultats :

	Volume que pourrait occuper 1 gr. du mélange dans le tube mis en expérience.	Proportion d'acide éthérifié.
Système liquide	2 ^{cc} ,6	65,2
Système gazeux	1354 ^{cc} ,0	10,0

Ainsi : La combinaison dans un système gazeux s'opère beaucoup plus lentement que dans le même système liquide.

2° On a expérimenté de la même manière la réaction réciproque, c'est-à-dire l'action de 2 équivalents d'eau sur 1 équivalent d'éther acétique; on a reconnu que la décomposition était également ralentie dans le système gazeux.

3° Dans un même système gazeux, l'action est d'autant plus lente que le système est plus dilaté.

On a expérimenté l'action de l'acide acétique sur l'alcool à équivalents égaux, puis l'action de 2 équivalents d'eau sur 1 équivalent d'éther acétique.

Les expériences des auteurs pour caractériser l'état gazeux ont démontré que cet état a pour effet de reculer la limite qui répond à l'équilibre définitif; d'où il résulte que, dans un système gazeux, la formation d'un éther neutre va plus loin que dans le même système liquide.

4° Pour étudier la part d'influence de la pression et celle de la condensation variable de la matière, les auteurs ont fait varier le volume gazeux, la pression demeurant constante. Pour cela ils ont comparé deux expériences faites à la même température; dans l'une de ces expériences, la volatilisation est presque totale en raison de la grandeur de l'espace vide, sauf une petite quantité demeurée liquide; dans l'autre, le volume occupé par la partie gazeuse est très-minime, la presque totalité restant liquide. D'ailleurs, la présence d'un excès de liquide dans les deux cas suffit pour établir que la pression est identique, toute la différence résultant des volumes gazeux.

Les expériences faites dans ces conditions ont démontré qu'il y a ralentissement d'action lorsqu'on augmente le volume gazeux.

III. *Dissolution dans un menstrue étranger à la réaction.*

Au lieu de faire varier le volume occupé par un poids donné de la matière, en le réduisant à l'état gazeux, on peut encore le faire varier à l'aide d'un dissolvant qui n'intervient pas dans la réaction. Ce procédé, également employé par les auteurs, ne donne pas des résultats aussi concluants; cependant les résultats ont une signification analogue à celle des précédents.

L'ensemble des expériences amène les auteurs à conclure que la pression ne joue pas un rôle direct dans ces phénomènes. Les effets variables doivent être attribués à la condensation inégale de la matière dans les systèmes mis en expérience. Lorsque la pression agit, c'est principalement en faisant varier les distances intermoléculaires. Lorsque le système en réaction est liquide, l'emploi d'une pression même considérable diminuant très-peu le volume primitif et condensant peu la matière, les effets sont peu marqués. Dans un système gazeux, au contraire, l'influence de la pression doit être et est effectivement plus prononcée. Dans l'éthérification, la variation de la distance intermoléculaire joue deux rôles. D'une part, l'action est d'autant plus lente que l'écartement des molécules est plus grand; cela est facile à concevoir. L'autre effet est plus inattendu; l'écartement des molécules permet à la combinaison d'un alcool et d'un acide d'atteindre une proportion maximum qui va croissant avec la distance intermoléculaire.

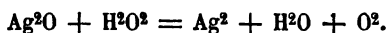
CHIMIE MINÉRALE.

Note sur l'oxydation et la désoxydation du peroxyde d'hydrogène,
par M. C. BRADIE (1).

Dans une communication antérieure, l'auteur a fait connaître la décomposition remarquable d'un certain nombre d'oxydes par le peroxyde d'hydrogène, réaction dont la décomposition éprouvée par l'oxyde d'argent peut être considérée comme le type. Il a exprimé l'opinion que cette décomposition offrait le caractère d'une réaction chimique normale; que l'élément oxygène était formé et mis en liberté en vertu d'une loi moléculaire identique à celle qui régit la formation

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 442. Septembre 1861.

de substances composées, et que la décomposition mutuelle des deux oxydes était déterminée par la synthèse des particules d'oxygène se trouvant dans des conditions polaires opposées (1), selon l'équation



Après un intervalle de près de dix ans, cette explication et un certain nombre de faits qui viennent à l'appui, et qui avaient été indiqués dans le mémoire en question, ont été reproduits comme des découvertes originales par M. Schönbein (2).

La réaction dont il s'agit n'offre cependant pas le caractère de simplicité qui vient d'être indiqué, et la proportion d'oxygène qu'abandonne l'oxyde d'argent varie depuis 0 jusqu'à la quantité qui est exprimée par l'équation précédente. Ces variations sont dues à l'influence de l'argent mis en liberté.

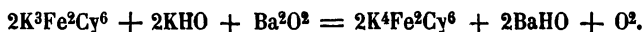
L'auteur a donc étudié ces cas remarquables de décomposition avec d'autres substances oxygénées où une telle influence perturbatrice n'existe pas.

Voici le résumé que M. Brodie donne lui-même de ces expériences et des conclusions qu'il en a tirées.

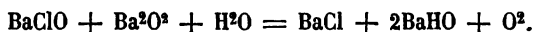
1. Lorsqu'une solution de permanganate de potasse est décomposée par le peroxyde d'hydrogène, cette décomposition s'accomplit en proportions atomiques invariables, selon l'équation suivante :



2. Une solution alcaline de ferricyanure de potassium est réduite par le peroxyde de barium en ferrocyanure avec dégagement de 2 atomes d'oxygène :



3. Une solution alcaline d'hypochlorite de barium est réduite par le peroxyde de barium, selon l'équation



Une réaction semblable s'accomplit avec une solution aqueuse de chlore et une solution acide de peroxyde de barium. L'action de l'iode peut être exprimée, comme l'auteur l'a déjà indiqué, par l'équation



4. La décomposition de l'acide chromique offre un intérêt spécial.

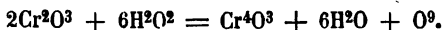
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LX, p. 227.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 205, et t. II, p. 155.

Dans ce cas, deux réactions distinctes s'accomplissent; la première en présence d'un excès d'acide chromique :



la seconde, en présence d'un grand excès de peroxyde d'hydrogène, et dans laquelle celui-ci perd exactement le double de la quantité d'oxygène que perd l'acide chromique lui même :



Entre ces deux limites le rapport entre la perte de l'oxygène du peroxyde d'hydrogène et la perte d'oxygène de l'acide chromique varie depuis 1 jusqu'à 2, suivant une loi définie et proportionnellement aux masses des substances employées.

Les peroxydes alcalins qui produisent ces effets particuliers de réduction se comportent dans d'autres circonstances comme de puissants oxydants. Ainsi, le ferrocyanure de potassium en solution acide est transformé, par le peroxyde d'hydrogène, en ferricyanure. L'hydrate manganoux est converti par le peroxyde de barium en peroxyde de manganèse. Une solution concentrée d'acide chlorhydrique dégage du chlore avec le peroxyde de barium.

L'auteur a examiné d'une manière spéciale cette dernière réaction, dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles s'accomplissent les deux décompositions suivantes :



et il a trouvé que lorsqu'on fait bouillir une solution concentrée d'acide chlorhydrique avec du peroxyde de barium, il se dégage du chlore, tandis qu'il se dégage de l'oxygène dans le cas d'une solution étendue, et que, pour chaque degré intermédiaire de dilution, du chlore et de l'oxygène se dégagent ensemble.

On voit par ces réactions que les différences que l'on constate entre les peroxydes, en ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique, ne sont pas fondamentales, et que c'est à tort qu'on a voulu s'appuyer sur ces réactions pour établir que dans ces peroxydes l'oxygène est contenu tantôt à l'état positif, tantôt à l'état négatif. En fait, l'oxygène du peroxyde de barium est le même que l'oxyde du peroxyde de manganèse ou du peroxyde de plomb, car avec tous ces oxydes on peut produire les mêmes réactions.

Sur les peroxydes de potassium et de sodium,
par M. H. VERNON HARCOURT (1).

On sait que Gay-Lussac et Thenard ont tiré de leurs expériences sur les peroxydes de potassium et de sodium cette conclusion, que dans le premier de ces oxydes « le potassium est combiné avec deux et même trois fois autant d'oxygène qu'il n'en exige pour passer à l'état de potasse. » Ayant déterminé dans trois expériences le poids de l'oxyde formé par la combustion du métal dans l'oxygène, ils ont trouvé que ce poids, comparé à celui du potassium, conduit à la supposition que l'oxyde formé est un trioxyde. En ce qui concerne le peroxyde de sodium, ils établissent que le sodium peut absorber la moitié autant d'oxygène qu'il n'en exige pour passer à l'état de soude, et même davantage. Ces conclusions ont été confirmées d'une manière générale par sir H. Davy ; mais les auteurs eux-mêmes de toutes ces recherches ne paraissent pas avoir considéré comme définitivement acquis à la science des résultats qui cependant, sous l'autorité d'aussi grands noms, ont passé dans tous les Traités de chimie.

Les faits décrits dans ce Mémoire, et qui ont été observés dans le laboratoire d'Oxford, sous les yeux de M. Brodie, sont en contradiction avec les données qu'on vient de rappeler. L'oxyde formé par la combustion du potassium dans l'oxygène est un tétroxyde ; celui qui se forme par la combustion du sodium est un bioxyde.

La méthode employée dans ces recherches consiste d'abord à soumettre un poids connu de potassium ou de sodium à l'action du gaz oxygène convenablement réglée. Pour cela il est nécessaire que le métal soit parfaitement pur et ait une surface aussi nette que possible, conditions nécessaires pour qu'on puisse en déterminer le poids avec exactitude, et pour que l'action de l'oxygène ne soit pas gênée par une couche d'hydrate.

Le potassium et le sodium ont été purifiés, peu de temps avant qu'on en ait fait usage, par filtration à travers un linge. La disposition adoptée pour cette opération consiste en deux tubes concentriques, dont l'extérieur est un fort tube à essai de 15 centimètres de long, bouché à une de ses extrémités. Le tube intérieur, de même longueur, mais d'un tiers plus étroit, est fixé à l'aide d'un bouchon dans le premier, de telle sorte que son extrémité inférieure, qui est fermée par un linge fortement serré autour du bord légèrement redressé, n'arrive qu'à une

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 276. Octobre 1861.

distance de 4 centimètres du fond du tube extérieur. On remplit ce petit appareil à moitié de naphthe, puis on introduit dans le tube intérieur le métal, on le fait fondre et on le fait passer à travers le linge à l'aide d'un bouchon qui entre à frottement dans le tube intérieur, et qu'on a fixé à une baguette de verre. Le métal tombe en pluie au fond du tube extérieur. A l'aide d'une baguette de verre, on réunit les petites gouttelettes en globules plus gros. On peut ensuite réunir un certain nombre de ces globules, de manière à en former un cylindre. C'est sous cette dernière forme que le métal est introduit dans le ballon en verre dur où l'oxydation doit s'accomplir. Ce ballon est en communication d'un côté avec une série d'appareils propres à laver, à purifier et à dessécher les gaz, et de l'autre avec un tube à deux boules renfermant de l'acide sulfurique qui sert à indiquer la marche de l'opération et aussi à dessécher l'air qui peut rentrer dans le ballon, par suite d'une absorption trop rapide du gaz oxygène. La première opération consiste à dessécher le ballon en le chauffant et en y faisant passer un courant d'air sec. On le laisse ensuite refroidir, on le pèse, puis on le remplit de gaz azote sec et on le pèse de nouveau. Il s'agit maintenant d'y introduire un poids connu de potassium pur. Pour cela, un des cylindres dont il a été question est rapidement enlevé du tube dans lequel il a été formé, plongé un instant dans du naphthe pur, puis introduit rapidement dans un tube à travers lequel on fait passer par l'autre extrémité un courant d'azote sec ; l'extrémité ouverte est bouchée à l'aide d'un bouchon qui livre passage à un tube effilé. Le tube est ensuite porté à une douce chaleur, et lorsque le métal est sec, on le fait glisser rapidement dans le ballon plein d'azote et on pèse celui-ci de nouveau après l'avoir bouché. On place ensuite le ballon dans un bain d'air, et on le met en communication avec les appareils de dessiccation. On chauffe, et lorsque le métal est fondu, on fait arriver un courant d'air sec.

Les phénomènes que montre le potassium pendant son oxydation sont fort curieux. D'abord, dès que l'air commence à se mêler à l'azote dans le ballon, on voit la pellicule grise qui couvre le métal fondu prendre une couleur bleu foncé ; la surface devient ensuite inégale, et il arrive un moment où une seule étincelle apparaît à un point, et où une fumée blanche d'oxyde s'élève dans le ballon. A ce moment l'absorption d'oxygène commence, et, si l'on fait arriver l'air lentement, elle continue régulièrement sans que la quantité de peroxyde qui s'élève en nuage soit bien sensible. Au moment même où l'étincelle apparaît, la pellicule bleue devient blanche. Mais, immédiatement après,

cette couche disparaît sous le métal fondu dont la surface commence maintenant à bourgeonner et à former de nombreuses excroissances, qui possèdent l'aspect de l'argent mat et vont en s'élevant et se ramifiant. En même temps le potassium grimpe et s'étale sur la surface du verre. Au bout de deux à trois heures le tout devient solide, l'augmentation de volume a cessé, et le miroir que formait le métal fondu contre la surface interne du verre a fait place à une poudre amorphe.

Quand on observe attentivement la marche de cette opération, on est conduit à penser qu'elle s'accomplit en deux phases. Il se forme d'abord un oxyde blanc qui paraît être un bioxyde, puis celui-ci disparaît, et lorsque l'absorption est complète la masse a pris la couleur jaune qui caractérise le peroxyde. Pour achever l'oxydation, on fait arriver un courant d'oxygène. Mais jusqu'au bout il convient de faire marcher l'opération lentement, et ce n'est qu'après un temps assez long qu'on peut la considérer comme terminée. Le produit est une poudre d'un jaune de chrome. Chauffé à 280°, ce corps s'agglutine; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'humidité et dégage de l'oxygène. Avec l'eau il donne une forte effervescence. Il renferme 4 atomes d'oxygène, et sa composition est exprimée par la formule K^2O^4 (1). Par l'action de l'eau le tétr oxyde de potassium se dédouble en oxygène et en bioxyde



La composition de ce corps a été déterminée non-seulement par synthèse, mais encore par l'analyse. On a employé les méthodes suivantes :

1° Dosage du potassium; 2° détermination de l'oxygène qui se dégage par l'action de l'eau et du noir de platine; 3° par l'action de l'eau seule; 4° détermination de l'oxygène restant sous la forme de bioxyde.

Cette dernière détermination a été faite avec une solution titrée et acide de permanganate de potasse, qui est décolorée instantanément par le bioxyde de potassium avec dégagement d'oxygène.

Les phénomènes d'oxydation du sodium ressemblent à certains égards à ceux qui viennent d'être décrits pour le potassium, mais ils sont moins frappants. Le peroxyde de sodium formé est d'un blanc pur. Comme les oxydes de zinc et d'étain, il jaunit lorsqu'on le chauffe, mais par le refroidissement il perd de nouveau cette teinte. Exposé à l'air, il tombe lentement en déliquescence, et au bout de quelque temps il se solidifie de nouveau sous forme de carbonate. Il produit un grand dégagement de chaleur lorsqu'on le mêle avec de l'eau. Il se dissout dans ce liquide. La solution concentrée est rapidement décomposée par l'ébullition

(1) H = 1; O = 16; C = 12; K = 39.

avec dégagement d'oxygène. De là un faible dégagement de gaz lorsque le peroxyde de sodium est projeté dans l'eau et qu'il s'échauffe avec ce liquide.

La composition du peroxyde de sodium est exprimée par la formule Na^2O^2 .

Lorsqu'on évapore à la température ordinaire, sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique, une solution de bioxyde de sodium, on obtient des cristaux tabulaires qui constituent un hydrate de bioxyde de sodium :

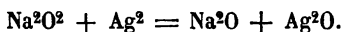


Exposés dans une atmosphère sèche, au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, ces cristaux perdent $6\text{H}^2\text{O}$. Le résidu renferme en conséquence $\text{Na}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

La solution de bioxyde de sodium acquiert une plus grande stabilité quand elle est acidulée. Lorsqu'on la neutralise exactement par des acides et qu'on évapore, on obtient des sels de soude ordinaires.

La solution de bioxyde de potassium ne donne pas de cristaux par l'évaporation.

Fortement chauffé dans une nacelle d'argent et dans un courant de gaz azote, le bioxyde de sodium ne s'est pas décomposé. A la température produite par un bec de gaz, la masse est entrée en fusion, a noirci, mais n'a pas dégagé d'oxygène. Pourtant l'argent a été fortement attaqué, et lorsqu'on a traité la masse par l'eau il s'est séparé de l'oxyde d'argent, lequel a été décomposé immédiatement et avec effervescence par l'excès de bioxyde. Ainsi le bioxyde de sodium a été réduit par l'argent à l'état de protoxyde :

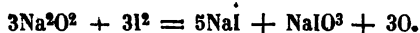


Exposé à une chaleur modérée, le tétrouxyde de potassium prend d'abord une couleur orangé foncé et fond ensuite en un liquide noir. Par le refroidissement, ce liquide se prend en une masse cristalline qui redevient jaune. A une température élevée, le tétrouxyde de potassium fondu se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène. Le résidu devient gris et infusible, et la perte de poids correspond à la perte de 2 atomes d'oxygène. L'opération, effectuée dans une nacelle en argent, a donné lieu à la réaction suivante :



Lorsqu'on chauffe du soufre avec du tétrouxyde de potassium, il se manifeste une violente déflagration. La réaction est plus modérée lorsqu'on fait passer du soufre en vapeur sur le peroxyde, dans une atmo-

sphère d'azote. Il se forme, dans cette expérience, du gaz sulfureux, du sulfate de potasse et du polysulfure. Le bioxyde de sodium éprouve de la part du soufre une décomposition analogue. L'iode dirigé en vapeur sur le bioxyde de sodium s'y combine avec dégagement d'oxygène, et il se forme une masse blanche fusible, homogène en apparence et qui paraît être formée d'un mélange d'iodure et d'iodate :

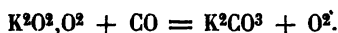


Le bioxyde de sodium absorbe l'oxyde de carbone à l'aide de la chaleur, et il se forme du carbonate de soude selon l'équation



L'acide carbonique décompose à chaud le bioxyde de sodium et le tétroxyde de potassium, avec formation de carbonate et dégagement d'oxygène.

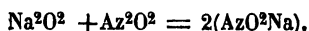
L'oxyde de carbone décompose le tétroxyde de potassium à une température peu supérieure à 100°. Il se forme du carbonate de potasse et il se dégage de l'oxygène dont le volume est peu supérieur à celui de l'oxyde de carbone :



Le protoxyde d'azote attaque le bioxyde de sodium à la température où celui-ci commence à fondre. Il se forme du nitrite de soude et il se dégage de l'azote :



Le protoxyde d'azote est sans action sur le tétroxyde de potassium. Le bioxyde d'azote est entièrement absorbé par le bioxyde de sodium à une température supérieure à 150°. Il se forme un liquide incolore, qui est du nitrite de potasse fondu :



L'action du bioxyde d'azote sur le tétroxyde de potassium n'est pas aussi simple et donne lieu à la formation de l'acide hyponitrique et d'un mélange en proportions variables de nitrate et de nitrite de potasse.

Recherches sur la fabrication du chlore, par M. Th. SCHLESING (1).

L'auteur a été amené par d'autres recherches à concevoir le procédé suivant pour fabriquer le chlore, procédé très-ingénieux dont nous nous bornerons à indiquer le principe.

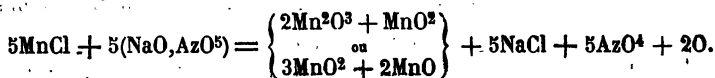
(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 234.

M. Schloësing établit qu'en attaquant le peroxyde de manganèse par un mélange suffisamment étendu d'acides nitrique et chlorhydrique, les produits formés sont du chlore et une dissolution d'azotate de protoxyde de manganèse; on évapore la solution d'azotate et on calcine légèrement. On obtient ainsi de nouveau du peroxyde de manganèse et on régénère l'acide azotique en faisant réagir successivement l'eau et l'air sur les produits nitreux provenant de la décomposition de l'azotate de manganèse.

Nouveaux procédés de fabrication de l'acide azotique,
par M. F. KUELMANN fils (1).

Nous nous bornerons à indiquer le principe nouveau de la réaction.

I. Lorsqu'on décompose l'azotate de soude par le chlorure de manganèse, il se produit de l'oxyde de manganèse assez riche en oxygène pour servir de nouveau à la fabrication du chlore et une grande quantité d'acide azotique ou de gaz nitreux condensables



La réaction a lieu vers 230°.

Les chlorures de calcium, de magnésium et de zinc se comportent comme le chlorure de manganèse.

II. Les sulfates, et notamment le sulfate de manganèse, ceux de zinc, de magnésie et le sulfate de chaux se comportent comme les chlorures correspondants.

III. L'oxyde de manganèse à bas titre facilite la décomposition de l'azotate de soude. Le bioxyde de manganèse détermine cette décomposition moins facilement, ainsi que le protoxyde de manganèse.

Sur un oxychlorure noir de manganèse,
par M. PEAN DE SAINT-GILLES (2).

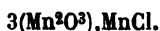
Cet oxychlorure a été obtenu en chauffant au bain d'huile, dans un vase imparfaitement bouché, un mélange de chlorure de manganèse et de nitrate de soude. La température n'a pas dépassé 280°. Vers 220° un dégagement abondant de vapeurs nitreuses s'est manifesté.

Le produit solide de la réaction, dépouillé par lavage de tout chlo-

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 246.

(2) *Comptes rendus*, T. LV, p. 329. Août 1862.

rure soluble, a laissé une poudre noire semblable au peroxyde de manganèse et dont la composition est celle d'un oxychlorure :



Les conditions de cette expérience semblent indiquer la possibilité de faire varier entre certaines limites, non-seulement ce rapport de combinaison, mais le degré d'oxydation du manganèse lui-même. Dans tous les cas, cette expérience prouve que les oxydes supérieurs du manganèse peuvent retenir à l'état insoluble une notable proportion de chlorure de ce métal.

Faits pour servir à l'histoire des dérivés ammoniacaux métallique
par M. H. SCHIFF (1).

Jusqu'à présent on a toujours rapporté à un type simple les molécules des ammoniums métalliques; mais aujourd'hui que l'on connaît en chimie organique des molécules ammoniacales polyatomiques, il est temps d'introduire en chimie minérale l'idée d'ammoniums métalliques rapportés à des types multiples (2).

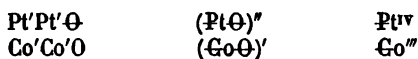
On peut donc rapporter les ammoniacques métalliques soit au type simple AzH^3 , soit au type diatomique Az^2H^6 , soit au type triatomique Az^3H^9 , et l'on peut admettre que les radicaux polyatomiques peuvent former, en chimie minérale comme en chimie organique, des combinaisons monoatomiques ou diatomiques.

Pour les ammoniacques métalliques polyacides on peut présumer l'existence de plusieurs séries de sels, et l'on remarque, dans ce cas aussi, que le nombre des atomes d'hydrogène qui peuvent être remplacés facilement par des radicaux d'acides ne répond pas toujours au type, c'est-à-dire à l'atomicité de la combinaison. On doit supposer enfin que les équivalents monobasiques ou polybasiques des métaux M existent dans les combinaisons ammoniacales comme un tout indivisible, aussi longtemps qu'il ne s'accomplit aucun changement appréciable, tel qu'une oxydation ou une désoxydation. En fait on sait que les ammoniacques métalliques éprouvent de telles modifications, et l'on peut admettre que celles-ci ne s'accomplissent pas tout d'un coup, mais qu'il existe des termes (radicaux) intermédiaires dont la basicité est de

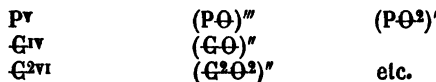
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 1. [Nouv. sér., t. XLVII.] Juillet 1862.

(2) M. Weltzien a déjà énoncé cette idée dans son remarquable ouvrage intitulé *Systematische Zusammensetzung der organischen Verbindungen* (*Bulletin de la Société chimique*, 1862, n° 2, p. 17 et 18). Mais sa conception était moins simple et moins générale que celle de l'auteur.

même intermédiaire. Ainsi les solutions ammoniacales des sels plâti-neux et cobalteux absorbent l'oxygène de l'air pour former des combi-naisons qui sont susceptibles d'une oxydation ultérieure.

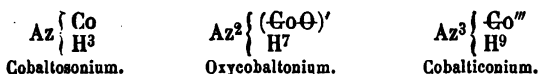


Des relations de ce genre existent assez fréquemment ; ainsi l'on a :

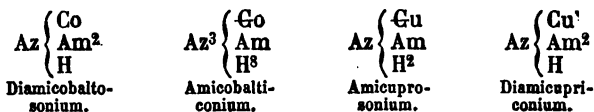


Tels sont les principes que l'auteur applique à la construction des formules des ammoniums métalliques. Quant à leur nomenclature, il adopte, en la développant, celle que Gerhardt a proposée pour les bases platiniques, en les nommant platosamine et platinamine.

Ainsi M. Schiff désigne les ammoniums cobaltiques et oxycobalti-ques par les noms suivants :



Toutes les fois qu'un ou plusieurs équivalents d'ammonium pren-ent la place de l'hydrogène, il indique cette substitution par les syl-labes *ami*. Exemples :



Cela étant posé, on peut envisager et classer les ammoniaques mé-talliques ainsi qu'il suit :

A. — AMIDES MÉTALLIQUES.

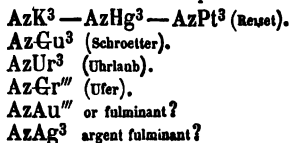
Ammoniaques dans lesquelles de l'hydrogène est remplacé par du métal (M).

1° Amides métalliques monotypiques (monamides).



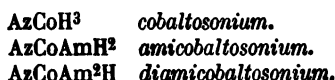
Amidure de potassium.
— de sodium.

Azotures métalliques.



Après avoir indiqué les principes qui ont guidé M. Schiff dans la classification des amines métalliques, il nous reste à donner un court aperçu des faits qu'il a découverts.

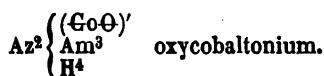
Bases cobaltiques. L'auteur admet dans le protoxyde de cobalt le radical $\text{Co} = 29,5$, dans le peroxyde le radical $\text{Co} = 59$. En conséquence il admet dans les combinaisons des sels cobalteux avec 1, 2 et 3 équivalents d'ammoniaque les molécules suivantes :



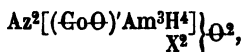
Il admet de plus un *cobalticonium* $\text{Az}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Co} \\ \text{H}^9 \end{array} \right\}^{\text{O}}$ dont les sels ont été récemment examinés par M. Künzel.

On sait que les solutions ammoniacales des sels des divers cobaltosoniums absorbent l'oxygène de l'air et forment des bases correspondant à l'oxyde cobaltique et renfermant pour 1 équivalent d'oxyde 3, 4, 5 et 6 équivalents d'ammoniaque. Ces bases ont été étudiées dans ces dernières années par MM. Fremy, Gibbs et Genth.

L'oxycobaltiaque de M. Fremy peut être envisagée, d'après M. Schiff, comme un terme intermédiaire auquel il attribue la formule

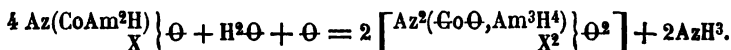


Ce radical est diatomique (ditypique) et diacide, et ses sels possèdent la composition :



X étant un radical d'acide monobasique.

L'auteur n'a pas réussi à combiner avec cette base un troisième équivalent d'acide. Il en explique la formation à l'aide de l'équation suivante :



Sel de diamicobal-
tosonium.

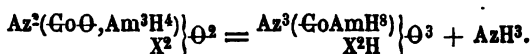
Les solutions aqueuses des sels d'oxycobaltonium se décomposent rapidement en dégageant de l'ammoniaque et en se couvrant de cris-

2 atomes d'hydrogène, joint ensemble 2 molécules d'ammoniaque, comme l'éthylène joint ensemble 2 molécules d'ammoniaque dans l'éthylène-diamine. On rapporte à des types compliqués toutes les bases organiques dans lesquelles on admet l'existence de radicaux polyatomiques.

taux bruns dont la base a été désignée par M. Fremy sous le nom de *fuscocobaltiaque*. L'auteur y admet l'existence d'un ammonium triatomique (tritypique) :

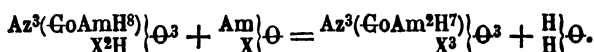


Cet ammonium possède encore la propriété de former des sels biacides; ses sels prennent naissance en vertu de la réaction suivante :

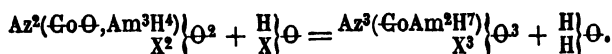


En traitant les sels de fuscocobaltiaque par des acides étendus, M. Fremy a obtenu les sels de lutéocobaltiaque. L'auteur a observé qu'en traitant par l'acide chlorhydrique assez concentré le chlorhydrate de fuscocobaltiaque (chlorure d'amicobalticonium), il se forme à la vérité une petite quantité de sel de lutéocobaltiaque, mais que le produit principal de la réaction est le chlorhydrate de roséocobaltiaque de M. Fremy.

Les sels de roséocobaltiaque sont triacides et renferment le radical triatomique $\text{Az}^3(\text{GoAm}^2\text{H}^7)$ *diamicobalticonium*. Ils prennent naissance, comme M. Fremy l'a fait voir, par l'addition directe d'une molécule d'acide et d'une molécule d'ammoniaque aux sels d'amicobalticonium diacides (fuscosels)

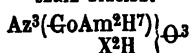


Les sels d'oxycobaltionium eux-mêmes se convertissent, sous l'influence des acides, en sels de diamicobalticonium



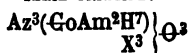
Le diamicobalticonium forme deux séries de sels, savoir : une série diacide dont la base a été désignée par MM. Gibbs et Genth sous le nom de purpuréocobaltiaque, et une série triacide qui comprend les sels de roséocobaltiaque proprement dits.

SÉRIE DIACIDE.



Sels de purpuréocobaltiaque.

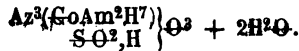
SÉRIE TRIACIDE.



Sels de roséocobaltiaque.

L'auteur a observé que les sels de purpuréocobaltiaque prennent naissance en même temps que les sels de lutéocobaltiaque par l'action de l'ammoniaque seule sur les sels de fuscocobaltiaque (amicobalticonium).

Ainsi, en chauffant dans un tube de verre scellé le sulfate d'amico-balticonium avec de l'alcool ammoniacal assez concentré, il se dépose de grands cristaux jaunes de sel de lutéocobaltiaque mêlés d'une poudre cristalline qui constitue le sulfate de purpurécobaltiaque. Ce sulfate, qu'il est facile de séparer mécaniquement, renferme :



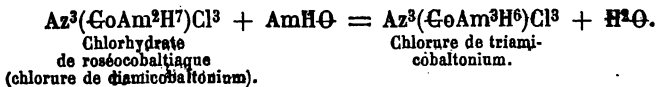
Il n'était pas connu jusqu'à présent, et sa découverte a fourni le moyen de préparer le vrai chlorhydrate de purpurécobaltiaque, qui est une sorte de dichlorhydrine.



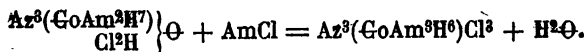
Pour obtenir ce sel, l'auteur a fait digérer à une température inférieure à 10° le sulfate dont il s'agit finement pulvérisé et délayé dans une liqueur faiblement ammoniacale, avec une quantité exactement équivalente de chlorure de barium. Le sulfate de baryte formé était mélangé de petites paillettes pourpres qu'on a pu séparer par lévigation, et qui constituent le chlorhydrate de purpurécobaltiaque combiné à 1 molécule d'eau de cristallisation.

En ce qui concerne la couleur et la solubilité, ce sel ressemble aux autres sels de purpurécobaltiaque. L'acide chlorhydrique le convertit en chlorhydrate de rosécobaltiaque anhydre. Et en général les sels de purpurécobaltiaque, lorsqu'on les traite par un excès d'acide, se convertissent en sels de rosécobaltiaque, circonstance qui indique bien l'identité du radical basique diamicrobalticonium que ces deux séries de sels renferment.

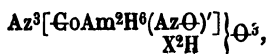
En absorbant de l'ammoniaque, les sels de purpurécobaltiaque et de rosécobaltiaque se convertissent en une nouvelle série, les sels de lutéocobaltiaque, que l'auteur désigne sous le nom de sels de triamicobaltionium.



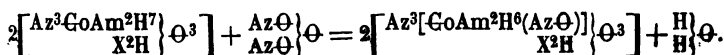
En faisant bouillir le chlorhydrate de purpurécobaltiaque avec une solution de sel ammoniac, l'auteur a obtenu de même le chlorure de triamicobaltionium :



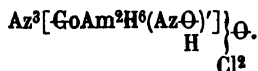
Les sels de xanthocobaltiaque de MM. Gibbs et Genth prennent naissance lorsqu'on traite les sels de purpurécobaltiaque par l'acide azoteux ou par l'acide hypoazotique. Lorsqu'on traite ces sels de xanthocobaltiaque par des acides énergiques, ils se décomposent facilement en sels de purpurécobaltiaque et en bioxyde d'azote. L'auteur attribue à ces sels la formule



et représente leur formation par l'équation suivante :



Il désigne la base contenue dans ces sels sous le nom d'*azodiamicobalticonium* et fait remarquer que MM. Gibbs et Genth ont décrit un chlorure de cette base

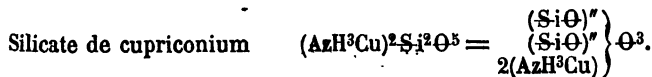


COMBINAISONS CUPRO-AMMONIACALES.

Elles forment deux séries distinctes : l'une correspond aux sels cuivreux, l'autre aux sels cuivriques. Dans les composés de la première série le cuivre entre avec l'équivalent $\text{Cu} = 64$. Dans les composés de la seconde série il entre avec l'équivalent $\text{Cu} = 32$.

SÉRIE CUIVRIQUE.	SÉRIE CUIVREUX.
$\text{Az} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \text{ cupriconium}$	$\text{Az} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \text{ cuprosonium}$
$\text{Az} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \text{Am} \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{ amicupriconium}$	$\text{Az} \left\{ \begin{array}{c} \text{Cu} \\ \text{Am} \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{ amicuprosonium.}$

L'auteur décrit dans son mémoire un certain nombre de combinaisons du cupriconium, de l'amicupriconium et de l'éthylcupriconium. Nous avons déjà donné (1) la nomenclature et la composition de quelques-uns des sels qu'il a analysés, et nous renvoyons le lecteur, pour les détails, au mémoire original. Nous en transcrivons ici le tableau complet, en indiquant en même temps l'expression typique que l'auteur leur a donnée :



(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 8. Janvier 1862.

Tungstate de cupric. $W^2(AzH^3Cu)\Theta^4 + H^2\Theta$

Antimoniate — $Sb^2(AzH^3Cu)^4\Theta^7 + 4H^2\Theta = \left. \begin{matrix} (Sb\Theta)''' \\ (Sb\Theta)''' \\ 4(AzH^3Cu) \end{matrix} \right\} \Theta^5 + 4H^2\Theta$

Pyrophosph. — $P^2(AzH^3Cu)^4\Theta^7 + H^2\Theta = \left. \begin{matrix} (P\Theta)''' \\ (P\Theta)''' \\ 4(AzH^3Cu) \end{matrix} \right\} \Theta^5 + H^2\Theta.$

Phosphate — $PCu(AzH^3Cu)^2\Theta^4 = 2(AzH^3Cu) \left. \begin{matrix} (P\Theta)''' \\ (P\Theta)''' \\ ;Cu \end{matrix} \right\} \Theta^3.$

Arséniate — $As(AzH^3Cu)^2H\Theta^4 + H^2\Theta = \left. \begin{matrix} (As\Theta)''' \\ H \\ 2(AzH^3Cu) \end{matrix} \right\} \Theta^3 + H^2\Theta.$

Stéarate — $C^{18}H^{35}(AzH^3Cu)\Theta^2.$

Acétate (prismes rhomboïdaux obliques) $C^2H^3(AzH^3Cu)\Theta^2 + H^2\Theta.$

Succinate d'amicupriconium $C^4H^4(AzCuAmH^2)^2\Theta^4.$

Anisate — $C^8H^7(AzCuAmH^2)\Theta^3 + H^2\Theta.$

Tartrate — $C^4H^4(AzCuAmH^2)^2\Theta^6.$

Tartrate d'éthylcupriconium $C^4H^4 \left\{ \begin{matrix} AzH^3Cu \\ AzH^2ECu \end{matrix} \right\} \Theta^6.$

En terminant, l'auteur donne les formules de quelques combinaisons mercuroammoniacales.

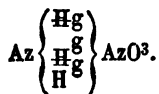
Il envisage la combinaison noire qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure mercureux comme du chlorure de dimercurosonium



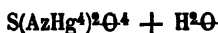
et le composé mercurique correspondant (précipité blanc infusible) comme du



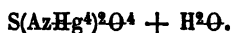
Le mercure soluble de Hahnemann est du nitrate de trimercurosonium



Au turbith ammoniacal



correspond la combinaison mercureuse de M. Kane



Action du chlorure de soufre sur quelques sulfures métalliques,
par M. Ern. BAUDRIMONT (1).

1° Le protochlorure de phosphore attaque au rouge les sulfures métalliques. L'action a lieu avec incandescence pour ceux des métaux de la première section en donnant du sulfide phosphoreux PS^3 et des chlorures métalliques. Avec les sulfures d'antimoine, de plomb, de mercure, etc., il se forme d'abord des sulfophosphures, puis on arrive comme dans le premier cas à obtenir PS^3 .

2° Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide sulfhydrique comme sur l'eau en donnant d'abord du chlorosulfure de phosphore, puis du sulfide phosphorique PS^5 .

3° Le perchlorure de phosphore se comporte de la même manière avec les sulfures alcalins et terreux en donnant d'abord PCl^3S^2 puis PS^5 .

4° Avec les sulfures d'antimoine, d'étain, de plomb, de mercure, etc., le résultat définitif est le même; mais il se forme comme produits intermédiaires des sulfophosphures correspondant non pas à PS^5 , mais à PS^3 .

5° L'action du perchlorure de phosphore sur le sulfure d'antimoine est la base de la préparation facile du chlorosulfure de phosphore.

6° Le chlorosulfure de phosphore attaque les sulfures métalliques comme le fait le perchlorure.

7° Le sulfophosphure de mercure obtenu par la réaction du cinabre sur PCl^3 ou PCl^5 a pour formule $\text{PS}^3, 3\text{HgS}$.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur les spectres des métaux alcalins, par MM. WOLF et DIACON (2).

Les auteurs ont annoncé antérieurement (3) que la lumière émise par le sodium à une haute température n'est pas monochromatique. Ils

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 277.

(2) *Comptes rendus*, T. LV, p. 334.

(3) *Revue des Sociétés savantes*, 4 juillet 1862.

ont un peu modifié leur méthode expérimentale d'après les conseils de M. Foucault. Cette méthode est la suivante :

On fait passer un courant d'hydrogène dans un tube en fer légèrement recourbé et contenant dans sa partie inférieure un corps volatil. On enflamme l'hydrogène et l'on obtient une flamme colorée qui devient éblouissante si l'on active la combustion avec de l'oxygène. Beaucoup de chlorures métalliques, mais surtout les métaux alcalins et leurs composés volatils, donnent dans ces conditions des spectres d'une netteté parfaite.

Avec le sodium métallique on obtient six raies définies dont voici les positions :

δ	α	β	ϵ	γ	δ
105,7	100	95	80	74	60,7

L'ordre des lettres est celui de l'intensité des raies. Toutes se détachent très-nettes sur un fond légèrement coloré qui s'étend de 110 à 35. Ce fond d'ailleurs n'est pas continu ; il présente deux variations brusques d'intensité, l'une à 90, l'autre à 95.

Les raies du potassium signalées pour la plupart par MM. Grandeau et Debray occupent les positions suivantes :

α	γ	δ		
125,5	117,5	98,5 — 97,8 — 97,5		
ϵ		ϵ		ϵ
87 — 86,5 — 86		79,5 — 79 — 78,5		74 — 73,3 — 72,5
ζ	ζ	ζ	η	β
69	66,7	65	59,7	21,5

Les auteurs n'ayant pas eu de lithium métallique à leur disposition, ont employé le chlorure de lithium placé dans une lame de platine enroulée en forme de tube, dans lequel ils ont chauffé le chlorure. Ils ont obtenu quatre lignes caractéristiques très-brillantes.

α	β	δ	γ
114,3	104,3	73,2	57,2

La ligne bleue γ , déjà signalée, coïncide presque exactement avec la plus faible des deux lignes bleues du césium.

La méthode de volatilisation dans un courant d'hydrogène s'applique avec succès au chlorure de calcium, aux chlorures de cuivre, de zinc, etc. Pour les chlorures de barium et de strontium, trop peu volatils, elle ne donne pas de résultats supérieurs à ceux de la méthode ordinaire.

Emploi des sulfites pour dissoudre l'iode, par M. G. HESSE (1).

Lorsqu'on veut essayer l'iode du commerce à l'aide d'une solution d'azotate d'argent, on se sert d'ordinaire comme dissolvant d'acide sulfureux; mais, à cause du peu de concentration de la solution de cet acide, la dissolution de l'iode se fait très-lentement. On la rend beaucoup plus rapide en substituant un sulfite alcalin à l'acide sulfureux. L'auteur emploie une solution d'ammoniaque à 4 % saturée d'acide sulfureux. La précipitation de l'iode se fait de la manière ordinaire. Souvent l'iodure d'argent précipité renferme une petite quantité de sulfate d'argent qu'il faut enlever par l'ébullition avec de l'eau acidulée d'acide azotique.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le toluène trichloré, par M. A. NAQUET (2).

Le toluène monochloré et le toluène bichloré ayant été obtenus par l'action du chlore sur le toluène, l'auteur s'est proposé de rechercher les produits qui proviennent d'une substitution plus avancée.

Ces produits se décomposant à la distillation sous la pression ordinaire, ont été distillés dans le vide.

Après un nombre considérable de rectifications, on a obtenu une faible quantité d'un liquide qui offre la composition du toluène trichloré



L'analyse présente une légère perte sur le chlore et le carbone, qui est due à l'affinité de ce corps pour l'eau.

C'est un liquide limpide d'une odeur piquante et aromatique, irritant fortement la peau. Il bout vers 240° à la pression ordinaire en se décomposant partiellement. Dans le vide, sous une pression de 0^m,010, il passe entre 135 et 144°. Son poids spécifique est de 1,44.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 225. [Nouv. sér., t. XLVI.] Mai 1862.

(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 407.

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

Sur l'anthracène ou paranaphtaline et ses dérivés,
par M. Th. ANDERSON (1).

On ne connaît pas moins de cinq carbures polymères de la naphthaline : ce sont la paranaphtaline ou anthracène, la métanaphtaline ou rétistérene, le pyrène et deux autres substances non dénommées encore, et qui accompagnent la benzine dans les produits de la distillation sèche du benzoate de chaux avec un excès d'hydrate de cette base.

A l'exception de la naphthaline, tous ces corps n'ont été obtenus qu'en très-petite quantité ; on peut dire de presque tous que leur composition centésimale est seule bien connue. La paranaphtaline ou anthracène, découverte par MM. Dumas et Laurent (2), a cependant été soumise à quelques expériences ; ainsi sa densité de vapeur a été déterminée et conduit à la formule $C^{30}H^{12}$. Laurent a décrit sous le nom de *paranaphtalèse* un produit de l'action de l'acide azotique sur l'anthracène ; il lui a attribué la formule $C^{30}H^{80}O^4$. Le même auteur a décrit cinq combinaisons nitrées auxquelles il a attribué des formules problématiques.

La paranaphtalèse a été appelée plus tard *anthracénuse* par Laurent, qui lui a alors attribué la formule $C^{30}H^{70}O^5$; ce ne serait plus dès lors un produit direct de l'action de l'acide azotique sur la paranaphtaline, mais bien un produit de dédoublement d'un autre corps nitré. Laurent a encore décrit des produits chlorés obtenus par substitution.

L'anthracène brut, qui existe dans les dernières portions de la distillation du goudron de houille, constitue une masse solide jaunâtre de la consistance de l'huile de palme. Il est imprégné d'une huile bouillant à une température élevée ; on l'a purifié à l'aide de traitements répétés par un mélange d'alcool et d'esprit de bois. Des cristallisations répétées fournissent une matière incolore. On arrive plus vite à un bon résultat en soumettant l'anthracène brut à la distillation sèche, et en réunissant les parties qui passent pendant la seconde phase de la distillation ; les premières contiennent beaucoup d'huile et de naphthaline ; on achève de purifier en employant la benzine comme dissolvant.

L'anthracène pur est blanc, sans odeur, sans saveur ; il fond à 213° , et se fige en une masse cristalline feuilletée. A une température plus

(1) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, t. xxii, part. 3, p. 681, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxii, p. 294. [Nouv. sér., t. xlvi.] Juin 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e sér., t. l, p. 187.

élevée, il distille sans altération; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther, la benzine et les huiles essentielles. Les alcalis sont sans action sur ce corps; l'acide sulfurique le dissout avec coloration verte; il se forme un acide sulfanthracénique; l'acide azotique, même étendu, l'attaque vivement; le chlore fournit des produits de substitution.

La combustion de l'anthracène est difficile; l'auteur a ajouté du chlorate de potasse à l'oxyde de cuivre. Les analyses s'accordent avec la formule $C^{28}H^{10}$. Cette même formule a été donnée par M. Fritzsche (1) à une substance extraite de la houille, et dont les propriétés concordent avec celles de l'anthracène. Les deux combinaisons picriques sont aussi les mêmes, et présentent la même composition.

Oxanthracène. Sa formule est $C^{28}H^8O^4$; c'est de l'anthracène qui a perdu 2 équivalents d'hydrogène et gagné 4 équivalents d'oxygène. On l'obtient par l'action prolongée de l'acide azotique d'une densité de 1,2 et bouillant. On lave la masse obtenue à l'eau, et on la fait cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine. On obtient ainsi des cristaux soyeux, aiguillés, d'un jaune rougeâtre, sans odeur et sans saveur, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans la benzine, solubles dans l'acide azotique d'une densité de 1,4 et bouillant, et se déposant inaltérés par le refroidissement. L'oxanthracène peut être sublimé sans altération; le produit condensé constitue de longues aiguilles.

Binitroxanthracène. S'obtient par l'action prolongée de l'acide azotique fumant et bouillant; pour purifier ce corps on lave à l'eau le produit d'aspect résineux qui s'est formé, et qui est un mélange d'oxanthracène et du nouveau corps. En chauffant avec une petite quantité d'alcool, on obtient par évaporation une poudre rouge, peu cristalline. Sa composition est représentée par la formule



Acide anthracénique. On l'obtient en évaporant au bain-marie les eaux-mères azotiques et les eaux de lavage de la préparation de la matière précédente. C'est une substance jaune et cristalline, assez soluble dans l'eau, formant avec la potasse et la soude des sels cristallisables. L'auteur fera connaître plus tard sa composition.

Hexabromanthracène $C^{28}H^{10}Br^6$. On l'obtient à froid par l'action directe du brome sur l'anthracène. Le produit est purifié par cristallisation dans la benzine; il est blanc et cristallisé en tables rhomboïdales peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 249.

Traités par une solution alcoolique [de potasse, ces cristaux se changent en une matière jaune, surtout à chaud. La matière jaune cristallise lorsqu'on la dissout dans la benzine, et fournit de longues aiguilles jaunes soyeuses qui correspondent à la formule $C^{28}H^8Br^4$. Peut-être faut-il écrire $C^{28}H^8Br^2, Br^2$.

Bichlorure d'anthracène. L'action non ménagée du chlore sur l'anthracène donne des produits compliqués. Lorsque le courant de chlore passe avec lenteur, il ne se dégage presque pas d'acide chlorhydrique, et il se forme presque uniquement du bichlorure d'anthracène



Ce corps est peu soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool. Sa dissolution dans la benzine donne des cristaux groupés en étoiles ou de longues aiguilles.

Chloranthracène $C^{28}H^9Cl$. On l'obtient en dirigeant un courant de chlore rapide, mais peu prolongé, sur l'anthracène; on peut encore l'obtenir par la réaction d'une dissolution alcoolique de potasse sur le bichlorure d'anthracène.

Le chloranthracène est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; on l'obtient au moyen de ces dissolvants sous forme de petites écailles cristallines. L'action plus avancée du chlore sur l'anthracène n'a pas été suffisamment éclaircie.

M. Anderson rapproche l'anthracène du stilbène de Laurent. On a en effet :

Anthracène	$C^{28}H^{10}$	Stilbène	$C^{28}H^{12}$
Oxanthracène	$C^{28}H^9O^4$	Benzile	$C^{28}H^{10}O^4$

L'auteur se propose de compléter l'étude de l'anthracène et de ses dérivés.

Sur les produits d'oxydation du sulfure d'éthylène,

par M. J. F. CRAFTS (1).

L'oxyde C^2H^4S-O , que l'auteur a obtenu en faisant réagir le bromure de sulfure d'éthylène $C^2H^4SBr^2$ sur l'eau, se prépare plus aisément par l'oxydation directe du sulfure d'éthylène au moyen de l'acide nitrique; il ne se forme aucun autre produit si la température ne dépasse pas 100°.

En opérant sous pression à une température plus élevée, il se forme un autre oxyde à 2 atomes d'oxygène.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 332.

Pour obtenir le premier il suffit d'ajouter le sulfure d'éthylène par petites portions à l'acide nitrique fumant, d'évaporer l'acide, de laver les cristaux qui se déposent avec de l'eau, puis avec de l'alcool.

L'autre oxyde $C^2H^4SO^2$ s'obtient en chauffant le premier à 150° avec de l'acide nitrique fumant pendant une demi-heure dans des tubes scellés. Il se dépose dans les tubes sous forme d'agréations cristallines. On ouvre les tubes et on verse le liquide dans l'eau, qui précipite une nouvelle portion de cristaux.

On se sert pour les séparer de l'insolubilité du deuxième de ces oxydes dans l'eau; s'il retient encore un peu du premier, on l'en débarrasse en le dissolvant dans l'acide nitrique monohydraté, précipitant par l'eau, puis lavant avec ce liquide.

On n'obtient pas de composé plus oxygéné en chauffant à une température plus élevée le sulfure d'éthylène avec de l'acide nitrique. Vers 200° les cristaux se décomposent en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique, mais cette oxydation ne s'opère que très-lentement.

Le protoxyde C^2H^4SO est un corps soluble dans l'eau, qui l'abandonne cristallisé en rhomboèdres aigus d'un angle de 73° environ. Il ne se combine pas aux acides. L'ammoniaque ne l'attaque pas; mais une dissolution de potasse le décompose et fournit du sulfure d'éthylène et des matières résineuses brunes.

Le bioxyde $C^2H^4SO^2$ est insoluble dans l'eau, même bouillante. Il se dissout dans l'acide nitrique monohydraté, et il se sépare de cette solution en petits cristaux prismatiques à pointements obtus. Il se dissout dans une solution de potasse sans noircir et semble donner naissance à un acide faible.

Action du chlorure de chaux sur l'alcool amylique,

par M. F. GERHARD (1).

L'auteur a constaté que parmi les produits de la distillation de l'alcool amylique avec le chlorure de chaux et l'eau, il existe indépendamment du chloroforme d'autres produits. Après avoir traité à plusieurs reprises le produit brut distillé par une dissolution alcoolique de potasse, on peut extraire un liquide d'une densité de 0,88, bouillant à 70° , et possédant une odeur analogue à celle du chloroforme. L'analyse conduit à la formule C^8H^9Cl , qui est celle du chlorure de butyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxii, p. 363. [Nouv. sér., t. xlvi. Juin 1862.]

Le résidu de la distillation, évaporé à sec et décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit un liquide huileux qui, purifié par l'oxyde de plomb et la distillation fractionnée, présente les caractères de l'acide butyrique.

L'auteur attribue la propriété du chloroforme du commerce de se colorer souvent en brun au contact de l'acide sulfurique, à l'emploi, dans la préparation de ce chloroforme, d'un alcool contenant un peu d'alcool amylique.

Sur un isomère de l'alcool amylique, par M. Ad. WURTZ (1).

L'auteur ayant eu l'occasion de combiner l'acide iodhydrique avec l'amylène, a pu comparer l'iodhydrate ainsi formé avec l'iodure d'amyle préparé avec l'alcool amylique, et il a été conduit par les faits suivants à envisager ces deux compositions non pas comme identiques, mais comme isomériques :

L'iodure d'amyle bout à 146°. Il ne réagit pas immédiatement à la température ordinaire sur l'oxyde d'argent en présence de l'eau ; mais si l'on chauffe en vase clos au bain-marie, on obtient de l'iodure d'argent et de l'alcool amylique renfermant une petite quantité d'éther amylique.

L'iodhydrate d'amylène bout vers 130°. Il est moins stable que l'iodure d'amyle, car il se colore pendant la distillation.

L'oxyde d'argent humide le décompose même à la température de 0° avec dégagement de chaleur et formation d'iodure d'argent. Il en résulte une certaine quantité d'amylène, mais le produit principal est un hydrate organique isomère de l'amylalcool.

En effet, si l'on distille le liquide obtenu dans cette réaction, on obtient de l'eau et un liquide insoluble plus léger qui, séparé de l'eau, commence à bouillir de 40° à 50° en donnant de l'amylène ; mais la plus grande partie du liquide passe de 90° à 110°. Au-dessus de ce point le thermomètre monte rapidement et on ne recueille que quelques gouttes entre 130° et 150°.

On a fractionné le produit principal, et après s'être assuré qu'ils ne contenaient pas d'iode, on a analysé les liquides distillés de 100° à 108°, de 105° à 108° et à 110°.

Le premier contient encore un peu d'amylène ; le dernier renferme une petite quantité d'une substance plus carburée ; mais le pro-

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 370.

duit intermédiaire (105°-108°) présente exactement la composition de l'amylalcool. La substance qui passe entre 130° et 150° renferme :

$$C = 74,5. H = 14,2.$$

Le liquide bouillant de 105° à 108° possède une odeur étherée pénétrante, différente de celle de l'alcool amylique. Sa densité à 0° est 0,829.

1^{er},5 de ce liquide a été mêlé avec précaution, et en ayant soin de refroidir avec 1 fois et demie à 2 fois son volume d'acide sulfurique concentré. Le mélange bien agité n'était pas transparent ; au bout de quelque temps il s'en est séparé une couche d'un liquide limpide égale à la moitié du volume primitif.

Ce corps est un hydrogène carboné (diamylène et triamylène). Le liquide sulfurique restant, étendu d'eau, saturé par le carbonate de baryte, ne donne pas de sulfamylate de baryte, tandis qu'on en obtient une belle cristallisation avec 1^{er},5 d'alcool amylique pur.

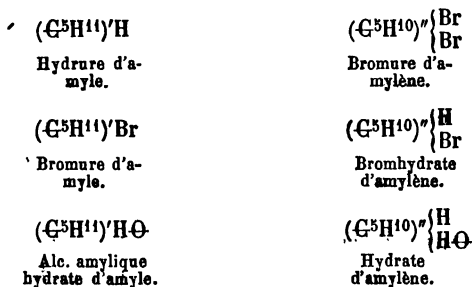
II. L'iodure d'amyle ne réagit pas à la température ordinaire sur l'acétate d'argent délayé dans l'éther. A la température de 100°, en vase clos, il fournit de l'acétate d'amyle qu'on sépare par distillation et dont l'odeur de poire est caractéristique.

L'iodhydrate d'amylène réagit sur l'acétate d'argent délayé dans l'éther et refroidi à 0°. Le tout étant soumis à la distillation donne de l'éther avec de l'amylène, puis de l'acide acétique ; enfin le thermomètre monte jusque vers 130°. Le liquide qui avait distillé au-dessus de 100°, lavé avec du carbonate de soude, a été décanté et rectifié. De 120 à 130° il donne une quantité peu considérable d'un liquide qui possède la composition de l'acétate d'amyle sans être identique avec ce corps, car son odeur est différente.

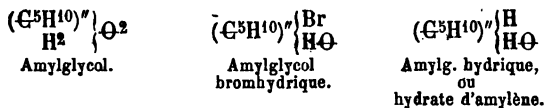
III. L'acide bromhydrique se combine avec l'amylène et le produit de la combinaison, le bromhydrate d'amylène, est isomérique avec le bromure d'amyle et non identique avec ce corps, comme l'admet M. Berthelot. Il bout à 110°. Il fournit avec l'oxyde d'argent humide, outre un peu d'amylène, un hydrate qui paraît identique avec celui qu'on obtient avec l'iodhydrate.

IV. Il y a donc entre tous ces corps isomérisation et non identité. On peut supposer que dans le bromhydrate, l'iodhydrate et dans l'hydrate qui lui correspond, et qu'on pourrait nommer *hydrate d'amylène*, l'amylène conserve son caractère de radical diatomique. On admet qu'il en est ainsi dans le bromure d'amylène, et les expériences sur le bromhydrate d'amylène montrent que sa constitution est analogue à celle du bro-

mure. Ces relations d'isomérisie sont de celles qu'on peut essayer d'interpréter à l'aide de formules rationnelles :



La seconde série paraît offrir des relations évidentes avec l'amyglycol



Ces expériences font pressentir l'existence d'une série d'hydrates isomériques avec les alcools ordinaires. Les deux séries se confondent vraisemblablement en une seule dans les termes inférieurs. En effet l'action de l'acide iodhydrique sur le propylène donne un iodure bouillant à 92° comme l'iodure de propyle, dont il semble avoir les propriétés; mais ces séries restent séparées dans les terme supérieurs, et les carbures voisins de l'amyène, tels que le caproylène, l'œnanthylène, le caprylène fourniront probablement des hydrates homologues avec l'hydrate d'amyène.

Sur l'acide carbohydroquinonique, par M. O. HESSE (1).

L'acide carbohydroquinonique $C^{14}H^{10}O^8$, produit de l'action du brome sur l'acide quinique, et l'acide protocatéchique (oxysalicylique), produit du dédoublement de l'acide pipérique, offrent tant de ressemblance, que souvent on les a considéré comme identiques. Récemment encore, après avoir montré que l'acide carbohydroquinonique fournit de la pyrocatechine comme l'acide protocatéchique, M. Lautemann (2) a émis cette opinion.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 221. [Nouv. sér., t. XLVI.] Mai 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 315. Voir aussi STRECKER, *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 457.

D'après M. Hesse, ces deux acides sont seulement isomériques. En expérimentant sur une petite quantité d'acide carbohydroquinonique qui lui restait, il a reconnu que ce corps réduit l'azotate d'argent à l'abri de la lumière au bout de quelques heures, et qu'il donne un précipité de protoxyde de cuivre lorsqu'on le fait bouillir avec la liqueur de Fehling. L'acide protocatéchique n'agit pas de la même manière sur ces réactifs.

Ce qui vient à l'appui de cette manière de voir c'est que la pipérine, traitée par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, ne fournit pas de quinone, comme le fait dans les mêmes circonstances l'acide quinique.

Sur les urées sulfurées, par M. JEANJEAN (1).

En soumettant le sulfocyanate d'éthyle à l'action de l'ammoniaque on obtient des réactions différentes, selon qu'on emploie cet alcali en quantités plus ou moins grandes, et selon qu'il est sec ou que l'eau intervient.

1° Avec l'ammoniaque ordinaire en excès, il se forme à froid une quantité considérable de produits noirs incristallisables.

2° Si l'ammoniaque est très-étendue d'eau et toujours en excès, et qu'on opère à chaud, il se forme une solution d'urée et de cyanhydrate d'ammoniaque et du bisulfure d'éthyle se précipite.



Les eaux-mères où l'urée s'est déposée contiennent du formiate d'ammoniaque, produit de l'altération du cyanhydrate.

3° L'action de l'ammoniaque sèche sur le sulfocyanate d'éthyle donne une petite quantité d'un corps solide dont la composition $C^6H^8Az^2S^2$ est celle de l'éthylurée sulfurée.

L'éthylamine attaque le sulfocyanate d'éthyle. Le sulfocyanate de méthyle se comporte avec l'ammoniaque comme le sulfocyanate d'éthyle et donne des produits correspondants.

Sur la formule de la mannite, par M. BERTHELOT.

Dans un mémoire sur la constitution de la mannite inséré par extrait dans ce volume (2), MM. Wanklyn et Erlenmeyer ont attribué à

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 330. Août 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 361 (1862).

M. Berthelot l'admission de la formule $C^6H^7O^6$ pour la mannite. Déjà à l'époque de la publication de son *Traité de chimie organique fondé sur la synthèse*, M. Berthelot avait considéré comme plus vraisemblable la formule doublée $C^{12}H^{14}O^{12}$ (voir ce même *Traité*, t. I, p. 434, et t. II, p. 181). Les travaux de M. Berthelot l'ont conduit à considérer la mannite comme un alcool hexatomique de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$. Ces vues ont été développées dans les leçons publiques professées à la Société chimique par M. Berthelot dans le courant de 1862. F^x L.

Sur la nature du caramel, par M. GÉLIS (1).

L'auteur, après avoir rétabli une erreur de chiffres accidentelle dans le *Mémoire de M. Graham sur la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse* (2), qui amenait à cette conclusion qu'un fait signalé par ce dernier était en désaccord avec une observation de M. Gélis, tandis que les résultats de ces deux chimistes sont parfaitement d'accord, signale les deux résultats suivants :

I. On obtient la caramélane incolore en opérant sur du glucose de féculé et en décolorant à l'aide du charbon animal brut. La caramélane ne peut plus reformer le sucre.

II. Si dans la préparation du caramel le sucre a été chauffé à une température trop basse, ou si l'application de la chaleur a été de peu de durée, la partie du caramel soluble dans l'alcool contient en même temps que la caramélane de fortes proportions de glucosane. Cette dernière substance, qui est pareillement incolore, diffère de la précédente en ce que sous l'influence de l'eau et des acides étendus elle régénère le sucre.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXV, p. 496.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 102.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Direction particulière des effets de l'amnité, par M. E. MILLON (1).

Lorsqu'on fait agir le chlore sur le tartrate double de cuivre et de potasse en dissolution, le bioxyde de cuivre qu'il contient se réduit bientôt et donne naissance à une combinaison nouvelle contenant du protoxyde de cuivre. Il se forme même plus tard du protoxyde libre.

La meilleure marche à suivre consiste à verser la liqueur de Frommherz dans un vase à précipité et à ajouter ensuite le cinquième environ de son volume d'une solution concentrée de chlorure de soude. Dès qu'il se produit un corps jaune on agite et on filtre. La liqueur bleue qui passe est précipitée de nouveau par le chlorure, et le dépôt jaune réuni au précédent. On recommence tant que le corps jaune se précipite.

Si l'on s'écarte des précautions mentionnées, le corps jaune cesse d'être pur ou ne se produit même plus. On retrouve alors les phénomènes que doit présenter l'action des chlorures d'oxyde sur les sels de cuivre et sur les matières organiques. Ainsi, en forçant la dose du chlorure, on obtient de l'oxalate de bioxyde de cuivre, et en l'augmentant encore il se dégage de l'oxygène et il se dépose du bioxyde de cuivre noir.

Le corps jaune correspond exactement à un équivalent de formiate de protoxyde de cuivre uni à un équivalent de carbonate de soude. Le protoxyde de cuivre se produit lui-même à la suite du corps jaune par le repos du mélange des deux liqueurs. Ce genre d'action n'est pas particulier à l'acide tartrique. On le retrouve pour les acides citrique et benzoïque ; on peut même, au lieu de ces divers acides, employer la glycérine. Il faut habituellement plus de temps qu'avec l'acide tartrique. Quelquefois il faut chauffer jusqu'à l'ébullition, et le protoxyde de cuivre s'obtient plus souvent que le corps jaune.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 513.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la nature de l'azote et la théorie de la nitrification,

par M. T. STERRY HUNT (1).

L'auteur a émis, en 1848, l'idée que l'azote libre était le nitryle de l'acide azoteux, c'est-à-dire $AzHO^4, AzH^3 - H^4O^4 = AzAz$, correspondant au nitryle azotique $AzAzO^2$, et au nitryle phosphorique $AzPO^2$. On pouvait donc admettre que l'azote, comme ces deux corps, dans des conditions favorables, fixerait H^4O^4 pour former de l'acide azoteux et de l'ammoniaque, ce qui expliquerait la production si souvent signalée de l'ammoniaque dans l'air, et la formation d'un azotate sans le concours de l'ammoniaque aux dépens de l'air et de l'eau.

Partant des observations de Forchammer et de Gmelin, l'auteur a fait passer un courant d'air à travers une dissolution de permanganate de potasse acidulée par l'acide sulfurique. Cet air a pris l'odeur et les réactions de l'ozone qui ont disparu en dirigeant le gaz à travers une dissolution de potasse; celle-ci semblait alors contenir un azotite. Cette réaction, qui paraît indiquer la formation de l'acide azoteux par l'action de l'oxygène naissant sur l'azote atmosphérique en présence de l'eau, donne, suivant M. Hunt, la clef d'une nouvelle théorie de la nitrification.

La formation de l'azotite d'ammoniaque par la combinaison du nitryle $AzAz$ avec $4HO$, est nécessairement limitée à des quantités très-minimes par le peu de stabilité de ce sel, qui se décompose facilement en azote et en eau. Pour la production d'une portion notable d'azotite par cette réaction, il faut donc le concours de quelque autre substance, soit l'oxygène actif, soit une base fixe qui décomposerait le sel ammoniacal.

Les expériences récentes de M. Schönbein fournissent une nouvelle preuve de la formation directe d'un azotite aux dépens de l'azote atmosphérique.

D'autre part, M. Schoeffer, de Washington, a constaté que l'eau de pluie exempte de toute trace d'azotite en renfermait une quantité notable quand elle avait été exposée à l'air pendant quelques jours durant les chaleurs de l'été.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 460.

Sur les combinaisons du perchlorure de phosphore avec d'autres chlorures, par M. Ern. BAUDRIMONT (1).

Toutes ces combinaisons s'obtiennent soit en attaquant divers corps simples par PCl_5 , soit en combinant directement ce dernier avec les chlorures indiqués. Les composés étant moins volatils que PCl_5 , on les débarrasse de l'excès de ce dernier en soumettant le mélange dans un bain d'huile à une température de 160° à 180° pendant 16 à 20 heures. On purifie ensuite le chlorure double restant par plusieurs sublimations successives à l'aide d'une température plus élevée.

Tous ces composés sont solides, volatils; quelquefois décomposables par la chaleur. Ils fument à l'air et sont décomposés par l'eau.

Chlorophosphate chlorosélénique $\text{PCl}_5, \text{SeCl}_2$. Corps d'un beau jaune orangé à froid et d'un rouge cramoisi magnifique à chaud, volatil vers 220° .

Chlorophosphate chloriodique PCl_5, ICl . Corps cristallisable en aiguilles orangées; il attaque la peau. Sa densité de vapeur est égale à 4,993. Le produit de sa décomposition par l'eau contient du protochlorure d'iode.

Chlorophosphate chloroaluminique $\text{PCl}_5, \text{Al}_2\text{Cl}_3$. Déjà décrit par M. Weber. Il est en flocons blancs ou en masse brune quand il est fondu, volatil vers 400° .

Chlorophosphate chloroferrique $\text{PCl}_5, \text{Fe}_2\text{Cl}_3$. Obtenu déjà par M. Weber. Il est brun foncé; il fond vers 98° , se volatilise au delà de 180° .

Chlorophosphate chlorostannique $\text{PCl}_5, 2\text{SnCl}_2$. Découvert par M. Caselmann. Il est en aiguilles nacrées d'un blanc éclatant. Il se volatilise vers 200° en se décomposant partiellement.

Chlorophosphate chloromercurique $\text{PCl}_5, 3\text{HgCl}$. Belles aiguilles blanches, nacrées, très-fusibles, volatiles vers 200° .

Chlorophosphate chloroplatinique $\text{PCl}_5, \text{PtCl}_2$. S'obtient directement avec le platine et PCl_5 . Il est amorphe, jaune d'ocre. Chauffé à plus de 300° il se décompose partiellement, mais la majeure partie se volatilise. (2).

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 361.

(2) Dans un de ses précédents travaux M. E. Baudrimont a décrit comme nouveau le bromoxyde de phosphore. (*Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 117.) Nous devons faire remarquer que ce corps a été découvert en 1849 par M. Gladstone, qui l'a obtenu en exposant le pentabromure de phosphore à l'air humide. En 1855, M. Hiller (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xciv, p. 210) l'a préparé en faisant réagir le perbromure de phosphore sur l'acide acétique monohydraté. D'après ces derniers chimistes, l'oxybromure PB_2O_2 constitue un corps solide, cristallin, fusible à 45° - 46° , bouillant à 195° . A. W.

Sur le bicarbonate d'ammoniaque, par M. SCHROETTER (1).

Dans son mémoire relatif aux carbonates d'ammoniaque, M. H. Deville a annoncé qu'il n'avait pas réussi à préparer par sublimation des combinaisons définies d'acide carbonique et d'ammoniaque.

Dans l'usine à gaz de Vienne, il s'est déposé dans un des conduits de gaz brut de magnifiques cristaux, qui évidemment ont pris naissance par sublimation, et que M. Schrötter a fait examiner dans son laboratoire. On a reconnu, tant par l'analyse que par les déterminations cristallographiques et optiques, que ces cristaux sont identiques avec le bicarbonate d'ammoniaque $AzH^4O,2CO^2 + HO$, que M. Deville n'a obtenu que par la voie humide.

Recherches préliminaires sur le thallium, par M. CROOKES (2).

La découverte d'une raie verte dans certains résidus sélénifères où il recherchait le tellure est le premier indice qui ait fait soupçonner à l'auteur l'existence d'un élément nouveau, et dès le mois de mars 1861 (3) il annonçait cette existence comme chose certaine. Après avoir décrit sommairement dans cette note et dans un mémoire publié au mois de mai de la même année, les principales propriétés chimiques et optiques du thallium, M. Crookes s'est préoccupé de rechercher une source abondante de ce métal. Ayant obtenu de l'obligeance de M. Thornthwaite une quantité considérable de soufre brut provenant de la distillation de pyrites cuivreuses d'Espagne, il trouva bientôt dans cette substance la source qu'il cherchait, et reconnut qu'elle ne renfermait pas moins de 2 grains ($0^{\text{gr}},129$) de thallium par livre ($0^{\text{k}},453$); c'est de ce soufre qu'il a pu extraire tout le thallium nécessaire à ses recherches.

La meilleure marche à suivre pour extraire le métal de ce soufre ou des pyrites est la suivante, en supposant le cas très-compiqué où le thallium se trouverait en présence de la plupart des métaux ordinaires : Le minerai est traité par l'eau régale jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien ; la liqueur étendue d'eau est filtrée, traitée par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour précipiter le plomb, puis évaporée jusqu'à ce

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIII, p. 33. Juin 1861.

(2) *Chemical News*, t. VI, p. 1, n° 135. Juillet 1862.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 211 et 289. — Voir aussi l'extrait du mémoire de M. Lamy, t. IV, p. 291.

que tout l'acide azotique en excès ait disparu. Il faut se garder de dessécher et même d'évaporer jusqu'à consistance de pâte. La liqueur, débarassée des produits acides, est filtrée de nouveau pour séparer le sulfate de plomb, puis additionnée de carbonate de soude jusqu'à ce qu'elle présente une réaction alcaline. On ajoute alors un excès de cyanure de potassium, on sépare par le filtre le précipité de carbonates ; le thallium reste en solution. Dans la liqueur cyanurée, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le thallium, le cadmium et le mercure, et laisse en dissolution le cuivre, l'antimoine, l'étain et l'arsenic. Il ne s'agit plus ensuite que de séparer les trois métaux qui se trouvent à l'état de sulfures ; ce cas, d'ailleurs, ne se présente pas habituellement. On y parvient facilement en traitant le mélange d'abord par l'acide sulfurique étendu, qui dissout le sulfure de cadmium seul, puis par l'acide azotique étendu également, qui n'agit point sur le sulfure de mercure, mais dissout aisément le sulfure de thallium. Pour extraire le thallium de l'azotate ainsi préparé, on évapore la solution à sec, on reprend par l'eau et on y plonge une lame de zinc pur qui précipite le thallium sous la forme d'une poudre brune qu'on fond dans un courant d'hydrogène. On peut également décomposer la solution par la pile, en employant des électrodes de platine. La réduction de l'oxyde de thallium par l'hydrogène ne saurait fournir de bons résultats, à cause de la volatilité de cet oxyde.

Le thallium est un métal dense qui, par ses propriétés physiques, ressemble beaucoup au plomb ; sa densité est = 12 environ. Sa surface fraîchement coupée possède un éclat métallique brillant. Il est moins bleu que le plomb et se ternit plus vite ; il est très-mou, se laisse couper au couteau et entamer par l'ongle ; il peut être martelé et tiré en fils ; sous ce dernier état, il est peu tenace. Son point de fusion est situé au-dessous du rouge, mais à cette température il s'oxyde en partie. Il ne paraît pas sensiblement volatil au-dessous du rouge. Son poids atomique, qui n'est pas encore fixé définitivement, paraît cependant très-élevé ; il paraît être voisin de 100. Il est soluble dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique ; le premier l'attaque avec énergie en dégageant des vapeurs rutilantes.

Oxydes de thallium. — D'après M. Crookes, le thallium forme deux et peut-être trois composés oxygénés : le premier est basique, c'est l'oxyde de thallium ; le second renferme plus d'oxygène et possède une réaction acide, c'est l'acide thallique ; le troisième enfin serait un sous-oxyde qui se précipiterait avant le métal lorsqu'on traite par une lame de zinc la solution de l'un de ses sels.

Quand on évapore l'azotate de thallium avec précaution au bain-marie, sans aller jusqu'à siccité, on obtient par le refroidissement une masse de petits cristaux qui, au contact de l'eau, se décomposent en un sous-azotate blanc ou jaunâtre et en une solution acide d'azotate de thallium. Si l'on évapore ce liquide presque à sec, et si on le maintient quelque temps à 100°, tout l'acide azotique disparaît, et il reste de l'acide thallique.

Acide thallique. — Ce composé est soluble dans l'eau et peut y cristalliser. Les thallates alcalins sont solubles dans l'eau; on les obtient soit en dissolvant l'acide thallique dans un alcali, soit en attaquant l'oxyde de thallium par un mélange de carbonate et d'azotate alcalin. L'acide thallique prend également naissance lorsqu'on ajoute du permanganate de potasse à un sel de thallium soluble.

Chlorure de thallium. — On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore sec sur du thallium précipité et maintenu à une douce chaleur; il se sublime sous la forme d'une poudre jaunâtre, fusible, incomplètement soluble dans l'eau, où elle laisse un résidu blanc, mais assez soluble dans les acides azotique ou chlorhydrique. Le chlorure de thallium prend encore naissance lorsqu'on évapore doucement une solution d'azotate de thallium à laquelle on a ajouté un grand excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure de thallium est insoluble ou presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique ou azotique étendu.

Sulfure de thallium. — Lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une solution acide de chlorure de thallium, on n'obtient qu'une précipitation incomplète; aussi est-il préférable, pour obtenir le sulfure de thallium, de le précipiter dans une solution alcaline au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur, dans le cas ordinaire, c'est-à-dire lorsqu'elle est peu chargée en thallium, ne se trouble pas d'abord; elle noircit seulement, mais peu à peu elle dépose le sulfure de thallium pulvérulent. Ce composé se présente sous la forme d'une poudre brune, très-dense, insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, dans l'ammoniaque et dans le cyanure de potassium, peu soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, mais très-soluble dans l'acide azotique. Lorsqu'il est pur, il n'est ni aussi fusible ni aussi volatil que le soufre; pourtant il est très-difficile de le séparer par sublimation du soufre qu'il peut renfermer en excès.

Carbonate de thallium. — On le prépare en ajoutant un carbonate alcalin à une solution acide de chlorure de thallium; il est légèrement soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque et assez soluble

dans le cyanure de potassium. Cette réaction très-nette le différencie du bismuth et du plomb.

Sulfate de thallium. — Ce sel prend naissance lorsqu'on évapore une solution de chlorure ou d'azotate de thallium en présence de l'acide sulfurique; il est soluble dans l'eau.

Iodure de thallium. — C'est une poudre rouge jaunâtre qui se précipite quand on ajoute de l'iodure de potassium à une solution de thallium; il est aisément soluble dans un excès d'iodure de potassium et donne une solution incolore.

Phosphate de thallium. — Il constitue un précipité blanc, floconneux, soluble dans les acides minéraux, mais peu soluble dans l'acide acétique.

Ferrocyanure de thallium. — Précipité blanc et insoluble dans l'eau.

Cyanure de thallium. — On obtient ce composé en ajoutant avec précaution du cyanure de potassium à une solution de thallium; c'est un précipité blanc ou blanc sale assez soluble dans un excès de cyanure.

Chromate de thallium. — Il se présente sous la forme d'un précipité jaune pâle, soluble dans les acides et précipitable de cette solution par l'addition de l'ammoniaque.

Les solutions de thallium ne donnent aucun précipité avec le protochlorure d'étain, l'acide oxalique, l'acide picrique, l'acide sulfureux et le protosulfate de fer.

Les réactions qui précèdent suffisent pour établir que le thallium est un nouvel élément (1); mais ce qui caractérise ce métal de la manière la plus nette, c'est la ligne verte unique qu'il fournit au spectroscope. La plus petite trace de thallium ou de composé thallique que l'on introduit dans la flamme donne immédiatement naissance à une ligne verte unique, d'une netteté et d'un éclat extraordinaires, que l'on ne peut comparer qu'à la raie du sodium; mais comme le nouveau métal est très-volatil, cette ligne ne se maintient pas longtemps, à moins que l'on ne place dans la flamme un fragment assez gros de thallium porté sur un fil de platine avec lequel il ne tarde pas à s'allier. Cette raie verte ne paraît être accompagnée par aucune autre; aux températures les plus élevées, M. Crookes l'a toujours vue isolée; en outre elle est toujours restée simple et ne s'est jamais dédoublée comme la ligne du sodium; elle appartient donc à un métal qui donne des vibrations lumineuses d'un seul degré de réfrangibilité. La raie du thallium paraît absolument identique en réfrangibilité avec la raie que MM. Bunsen et Kirchhoff ont appelée Ba δ dans le spectre du baryum. Elle ne corres-

(1) Personne n'en pouvait douter depuis le travail de M. Lamy.

pond à aucune des raies noires du spectre solaire, et par suite, d'après la théorie de M. Kirchhoff, le thallium ne paraît pas faire partie des éléments qui constituent cet astre.

Le thallium paraît être très-répandu; M. Crookes l'a rencontré dans un huitième au moins des pyrites cuivreuses qu'il a examinées; il appartient à tous les gisements et sa présence ne paraît nullement liée à celle de l'arsenic; mais on le trouve rarement dans les pyrites non cuivreuses.

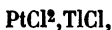
Sur quelques combinaisons du thallium avec les acides organiques,
par M. F. KUEHLMANN fils (1).

Le point de départ de la préparation de la plupart de ces sels a été le carbonate de thallium.

Ce sel s'obtient à l'état de pureté en versant de l'eau de baryte, jusqu'à cessation de précipité, dans une solution peu concentrée de sulfate de thallium, filtrant et soumettant la liqueur filtrée à un courant d'acide carbonique. On chasse l'excès d'acide carbonique par l'ébullition; le liquide ne contient alors que du carbonate de thallium soluble que l'on peut obtenir cristallisé par évaporation.

Les sels de thallium à acides organiques se rapprochent beaucoup, par leurs propriétés, des sels de potasse ou de soude; ils sont incolores, à l'exception des ferro- et ferricyanures et des picrates; la plupart sont très-solubles dans l'eau et cristallisables. Les cristaux sont généralement anhydres et peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La plupart des dosages du thallium dans ces sels ont été faits en amenant le sel à l'état de chlorure de thallium lavé à l'alcool à 0,8 de densité, puis desséché à 100°. Une seconde méthode de dosage consiste à former avec les sels un précipité de chloroplatinate de thallium



plus insoluble dans l'eau que celui de potassium.

Comme vérification, l'auteur a souvent dosé le carbone et l'hydrogène en opérant sur des sels séchés à 100° et en admettant, avec M. Lamy, le nombre 104 pour l'équivalent du thallium.

Oxalates. L'oxalate neutre est cristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ($\text{C}^4\text{O}^8\text{Tl}^2$). Le bioxalate s'obtient en traitant l'oxalate neutre par une dissolution d'acide oxalique à chaud; ce sel est moins soluble que l'oxalate neutre. Sa formule est C^4HTlO^8 .

Tartrates. Le tartrate neutre est déliquescent et cristallise difficile-

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 607. (1862.)

ment; il est peu soluble dans l'alcool; le sel est anhydre; un excès d'acide tartrique forme, dans la dissolution de tartrate neutre, un précipité cristallin de bitartrate de thallium. Ce bitartrate, chauffé avec de l'oxyde d'antimoine, forme une sorte d'émétique de thallium; c'est un sel assez soluble et cristallisable en aiguilles.

Paratartrate. Cristallisable, très-soluble dans l'eau.

Malate. Déliquescent, cristallise avec difficulté.

Citrate ($C^{12}H^5Tl^3O^{14}$). Déliquescent, peut cristalliser en houpes soyeuses.

Formiate (C^2HTlO^4). Très-soluble.

Acétate. Déliquescent, peut cristalliser; il est soluble dans l'alcool à chaud et cristallise par le refroidissement en mamelons soyeux.

Valérianate. Analogue à l'acétate.

Benzoate. Cristallise.

Urate. Insoluble.

Picrate. Cristallise, ressemble au picrate de potasse.

Cyanure. Peut s'obtenir à l'état de précipité cristallin par double décomposition; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le ferrocyanure et le sulfocyanure s'obtiennent aussi par double décomposition à l'état cristallin, en versant une dissolution de ferrocyanure ou de sulfocyanure de potassium dans une dissolution de carbonate de thallium. Le ferrocyanure de thallium est soluble dans un excès de ferrocyanure de potassium. Le sulfocyanure de thallium a sur les persels de fer la même réaction que le sulfocyanure de potassium.

Cyanate. Peut s'obtenir en mêlant deux dissolutions alcooliques, l'une de cyanate de potasse, l'autre d'acétate de thallium; il est soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool.

M. de La Provostaye a déterminé les formes de quelques sels de thallium, à la prière de M. Kuhlmann fils.

D'après ces déterminations les tartrates de thallium paraissent isomorphes avec les tartrates de potasse et d'ammoniaque correspondants.

Présence d'un nouveau métal dans le platine natif de la rivière Rogue (Océgon), par M. CHANDLER (1).

Après avoir fait digérer avec de l'acide chlorhydrique le platine natif de la localité ci-dessus, afin d'en enlever les impuretés solubles,

(1) *Chemical News*, t. VI, n° 137. Juillet 1862.

l'auteur a traité la solution par l'acide sulfhydrique et a obtenu un précipité brun qui se dissolvait aisément dans l'acide chlorhydrique en présence d'un fragment de chlorate de potasse. En plaçant ensuite dans cette solution une lame de zinc, il a vu se former un précipité dont l'aspect rappelait celui de l'étain métallique produit dans les mêmes circonstances. Le métal isolé de cette manière est aisément soluble dans l'acide chlorhydrique; mais son chlorure n'exerce aucune action réductrice sur les solutions de protochlorure de mercure; sa solution chlorhydrique laisse, par le refroidissement, déposer de petits cristaux.

M. le docteur Genth a signalé en 1852, dans les grains de platine natif de la Californie, un métal nouveau, malléable, fusible au chalumeau et se recouvrant d'une couche noire d'oxyde, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique; les solutions de ce métal sont précipitées en brun par l'hydrogène sulfuré.

M. Chandler considère comme très-probable que le métal dont il a reconnu la présence dans le minerai de la rivière Rogue est identique avec celui signalé par M. Genth.

Sur le peroxyde de fer attirable à l'aimant,
par M. F. MALAGUTI (1).

On savait, grâce aux recherches de M. Delesse, que l'aimant attire le peroxyde de fer le plus pur, et que cette propriété est d'autant plus marquée que la texture cristalline de l'oxyde est plus prononcée. M. Pelouze avait remarqué (sans publier ce fait) que le fer pur complètement peroxydé par le grillage ne perd pas la propriété d'être attiré par l'aimant.

A côté de ces faits où la corrélation du magnétisme et de l'état cristallin paraît manifeste, M. Malaguti vient d'en découvrir d'autres essentiellement différents. Il a remarqué que certains hydrates amorphes et certains sels de fer laissent à la suite d'une légère calcination un oxyde de fer très-magnétique, tandis que d'autres donnent du peroxyde de fer non attirable à l'aimant, et il s'est proposé d'étudier les conditions à réaliser pour obtenir à volonté l'une et l'autre de ces deux variétés de peroxyde de fer.

Toutes les fois qu'un carbonate ou un sel organique de protoxyde de fer est suffisamment chauffé dans l'air pour qu'il y ait élimination complète de l'acide, le peroxyde très-pur que l'on obtient est magnétique.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 390.

Le peroxyde de fer hydraté mêlé d'ammoniaque, obtenu par la précipitation d'un sel de protoxyde par l'ammoniaque et par l'exposition à l'air, torréfié légèrement, donne un peroxyde très-pur et très-magnétique.

La rouille ordinaire, qui contient toujours de l'ammoniaque, amenée par le contact avec un aimant à ne pas donner le moindre signe de magnétisme, puis chauffée, devient fortement attirable à l'aimant.

Ces peroxydes ne contiennent pas trace de protoxyde de fer; d'ailleurs, après la déflagration avec du chlorate de potasse, ils conservent encore leur magnétisme. Mais si on les expose pendant longtemps à une très-haute température, ou si on les dissout dans un acide et qu'on les précipite de nouveau, ils perdent à jamais leur magnétisme, ce qui n'arrive pas pour l'oxyde magnétique ordinaire.

Dès lors, pour obtenir le sesquioxyle non magnétique, on n'a qu'à décomposer par un alcali un sel quelconque de peroxyde de fer. Ni l'hydrate, ni l'oxyde anhydre obtenus ne seront magnétiques. Il en sera de même du peroxyde provenant de la suroxydation du protoxyde de fer combiné avec un acide minéral.

Ainsi le dépôt ocreux qu'abandonne une dissolution de protosulfate de fer ne devient pas attirable à l'aimant, quoi qu'on fasse.

Il y a dans ces faits quelque chose qui rappelle l'aciération; car le peroxyde de fer n'est très-magnétique que lorsqu'il dérive du protoxyde qui a été combiné avec du carbone ou de l'azote.

L'auteur continue ses recherches sur cette variété de peroxyde de fer amorphe qu'il vient de faire connaître.

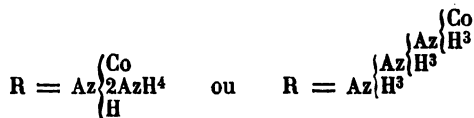
Sur les combinaisons ammoniocobaltiques, par M. BOEDECKER (1).

Le cobalt, qui se combine avec un équivalent d'oxygène ou un équivalent de chlore, tantôt avec l'équivalent Co, tantôt avec l'équivalent $\frac{2}{3} \text{Co} = \text{co}$, se comporte de même à l'égard des radicaux composés, notamment dans les combinaisons ammoniacales. Au lieu des noms de *cobaltosum* et *cobalticum*, qu'on pourrait appliquer à deux équivalents différents du cobalt, l'auteur propose les noms de *cobaltane* et de *cobaltide*, avec les symboles respectifs Co et co.

Les combinaisons ammoniées de cobaltane sont celles qui résultent de l'action de l'ammoniaque à l'abri de l'air sur les sels de cobaltane.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 86. [Nouv. sér., t. XLVI,] juillet 1862, et une brochure publiée par le même auteur à Göttingen (1862) sous le titre de *Combinaisons organiques et inorganiques de l'ammoniaque et de l'ammonium*.

En appelant *cobaltane-terammonium* le radical monoatomique R, qui résulte de l'union de Co et de 3AzH^3 , il y a deux manières de représenter la constitution de ce radical :



L'auteur préfère la seconde formule rationnelle (nous ne pouvons partager son avis à cet égard), parce qu'elle ne suppose pas la préexistence de 2AzH^4 dans le radical monoatomique.

R étant ce radical, on a les formules suivantes pour représenter une série de combinaisons décrites par M. Wöhler, par M. H. Rose et par M. Fremy :

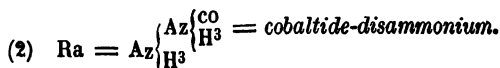
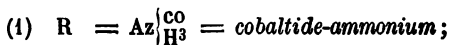
Chlorure $\text{RCl} + \text{HO}$

Azotate $\text{AzO}^4 \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{O} \end{array} + \text{H}^2\text{O}^2$

Sulfate $\text{S}^2\text{O}^4 \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{O}^2 \end{array}$

Les combinaisons dans lesquelles figure le *cobaltide* sont les plus nombreuses et les plus intéressantes ; elles comprennent les sels *lutéo*, *xantho*-, *purpureo*-, *roséo*-, *fusco*- et *oxycobaltiques*.

On peut y admettre deux radicaux :



Le cobaltide entrant toujours dans les combinaisons comme équivalent triple 3co (qui représente 2Co) (1), on peut avoir :

1° Tous les trois co combinés à l'état de cobaltide-ammonium (cobalt-triamine de Künzel) ;

2° Tous les trois co entrant dans le cobaltide-disammonium (sels lutéo-cobaltiques).

3° Un seul équivalent de co uni à un équivalent de AzH^3 , pour for-

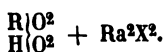
(1) Si l'on nomme atome la plus petite quantité du corps qui entre dans une combinaison, l'atome de cobaltide ou cobalticum est donc non pas co mais 3co = Co. M. H. Schiff a adopté cette manière de voir, et a donné dans un mémoire dont nous avons rendu compte (dans ce volume, p. 380), un aperçu théorique de toutes les combinaisons ammoniocobaltiques qui nous paraît aussi simple que satisfaisant.

mer le cobaltide-ammonium, les deux autres co s'unissant chacun à 2AzH^3 , et formant 2 équivalents de cobaltide-disammonium.

De la combinaison d'un équivalent de cobaltide-ammonium et de 2 équivalents de cobaltide-disammonium résultent les quatre classes de sels purpuréocobaltiques, roséocobaltiques, oxycobaltiques et xanthocobaltiques.

Les sels xanthocobaltiques contiennent le cobaltide-ammonium à l'état d'azotite uni à 2 équivalents d'un sel de cobaltide-disammonium.

Les sels oxycobaltiques contiennent le cobaltide-ammonium à l'état de peroxyde uni au peroxyde d'hydrogène, et à 2 équivalents de sel de cobaltide-disammonium.



Les sels purpuré et roséocobaltiques contiennent les trois radicaux. R et 2Ra à l'état de sels.

Les sels fuscobaltiques résultent de la combinaison de 2 équivalents de cobaltide-ammonium à l'état de sel, et de 1 équivalent de cobaltide-disammonium à l'état d'hydrate.

Ces considérations conduisent à quelques formules qui diffèrent de celles admises précédemment, et qui correspondent à des nombres un peu différents. L'auteur renvoie à une brochure plus développée pour prouver que les formules représentent tout aussi bien, et souvent mieux que les anciennes, les résultats analytiques obtenus par les auteurs qui ont étudié ces sels (1).

Sur l'acide bismuthique,

par MM. BOEDECKER et O. DEICHMANN (2).

Lorsqu'on traite une dissolution d'azotate de bismuth par une dissolution de cyanure de potassium concentrée et en excès, il se précipite une poudre brune d'une couleur un peu moins foncée que celle du bioxyde de plomb; la liqueur surnageante se colore en brun rougeâtre.

Le précipité doit être lavé avec des soins particuliers pour enlever les dernières traces du cyanure alcalin.

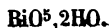
(1) Nous ne pouvons nous empêcher de faire remarquer que l'idée de l'auteur d'admettre dans les combinaisons du cobaltide l'équivalent $\text{co} = \frac{2\text{Co}}{3}$ donne à ses formules une singulière complication et quelquefois une physionomie étrange.

A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 61. [Nouv. sér., t. XLVII.] Juillet 1862.

Le précipité brun, séché à 150°, a été chauffé au rouge naissant dans un courant d'air, en recueillant l'eau dégagée.

La matière a perdu 6,50 0/0 d'eau et 6 0/0 d'oxygène, ce qui conduit à la formule



Les auteurs n'indiquent pas comment ils conçoivent la formation de l'acide bismuthique dans les circonstances indiquées, sous l'influence d'un agent réducteur, tel que le cyanure de potassium.

Action des métalloïdes des groupes soufre et phosphore sur les solutions métalliques, par M. Théodore PARKMAN (1).

Un grand nombre de solutions métalliques peuvent être, d'après M. Parkman, attaquées par les métalloïdes du groupe soufre et phosphore, qui tendent alors en général, à former, avec les métaux renfermés dans ces solutions, des composés binaires; en présence des agents réducteurs et notamment de l'acide sulfureux, l'action paraît être toujours plus énergique.

Le soufre précipité ou en fleurs n'exerce aucune action à froid sur la solution de sulfate, de chlorure et d'acétate de cuivre; soumise à l'ébullition avec ce dernier sel, il se transforme rapidement en sulfure; si la liqueur a été préalablement mélangée d'acide sulfureux, la combinaison du cuivre avec le soufre peut avoir lieu même à froid. L'azotate d'argent est, même en l'absence d'agents réducteurs, attaqué à froid par le soufre. L'acétate de plomb, inattaquable à froid, est transformé rapidement en sulfure, s'il a été préalablement mélangé avec un agent réducteur, comme le protosulfate de fer.

Le sélénium rouge précipité n'agit point à froid sur les solutions de sels de cuivre; à l'ébullition il donne naissance à un séléniure qui semble toujours renfermer un excès de métalloïde; mais si la solution a été d'avance additionnée d'acide sulfureux, la réaction a lieu à froid et l'on obtient un séléniure de cuivre correspondant à la formule SeCu^2 . Mis en contact avec une solution d'azotate d'argent, le sélénium se transforme en un précipité qui paraît être un séléniure d'argent ne renfermant pas de sélénium libre. Même en présence de l'acétate de protoxyde de fer, ce métalloïde n'agit pas sur l'acétate de plomb.

Le tellure n'attaque le sulfate et le chlorure de cuivre ni à froid ni à chaud; mais à l'ébullition il agit sur les solutions d'acétate de cuivre, et donne alors un composé auquel M. Parkman attribue la formule

(1) *Chemical News*, t. VI, nos 138 et 140. Juillet et août 1862.

$\text{Te} + \text{Cu}^2$; en présence de l'acide sulfureux, l'attaque a lieu rapidement à froid et l'on voit se précipiter le tellure TeCu . Au contact de l'azotate d'argent, soit à froid, soit à chaud, le tellure donne, ainsi que l'avait observé M. Fischer, un précipité qui ne paraît pas renfermer d'argent métallique et qui consiste en tellure d'argent.

L'action du phosphore sur les solutions cuivriques a été étudiée déjà par MM. Boeck, Vogel et Büttcher; les recherches de M. Parkman viennent à l'appui des faits acquis. Les solutions de cuivre donnent naissance à des précipités de cuivre et de phosphure de cuivre, l'azotate d'argent fournit de l'argent métallique avec des traces de phosphore.

Bouilli avec des solutions cuivriques, l'arsenic forme un précipité d'arséniure de cuivre AsCu^6 ; si l'on opère en présence de l'acide sulfureux, l'action est plus rapide, plus complète, et l'arséniure précipité correspond la formule AsCu^5 . Au contact de ce métalloïde l'azotate d'argent est réduit à l'état métallique. Quant à l'acétate de plomb, il n'est nullement attaqué; même en présence de l'acétate de protoxyde de fer.

L'antimoine agit sur les solutions cuivriques et donne naissance à une combinaison d'antimoine et de cuivre; il réduit l'argent de l'azotate à l'état métallique et n'exerce aucune action sur l'acétate de plomb, même lorsque celui-ci est mélangé à un agent réducteur.

Sur l'acide manganéux, par M. GORGEU (1).

Les recherches de l'auteur ont eu pour résultat de démontrer le rôle d'acide qui appartient au bioxyde de manganèse MnO^2 que l'on s'accordait à considérer exclusivement comme un oxyde dit *singulier* ou *indifférent*, et par conséquent dépourvu de la faculté de fonctionner, soit comme acide, soit comme base. M. Gorgeu considère comme defectueux la plupart des modes de préparation indiqués pour obtenir l'hydrate de bioxyde de manganèse. Il indique le procédé qui lui a servi pour établir le rapport du manganèse à l'oxygène et la proportion d'eau dans les hydrates de suroxyde de manganèse. Ce procédé consiste à déterminer directement le manganèse sous forme d'oxyde rouge Mn^2O^4 en soumettant l'hydrate à la calcination au rouge vif, et l'oxygène en cherchant la quantité d'acide oxalique transformé en acide carbonique par un poids déterminé d'hydrate de suroxyde. Pour cette dernière détermination M. Gorgeu a eu recours au procédé de M. Hempel (2). Il s'est assuré, en

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LXVII, p. 153.

(2) Mohr. *Analyses chimiques par liqueurs titrées*, p. 162 et 187.

soumettant l'oxyde rouge de manganèse à l'analyse par ce procédé, que les quantités d'oxygène obtenues en sus du protoxyde ne diffèrent que de 1 à 2 millièmes du nombre 6,97 % exigé par la théorie. L'eau était dosée par différence.

Pour contrôler le procédé, l'eau a été dosée directement en opérant la calcination de l'hydrate de suroxyde au rouge dans un tube en verre vert; à la fin on terminait la calcination dans un courant d'air. L'eau dégagée était fixée dans des tubes à ponce sulfurique tarés.

Pour obtenir le bioxyde de manganèse pur, l'auteur ne trouve qu'un seul procédé convenable; c'est celui de Berthier, qui consiste à traiter à plusieurs reprises l'oxyde Mn^2O^3 pur et en poudre fine par l'acide azotique concentré et bouillant.

La méthode qui consiste à faire agir le chlore en excès sur le carbonate de manganèse précipité a fourni à l'auteur un suroxyde qui ne renferme que 15,5 d'oxygène en sus de MnO , au lieu de 18,4 qu'exige la théorie. On obtient ainsi l'oxyde salin $5(MnO^2)MnO$ dont il sera question plus bas. Tant qu'on n'a pas enlevé tout le MnO par l'ébullition avec l'acide azotique, la combinaison des deux oxydes décolore le permanganate de potasse, ce qui n'arrive pas avec MnO^2 pur.

L'auteur a constaté pour l'hydrate de bioxyde de manganèse ainsi préparé un phénomène analogue à celui que M. Péan de Saint-Gilles avait constaté à l'égard du peroxyde de fer modifié par la chaleur. Le bioxyde provenant de la suroxydation du protoxyde, d'abord par le chlore, puis par l'acide azotique, puis parfaitement lavé, forme avec l'eau une liqueur brune qui passe à travers les filtres; cette liqueur ne se décolore pas par le repos et ne donne lieu à aucun dépôt; mais il suffit d'ajouter à cette liqueur de très-petites quantités d'acide azotique, sulfurique ou chlorhydrique ou d'alcali pour que le trouble se manifeste de suite; la liqueur devient incolore en déposant de l'hydrate de bioxyde.

Propriétés acides de MnO^2 . L'hydrate de bioxyde, au sein d'une eau de lavage neutre, rougit le tournesol assez fortement; il absorbe les dissolutions alcalines ajoutées peu à peu; en contact avec les carbonates de baryte ou de chaux, il absorbe la base en dégageant une quantité correspondante d'acide carbonique; en contact avec les dissolutions salines neutres de chaux, de baryte, de manganèse, d'argent, etc., il les rend immédiatement acides.

On s'est assuré que cette acidité ne pouvait être attribuée à une certaine quantité d'acide emprisonné par le bioxyde pendant sa préparation.

Capacité de saturation. Le bioxyde de manganèse hydraté, mis en contact avec les alcalis, les absorbe et donne naissance à des composés qui paraissent répondre à la formule

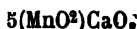


lorsque le bioxyde a été préparé à chaud; celui-ci paraîtrait donc offrir dans ce cas une capacité de saturation différente de celle du bioxyde préparé à froid. Ainsi on obtient le composé



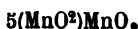
en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution alcaline pure de manganate de potasse jusqu'à ce que la totalité de l'alcali libre soit carbonatée; il se forme de l'hypermanganate rose et un précipité jaune, hydraté, qui contient du manganèse à l'état de bioxyde (car il ne décolore pas $\text{Mn}^2\text{O}^7, \text{KO}$) et en combinaison avec la potasse.

Manganite de chaux. S'obtient sous forme de précipité brun noir (ne décolorant pas $\text{Mn}^2\text{O}^7, \text{KO}$) en versant de l'azotate de manganèse dissous dans une dissolution d'hypochlorite de chaux maintenue en assez grand excès. Il répond à la formule



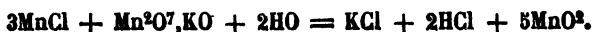
Manganite de manganèse. S'obtient en faisant passer un courant de chlore en excès dans une liqueur contenant en suspension du carbonate de manganèse précipité, jusqu'à ce que le précipité ne fasse plus effervescence avec les acides étendus.

La formule du composé formé correspond à



Nous indiquerons en terminant quelques réactions signalées par l'auteur; l'une d'elles fournit un second mode de préparation du composé $5(\text{MnO}^2)\text{MnO}$.

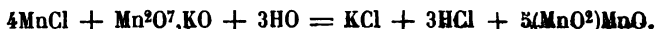
Première réaction. Lorsqu'on verse une dissolution titrée de MnCl dans une dissolution également titrée de $\text{Mn}^2\text{O}^7, \text{KO}$, tout le manganèse du chlorure passe à l'état de MnO^2 , en même temps que les $\frac{2}{3}$ de l'acide chlorhydrique deviennent libres. Pour s'opposer à ce que l'acide devenu libre n'empêche à un certain moment le $\text{Mn}^2\text{O}^7, \text{KO}$ d'être décomposé par MnCl , on ajoute du carbonate de chaux pour neutraliser l'acide chlorhydrique, au fur et à mesure de sa production; on arrive alors à précipiter tout le manganèse, conformément à l'équation suivante :



Seconde réaction. Si c'est le $\text{Mn}^{2}\text{O}_7, \text{KO}$ qu'on verse peu à peu dans le MnCl , tout le permanganate se décompose; la liqueur devient acide et on obtient un précipité brun clair dont la composition répond à



d'après l'équation suivante :



Si l'on continue à verser le permanganate titré, le précipité seul en décolore la quantité capable de transformer $5(\text{MnO}^2)\text{MnO}$ en MnO^2 . Dans ces réactions, il ne se dégage ni oxygène ni chlore.

L'auteur conclut qu'il convient de considérer l'oxyde MnO^2 comme un véritable *acide manganoux* capable de former des manganites, et qu'il faut admettre que l'acide préparé à chaud ne possède pas la même capacité de saturation que l'acide préparé à froid (1).

Chlorures doubles de mercure et d'ammonium,
par M. JOHN HOLMES (2).

Les combinaisons de chlorure de mercure et de chlorure d'ammonium, obtenues par M. Holmes, sont au nombre de deux : la première se forme lorsqu'on dissout dans une liqueur chlorhydrique un mélange de 25 parties de chlorure de mercure et d'une partie de chlorure d'ammonium; en abandonnant au refroidissement, il se dépose des cristaux ayant pour formule $9\text{HgCl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$. Si l'on traite la solution de ce sel par un grand excès d'acide chlorhydrique, ou si l'on fait dissoudre dans cet acide un mélange de 3 équivalents de chlorure de mercure pour un de chlorure d'ammonium, on obtient un nouveau sel qui correspond à la formule $3\text{HgCl}, \text{AzH}^4\text{Cl}, 4\text{HO}$.

(1) Les expériences de l'auteur établissent la similitude de rôle du bioxyde de manganèse avec l'oxyde puce de plomb de formule similaire, lequel, dans beaucoup de cas, se comporte comme un oxyde *singulier* ou *indifférent*, mais qui peut aussi, dans certaines conditions, fonctionner comme un véritable acide, ainsi que l'a démontré M. Frémy en réalisant la formation des plombates cristallisés. M. Gorgeu ne fait pas mention du dosage de l'eau dans les manganites, circonstance qui aurait présenté de l'intérêt au point de vue de la constitution de l'*acide manganoux*.

Remarquons que l'espèce minéralogique désignée sous le nom de *Psilomdane* pourrait être considérée comme une combinaison de bioxyde de manganèse et de baryte et constituerait ainsi un véritable manganite barytique. M. Ebelmen a même signalé une espèce de *pyrolussite potassée* qui contient à la fois de la baryte et de la potasse en combinaison. F. L.

(2) *Chemical News*, t. v, p. 351, n° 134. Juin 1862.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur le grenat octaédrique de l'île d'Elbe, par M. F. PESANI (1).

Ce grenat, au lieu de présenter la forme du dodécaèdre rhomboïdal et du trapézoèdre, formes habituelles de cette espèce minérale, se présente en octaèdre régulier, soit simple, soit accompagné des faces très-peu développées du dodécaèdre et même de l'icosaèdre.

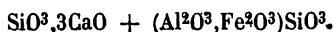
Ce grenat, qui a été décrit par M. Bombicci, professeur de minéralogie à l'Université de Bologne, se rencontre dans une roche serpentineuse, où il est accompagné presque toujours de chlorite et d'épidote jaunâtre.

Les cristaux ont une couleur jaune de miel; ils rayent faiblement le quartz; au chalumeau ils fondent en émail noir; le spectroscope indique comme élément dominant la chaux.

L'analyse a été faite par la fusion avec du carbonate de chaux. Voici les résultats :

		Oxygène.		Rapports.
Silice	39,38	21,0		2
Alumine	16,11	7,5	}	10,09
Peroxyde de fer	8,65	2,59		
Chaux	36,04	10,29		1
Magnésie	1,00			
Oxyde de manganèse et soude	traces.			
Perte au feu	0,31			
	101,49			

Ces nombres conduisent à la formule du grenat



Cette espèce se rapporte au *grossulaire*; le sesquioxyle de fer a en partie remplacé l'alumine; ce grenat ne mérite donc aucun nom nouveau.

Sur le zinc natif, par M. PHIPSON (2).

M. Phipson signale le zinc natif dans un basalte provenant de Brunswick, près Melbourne (Victoria).

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 216.

(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 218.

Sur l'esmarkite de Brakke en Norwége, par M. PISANI (1).

L'échantillon de cette matière analysé par l'auteur possède deux cliques à angle droit. Sa couleur est d'un blanc verdâtre. Densité, 2,69. Dureté, 6. Elle est fusible au chalumeau avec bouillonnement en un verre blanc. Au spectroscope on reconnaît la chaux et la soude. Elle donne des traces d'eau dans le tube. L'acide chlorhydrique l'attaque en partie.

Composition :

		Oxygène.	Rapports.
Silice	48,78	26,01	5
Alumine	32,65	15,21	3
Oxyde de fer	0,87	0,26	
Chaux	13,32	3,80	
Magnésie	1,15	0,46	} 5,02
Soude	2,59	0,66	
Potasse	0,63	0,10	
Eau	1,30		1

101,29

Ces nombres sont ceux que donneraient une *paranthine*, et l'auteur se trouve ainsi d'accord avec Dufrenoy, qui considérait l'*esmarkite* comme une *paranthine* ; mais comme M. Erdmann, qui a étudié le minéral, qu'il a nommé *esmarkite*, le considère comme une variété de *praséolithe*, il s'ensuit que ce nom d'*esmarkite*, appliqué à deux substances différentes, devrait être supprimé pour éviter toute confusion.

Présence de l'acide borique dans l'eau de mer du Pacifique, sur la côte de Californie, par M. John A. VEATCH (2).

Dans le courant du mois de juillet 1857, M. Veatch, examinant l'eau d'une source minérale qui vient sourdre dans le comté de Tehama, à la partie supérieure de la vallée du Sacramento, y découvrit la présence du borax et d'autres borates. En poursuivant ses recherches, il trouva de même l'acide borique dans presque toutes les sources minérales de l'État de Californie. Dans une localité entre autres, l'acide borique était tellement abondant, qu'au fond d'un lac peu profond l'auteur trouva des cristaux de borax qui atteignaient quatre pouces de hauteur sur deux de largeur. Dans quelques sources l'acide borique se rencontrait à l'état libre.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 450.

(2) *Chemical News*, t. IV, p. 16, n° 84. Juillet 1861.

En poursuivant les recherches que lui avait suggérées cette découverte, M. Veatch reconnut que le sel vendu sur le marché de San-Francisco renfermait des traces d'acide borique. Partant de cette observation, il examina l'eau de la mer près des côtes où avait lieu la récolte de sel, et établit que cette eau renfermait de l'acide borique à l'état de borate de soude ou de chaux. Mais cette propriété de l'eau de mer est toute locale; en se portant au large, en remontant au nord ou en descendant vers le sud, l'acide borique disparaît, de telle sorte que, selon toute probabilité, cet acide se trouve apporté à l'eau de mer par des émanations volcaniques correspondant aux sources minérales dans lesquelles M. Veatch avait déjà reconnu ce produit.

Sur l'orthite de Swampscot (Massachusetts),
par M. David M. BALCH (1).

Les roches de la baie de Swampscot, près de Clifton House (Massachusetts), renferment en petites masses amorphes; au milieu de quartz et de feldspath rouge, de l'orthite presque identique à celle que l'on rencontre dans le granite de Norwège.

Cette orthite est presque toujours massive, sans apparence cristalline; sa densité varie de 3,69 à 3,71; son éclat est résineux, quelquefois presque vitreux. Analysée par les méthodes que conseillent MM. Wöhler et H. Rose, elle a fourni les nombres suivants :

Silice	33,31		32,94
Alumine	14,73	} Al ² O ³ Fe ² O ³	33,60
Oxyde ferreux	15,82		
Oxyde céreux	21,94		20,71
Yttria	1,32		1,32
Chaux	7,85		7,87
Magnésie	1,25		1,47
Soude	(non dosée)		»
Eau	1,49		1,49
	97,71		99,40

D'après ces analyses et la propriété physique du minerai découvert par M. Balch, on voit que celui-ci présente avec l'orthite de Norwège la plus grande analogie.

(1) *Chemical News*, t. vi, p. 15, n° 136. Juillet 1862.

Analyses de la cancrinite de Ditra en Transylvanie,
par M. G. TSCHERNIAK (1).

On a trouvé récemment à Ditra un minéral formé par la réunion de quatre substances distinctes et juxtaposées, savoir : le feldspath, la sodalite, l'élaéolithe et la cancrinite. La cancrinite possède une divisibilité parfaite. Dureté = 5 à 5,5. Densité à 0° = 2,424. Voici les résultats de l'analyse de ce minéral :

Acide carbonique	5,2
Silice	37,2
Alumine	30,3
Chaux	5,1
Soude	17,4
Eau	4,0
	90,2

Traces de fer et de potasse.

L'analyse correspond à la formule générale $5(\text{RO}^2)2(\text{R}^2\text{O}^3)4(\text{RO})$. Les analyses de la cancrinite, faites antérieurement, ne s'accordent pas avec cette formule ; mais si l'on déduit partout le carbonate et l'eau, toutes les analyses tombent d'accord pour adopter la formule $9(\text{SiO}^2)4(\text{Al}^2\text{O}^3)4(\text{RO})$, qui exprime la composition de la *néphéline* et de la *davyne*. Dès lors il paraît probable que la *néphéline*, la *davyne* et la *cancrinite* avaient primitivement la même composition, et que la *cancrinite* a subi une plus grande altération.

Examen de quelques eaux minérales et salines par l'analyse spectrale, par M. J. REDTENBACHER (2).

Par la méthode de MM. Bunsen et Kirchhoff, l'auteur a constaté la présence du *rubidium*, du *lithium* et du *strontium* dans l'eau minérale de Hall dans la haute Autriche, puis le *rubidium* et le *césium* dans la saline d'Ebensee, enfin le *lithium* et le *strontium* dans l'eau de Wildbad Gastein.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIV, p. 134. Juillet 1861.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIV, p. 153. Juillet 1861.

Note sur des substances qui renferment du césium et du rubidium,
par M. A. SCHROETTER (1).

Les eaux-mères des *salines d'Aussée* renferment du césium et du rubidium en quantité relativement assez notable. Dans le *mica lithinifère* de Zinnwald, qui par sa composition se rapproche beaucoup de la *lépidolithe* analysée par M. Bunsen, l'auteur a constaté la présence du césium et du rubidium. Il croit que le *mica* de Zinnwald est peut-être la matière première la plus convenable pour la préparation des deux nouveaux métaux.

Analyse de la vanadite rhombique de Kappel en Carinthie,
par M. G. TSCHERMAK (2).

Densité = 5,33 à 0°. La composition est exprimée par la formule $PbVO_4$ (O = 8). Le minéral renferme, outre le plomb et l'acide vanadique, des traces de zinc. Dureté = 3,5. La *vanadite* doit être réunie dans une même espèce avec la *déchénite*, qui possède la même composition et à peu près les mêmes propriétés physiques.

Sur la pierre météorique de Chassigny, par M. A. DAMOUR (3).

Cette pierre météorique, tombée à Chassigny, près de Langres, le 3 octobre 1815, avait été l'objet d'un examen spécial par Vauquelin, qui a décrit ses caractères et fait connaître sa composition (4).

En examinant les résultats obtenus par Vauquelin, l'auteur a cru remarquer une grande similitude de composition entre cette pierre et l'une des espèces minérales qui se rapportent au genre *Péridot*. Une nouvelle analyse a confirmé ce rapprochement. On ne s'étonnera pas que ce rapport de composition ait échappé à Vauquelin, si l'on considère qu'à l'époque où il fit son travail la loi de l'isomorphisme n'était pas encore connue.

Cette pierre se distingue des autres météorites par sa teinte jaune pâle. A la loupe elle paraît formée d'une multitude de petits grains arrondis, présentant un éclat vitreux, et parmi lesquels on voit disséminés çà et là quelques grains d'un noir foncé.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIV, p. 248. Juillet 1861.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIV, p. 157. Juillet 1861.

(3) *Comptes rendus*, t. LV, p. 521. (1862.)

(4) *Annales de Chimie et de Physique* (1^{re} série), t. 1^{er}. (1816.)

Elle raye le verre avec difficulté, à raison de sa tendance à s'égrener. Sa densité est de 3,57. Elle n'est pas magnétique et ne renferme pas de fer ou de nickel à l'état métallique. La croûte mince superficielle est seule attirable à l'aimant. Il est probable que lors de l'incandescence et de la fusion superficielle de la météorite, le protoxyde de fer a été amené à l'état d'oxyde magnétique.

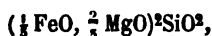
Cette météorite fond au chalumeau en une scorie noire magnétique. L'acide azotique l'attaque; la liqueur évaporée fournit de la silice gélatineuse.

Cette météorite a été analysée par le procédé que M. H. Sainte-Claire Deville a fait connaître pour l'analyse des silicates.

Voici les nombres obtenus :

		Oxygène.	Rapports.
Silice	0,3530	—	0,1833 1
Magnésie	0,3176	0,1248	} 0,1851 1
Oxyde ferreux	0,2670	0,0593	
Oxyde manganoux	0,0045	0,0010	
Oxyde de chrome	0,0075		
Potasse	0,0066		
Fer chromé, pyroxène	0,0377		
	<u>0,9939</u>		

Ces résultats peuvent être exprimés par la formule



qui représente la composition du périclète ferrugineux connu sous le nom de *hyalosidérite*.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur quelques alliages de l'étain et du plomb, et sur la solubilité du plomb dans l'acide acétique en présence de l'étain,

par M. A. FLEISCHL (1).

Les traités de chimie rapportent généralement ce fait que le plomb est précipité sous forme de cristaux dendritiques par l'action de l'étain sur les dissolutions de plomb, et, de plus, que dans les alliages d'étain

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIII, p. 555. Avril 1861.

et de plomb ce dernier métal n'est pas attaqué par l'acide acétique. L'auteur arrive à des conclusions complètement opposées. Il trouve que non-seulement l'étain ne précipite pas le plomb de son acétate ou de son azotate, mais que c'est au contraire l'étain qui est toujours précipité de ses dissolutions par le plomb. D'accord avec ce fait, et contrairement à l'assertion de Proust, qui est citée dans les ouvrages de chimie, M. Pleischl a constaté que lorsqu'on traite par l'acide acétique des alliages de plomb et d'étain, quelle que soit la proportion des deux métaux, le plomb entre toujours en dissolution en même temps que l'étain. Plus l'alliage est riche en plomb, plus il est attaqué rapidement par l'acide acétique. L'auteur fait remarquer en terminant l'importance de ce dernier fait au point de vue de l'hygiène.

Sur le dosage rapide des sulfures solubles dans les sodes brutes,
par M. H. LESTELLE (1).

Ce procédé est fondé sur l'insolubilité du sulfure d'argent dans une dissolution ammoniacale, tandis que la plupart des autres sels argentiques sont solubles en présence de l'ammoniaque.

On prépare une dissolution normale en dissolvant 27^{gr},69 d'argent fin dans l'acide azotique pur et on ajoute à la liqueur 250 centimètres cubes d'ammoniaque; on étend d'eau pour former un litre. Chaque centimètre cube correspond à 0^{gr},01 de NaS. On dissout dans l'eau la matière à analyser et on y ajoute peu à peu la dissolution titrée jusqu'à cessation de précipité.

On peut constater par ce procédé que les sodes, même bien fabriquées, contiennent toujours 0,10 à 0,15 % de sulfure, tandis que les sodes mal fabriquées et désignées sous le nom de sodes brûlées peuvent en contenir de 4,5 à 6 %.

Sur la recherche du brome, par M. FRESSENIUS (2).

Pour reconnaître le brome, M. Fresenius préfère l'emploi du sulfure de carbone à celui de l'éther et du chloroforme; seulement il est nécessaire de chasser préalablement l'excès de chlore et d'employer du sulfure de carbone exempt d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. En opérant ainsi, on reconnaît aisément 1/30000^e de brome, ce qu'on ne pourrait faire avec l'éther ou le chloroforme. Si la solution renferme également de l'iodure, on élimine d'abord l'iode par un

(1) *Annales de chimie et de Physique*, 3^e série, T. LXVI, p. 172.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, T. I, p. 46.

chlore en présence de l'iode donne naissance à des produits de substitution et à un dégagement d'acide chlorhydrique.

Divers autres produits qui sont attaqués difficilement par le chlore seul, même à la lumière solaire, donnent des produits de substitution lorsqu'on fait agir le chlore en présence de l'iode. C'est ainsi que l'acide benzoïque, dissous dans la benzine avec une certaine quantité d'iode, est facilement attaqué par le chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Le sulfure de carbone dans lequel de l'iode est dissous, est décomposé par le chlore à la température de son point d'ébullition. Il se forme du chlorure de carbone, du chlorure de soufre et une substance très-volatile possédant une odeur irritante, et qui est peut-être le chlorosulfure de carbone que M. Kolbe pense avoir obtenu en exposant le sulfure de carbone à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans l'acide acétique concentré tenant en dissolution de l'iode, il se forme à froid du trichlorure d'iode, mais l'acide n'est pas attaqué. Mais lorsqu'on maintient celui-ci en ébullition, il se forme de l'acide monochloracétique, même dans l'obscurité, réaction qui sera mise à profit pour la préparation de cet acide. Par l'action prolongée du chlore, on obtient un acide chloré supérieur qui ne se solidifie pas à 0° et qui paraît être l'acide dichloracétique (1).

Il semble que dans cette réaction l'iode n'agisse qu'en condensant et en transportant le chlore, et on peut croire que cet effet est semblable à celui que produit le perchlorure d'antimoine dans la préparation de la liqueur des Hollandais par le procédé de M. Wöhler, ou encore dans la décomposition du sulfure de carbone en chlorure de carbone et en chlorure de soufre, suivant l'observation de M. Hofmann. Seulement le perchlorure d'antimoine paraît agir plus énergiquement que le chlore en présence de l'iode et possède une tendance à former les composés chlorés les plus riches en chlore.

La benzine, ajoutée en petite quantité à du perchlorure d'antimoine, est attaquée avec une grande énergie, et il se forme immédiatement un dérivé chloré qui cristallise en prismes magnifiques presque inso-

(1) Cette substance forme avec l'ammoniaque un corps analogue au chloroforme et qui est peut-être du chlorure de méthylène.

Dans la réaction dont il s'agit, il se forme invariablement une petite quantité d'acide iodacétique, et sa formation paraît être favorisée par un excès d'iode.

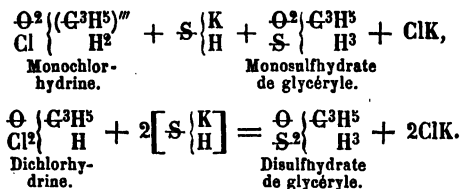
On n'a pas constaté, dans la réaction du chlore sur les acides acétique et benzoïque en présence de l'iode, la production des corps remarquables découverts par M. Schützenberger; mais comme ces composés sont détruits à 100°, leur formation dans ces circonstances n'est pas probable.

lubles dans l'alcool et inattaquables par une solution alcoolique de potasse.

L'acide succinique, mis en contact avec le pentachlorure d'antimoine, dégage bientôt de l'acide chlorhydrique, et si l'on fait intervenir la chaleur, il se forme de l'acide chlorosuccinique.

Sur les sulfures des radicaux alcooliques, par M. L. CARIUS (1).

On peut obtenir facilement les oxysulfures des radicaux d'alcools tri-basiques en faisant réagir les oxychlorures correspondants sur le sulfhydrate de potassium.



La monochlorhydrine $\frac{\Theta^2 \text{C}^3\text{H}^5}{\text{Cl}} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\}$ réagit rapidement, surtout à chaud, sur une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium; il se sépare du chlorure de potassium et la liqueur filtrée laisse, après la distillation de l'alcool, du monosulfhydrate de glycérine presque pur. On lave ce produit avec une solution saturée de chlorure de sodium et puis avec une petite quantité d'eau pure, et on le dessèche au bain-marie.

On prépare de la même manière le disulfhydrate de glycérine en employant la dichlorhydrine. La dichlorhydrine a été préparée en faisant réagir le sous-chlorure de soufre sur la glycérine. Cette méthode donne de très-bons résultats : on ajoute le sous-chlorure de soufre par petites portions à la glycérine, qui est contenue dans un ballon auquel se trouve adapté un réfrigérant ascendant; on chauffe au bain-marie, en ayant soin d'agiter le tout de temps en temps, jusqu'à ce que la réaction soit terminée; on laisse ensuite refroidir et on sépare par décantation la liqueur du soufre, qui se solidifie du jour au lendemain. On lave avec de l'eau chargée d'un peu de carbonate de soude, on sèche et on distille avec un thermomètre. On obtient ainsi de la dichlorhydrine pure, possédant toutes les propriétés indiquées par M. Berthelot. Seulement on n'a jamais observé que la dichlorhydrine pût former une émulsion avec l'eau.

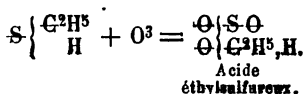
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 71. [Nouv. sér., T. XLVI.] Avril 1862.

Lorsqu'on chauffe la dichlorhydrine avec 2 molécules de sulfhydrate de sulfure de potassium en solution alcoolique, il se sépare immédiatement du chlorure de potassium, et en même temps la liqueur entre en ébullition. Après le refroidissement on filtre, puis on distille au bain-marie; le résidu est lavé à plusieurs reprises avec une petite quantité d'eau, puis séché sous la machine pneumatique.

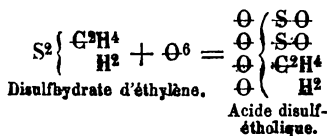
Le monosulfhydrate de glycérine et le disulfhydrate de glycérine constituent tous deux des liquides oléagineux d'une odeur analogue à celle du mercaptan, mais moins forte. Ils sont assez solubles dans l'eau et sont séparés de ces solutions par le chlorure de sodium. On ne peut pas les distiller sans les décomposer.

L'oxyde de mercure réagit sur le disulfhydrate de glycérine avec formation d'une substance blanche friable, peu soluble dans tous les véhicules, et qui renferme $\begin{matrix} \ominus \{ \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{S}^2 \{ \text{Hg}^2, \text{H} \end{matrix}$.

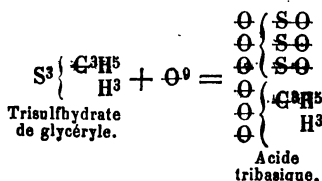
Les sulfhydrates des radicaux alcooliques monatomiques donnent, lorsqu'on les oxyde par l'acide azotique, des éthers acides monobasiques de l'acide sulfureux :



Les disulfacides de MM. Bukton et Hofmann sont complètement analogues à l'acide éthylsulfureux, lorsqu'on les considère comme des éthers de l'acide sulfureux. M. Buff a déjà montré que le sulfocyanure d'éthylène donne de l'acide disulfétholique lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique. Le même acide disulfétholique se formerait probablement par l'oxydation du disulfhydrate d'éthylène :

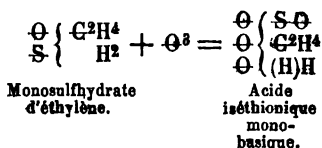


Il est probable en outre que le trisulfhydrate de glycérine fournirait par l'oxydation un acide tribasique :

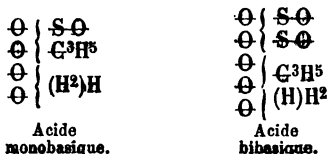


La capacité de saturation ou la basicité de ces acides dépend du nombre des groupes $\text{S}\ominus$ et augmente d'une unité pour chacun de ces groupes qui entrent dans la composition de l'acide complexe.

L'acide iséthionique pourra probablement être obtenu par l'oxydation du monosulphydrate d'éthylène :



Les mono- et disulphydrate de glycérine donneront probablement en s'oxydant un acide monobasique et un acide bibasique :



Les expériences précédentes ont été faites et seront continuées avec la collaboration de M. Ferrein.

Action du zinc-éthyle sur le chloroiodoforme, par M. A. BORODINE (1).

L'auteur a préparé le chloroiodoforme en distillant un mélange de 2 équivalents de bichlorure de mercure et 1 équivalent d'iodoforme bien desséchés préalablement. Le produit brut est mis en contact avec le chlorure de calcium fondu, décoloré, en l'agitant avec du mercure, puis distillé dans une atmosphère d'acide carbonique. La partie qui passe à 131° constitue le chloroiodoforme pur. Son analyse correspond à la formule CHCl_2I . C'est un liquide incolore, mais se colorant à l'air en mettant de l'iode à nu; sa saveur rappelle celle du chloroforme; son odeur est piquante et provoque la toux. Il bout à 131° (corrige). Sa densité à 0° est 2,454 et 2,403 à 21°,5.

Il est très-peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Une lessive de potasse le décompose peu à peu en formant du chlorure, de l'iodure et du formiate; la décomposition est instantanée avec la dissolution alcoolique de potasse.

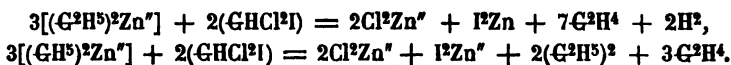
La réaction du chloroiodoforme sur le zinc-éthyle est des plus violentes; il faut donc faire tomber le chloroiodoforme goutte à goutte

(1) *Nuovo Cimento*, t. xv, p. 316. Mai et juin 1862.

dans une solution étherée de zinc-éthyle préalablement refroidie. Le chloriodoforme se décompose complètement; on obtient du chlorure et de l'iodure de zinc et un mélange gazeux.

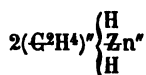
La plus grande partie du gaz est absorbable par le brome en formant uniquement du bromure d'éthylène; la petite quantité non absorbée paraît être un mélange d'hydrogène et d'éthyle.

L'éthylène formait donc le principal produit de la réaction; pour expliquer sa formation on peut admettre que le zinc-éthyle, sous l'influence du chloriodoforme, se scinde en éthylène, zinc et hydrogène. Ce dernier s'unit au radical (GH^m) , et tend à donner du méthylène, lequel n'existant pas à l'état libre (1), se condense pour former de l'éthylène; on aurait donc :

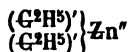


La formation de l'éthylène parmi les produits de décomposition du zinc-éthyle n'est pas un fait exceptionnel; mais pour observer cette décomposition, il fallait recourir à l'action de la chaleur, tandis qu'ici cette production résulte d'un simple jeu d'affinités.

Cette réaction serait favorable à l'admission de la formule rationnelle



pour le zinc-éthyle, tandis que la formule



s'accorde mieux avec la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'éthyle et les éthers composés à oxacides, etc.

L'espoir conçu par l'auteur d'obtenir synthétiquement, par la réaction du chloriodoforme sur le zinc-éthyle, le chlorure d'un radical tel que $(\text{GH}^m)(\text{C}^2\text{H}^5)^n$, qui eût été le propylène ou un isomère, ne s'est pas réalisé.

(1) M. Boutlerow, qui a fait bien des expériences pour isoler ce carbure (*Répertoire*, t. 1, p. 507), n'a jamais obtenu que de l'éthylène dans les circonstances où il s'attendait à produire du méthylène.

Sur le benzile, par M. A. BORODINE (1).

L'auteur a fait réagir le benzile, $C^{14}H^{10}O^2$ (2), sur l'amylate de soude dans le but d'obtenir une série d'acides homologues dont l'acide benzilique serait le premier terme.

La réaction n'a lieu qu'à chaud; le benzile se dissout au contact d'une solution d'amylate de soude dans l'alcool amylique; la liqueur brunit, s'épaissit, puis se décolore en déposant des cristaux.

Le mélange, additionné d'eau et saturé d'acide carbonique, est évaporé à sec au bain-marie. On reprend par l'eau, qui dissout un sel de potasse et laisse un peu de benzile et un corps aromatique. La solution aqueuse, précipitée par l'acide chlorhydrique, fournit un acide qui possède toutes les propriétés de l'acide benzilique et fournit les mêmes sels.

Peut-être la très-petite quantité de soude contenue dans l'amylate a-t-elle exercé une influence sur la réaction.

Sur l'hydrobenzole dérivée par l'action de l'hydrogène sur l'hydrure de benzoyle, par M. ZININ (3).

Dans une première note relative à l'introduction de l'hydrogène dans les combinaisons organiques, l'auteur a fait mention de l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'essence d'amandes amères: il indique maintenant les conditions de préparation et les propriétés du produit qui se forme dans la réaction ci-dessus.

On dissout 4 parties d'essence d'amandes amères pure et débarrassée d'acide cyanhydrique, dans 6 parties d'alcool à 0,85, et on y ajoute encore 4 parties du même alcool préalablement saturé d'acide chlorhydrique. On introduit peu à peu dans le mélange 1 partie de zinc en fine grenaille; le mélange s'échauffe fortement et se colore en jaune ou jaune verdâtre; il ne se dégage pas d'hydrogène, bien que le zinc se recouvre de bulles qui restent adhérentes; il faut éviter une action trop vive; il se formerait dans ce cas un produit secondaire en quantité notable.

On est quelquefois obligé d'ajouter un peu d'éther au mélange pour dissoudre la matière huileuse très-peu soluble dans l'alcool, laquelle prend naissance dans la réaction, et qui rend difficile l'action de l'acide sur le zinc.

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

(2) *Nuovo Cimento*, t. xv, p. 314. Mai et juin 1862.

(3) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Petersbourg*, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 125. [Nouv. sér., t. XLVII.] Juillet 1862.

L'action épuisée, on chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on ajoute à la dissolution 3 ou 4 fois autant d'eau qu'on a employé d'essence. Il se sépare un corps huileux ou résineux qui, par le refroidissement, se concrète en cristaux assez durs. La dissolution elle-même se remplit de cristaux. On sépare ceux-ci, et on les comprime dans des doubles de papier à filtrer, qui absorbent une matière huileuse à odeur aromatique, mais irritant les yeux (1). On obtient en cristaux les $\frac{3}{4}$ du poids de l'essence employée. La dissolution aqueuse retient encore une certaine quantité du corps solide, mais l'évaporation fournirait un produit moins pur. Pour purifier les cristaux, on les lave d'abord avec un peu d'éther froid, puis on les dissout dans l'alcool chaud; on obtient par refroidissement des tables rhomboïdales. Cette substance fond à 130° , et n'entre en ébullition qu'au-dessus de 300° ; elle est soluble dans l'éther, surtout à chaud, et très-soluble dans l'alcool bouillant.

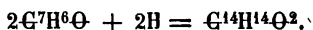
La densité de vapeur n'a pu être prise, la substance se décomposant partiellement à son point d'ébullition.

L'analyse s'accorde avec la formule



plus vraisemblable que C^7H^7O ; à raison du point d'ébullition élevé de ce corps.

On peut admettre que l'hydrobenzoïne (c'est le nom donné à cette substance par M. Zinin) se forme d'après l'équation



L'acide azotique à 1,36 de densité n'agit pas sur l'hydrobenzoïne à froid; en chauffant légèrement, la réaction se manifeste avec dégagement de vapeurs rutilantes, et il se forme de la benzoïne; en prolongeant la réaction avec de l'acide azotique concentré, on obtient du benzile $C^{14}H^{10}O^2$.

L'hydrobenzoïne n'est pas attaquée par une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse.

Sur les produits de la réduction de l'acide nitranisique.

par M. P. ALEXEYEFF (2).

L'action de l'amalgame de sodium sur l'acide nitranisique en dissolution alcaline fournit, lorsqu'on acidule ensuite la liqueur, une sub-

(1) Cette substance était sans doute l'alcool benzoïque dont M. Ch. Friedel a constaté la production par l'hydrogénation de l'essence d'amandes amères. (*Repertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 361 (1862).) Fx-L.

(2) *Comptes rendus*, T. LV, p. 473.

tance colorée. Celle-ci, redissoute dans l'ammoniaque, donne par le chlorure de barium un précipité rouge d'un sel barytique, qui a été obtenu en trop faible quantité pour pouvoir l'étudier. La liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bouché, fournit des cristaux jaunes d'un autre sel de baryte qui, à 120°, perdent leur eau de cristallisation, et deviennent rouges.

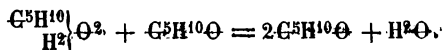
Leur analyse conduit à la formule $C^{16}H^{12}Ba^2Az^2O^7$ (1).

L'acide correspondant à ce sel est jaunâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il ne réduit pas l'argent de ses dissolutions. Cet acide est à l'acide nitranisique ce que l'acide $C^{14}H^{10}Az^2O^5$ de M. Strecker est à l'acide nitrobenzoïque.

Action de l'oxyde d'amylène sur l'eau et sur le glycol amylique,
par M. A. BAUER. (2).

Lorsqu'on chauffe de l'oxyde d'amylène avec de l'eau dans un tube scellé, ces deux substances ne se combinent ni à la chaleur du bain-marie, ni à 160-170°. Cette manière de se comporter de l'oxyde d'amylène, différente de celle de l'oxyde d'éthylène, s'explique par ce fait que l'oxyde d'éthylène est miscible à l'eau en toutes proportions, tandis que l'oxyde d'amylène ne l'est pas.

Le glycol amylique chauffé avec l'oxyde d'amylène pendant 2 mois dans un tube scellé à la chaleur du bain-marie, se décompose en oxyde d'amylène et en eau d'après l'équation suivante :



En même temps il se produit des traces d'un corps oléagineux bouillant au-dessus de 200°, et d'un corps solide. Ces substances sont très-probablement les glycols diamylénique et triamylénique.

Le glycol amylique seul peut être chauffé pendant deux mois, et à une température voisine de 200°, sans subir une décomposition.

Nouvelles recherches sur les camphènes et sur l'isomérisie dans les séries alcooliques, par M. BERTHELOT (3).

Cette étude a principalement en vue de définir la relation précise qui existe entre l'essence de térébenthine et son chlorhydrate cristallin.

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

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIII, p. 706. Mai 1861.

(3) *Comptes rendus*, T. LV, p. 496 et 544.

lisé, et de signaler quelques états isomériques nouveaux de son carbure fondamental.

I. Les carbures définis que l'on a obtenus en séparant par divers procédés l'acide chlorhydrique contenu dans le camphre artificiel sont :

1° Le *térébenthène*. Liquide bouillant à 161°. Pouvoir rotatoire $\alpha_D = -42.3$, transformable par le gaz chlorhydrique, agissant 1° directement, en un mélange de deux monochlorhydrates isomères, l'un solide, l'autre liquide, dont la proportion relative varie avec la température ; 2° sur une solution alcoolique ou étherée, en une combinaison peu stable de dichlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{16}, 2HCl$, et de monochlorhydrate liquide $C^{20}H^{16}, HCl$; 3° sur une solution acétique, en une combinaison analogue de dichlorhydrate et de monochlorhydrate cristallisés. Le térébenthène est le carbure principal contenu dans l'essence de pin maritime ; il s'obtient en distillant dans le vide au bain-marie la térébenthine naturelle, après avoir saturé les acides qu'elle renferme.

2° Le *térécamphène* cristallisé, fusible à 45°, bouillant vers 160°. Pouvoir rotatoire $\alpha_D = -63$ ° ; donne un seul monochlorhydrate qui est solide. Il s'obtient avec le monochlorhydrate et le monobromhydrate cristallisés par diverses méthodes, et toujours avec des propriétés identiques.

3° L'*australène*. Carbure liquide bouillant à 161°. Pouvoir rotatoire $\alpha_D = +21.5$. Ses autres propriétés sont celles du térébenthène. C'est le carbure principal de l'essence de pin austral.

4° L'*austracamphène*. Carbure cristallisé. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +22$ ° est la seule propriété qui le distingue du térécamphène.

5° Le *camphène inactif*. Ses propriétés, à l'exception du pouvoir rotatoire, qui est nul, sont celles du précédent.

6° Le *térébène*, carbure liquide, bouillant à 160°, un peu moins volatil que le précédent, privé aussi du pouvoir rotatoire. Il fournit un chlorhydrate moitié moins saturé que les chlorhydrates des carbures précédents. Il a été étudié par M. H. Deville.

Ces carbures sont tous isomériques. Leur formule est $C^{20}H^{16}$. Les suivants sont des polymères.

7° Un liquide inactif, bouillant vers 250°, qui est probablement le *sesquitérébène* $C^{30}H^{24}$.

8° Le *ditérébène* (colophène de M. H. Deville), $C^{20}H^{22}$, liquide bouillant vers 300°, inactif.

9° Divers *polytérébénes* $n(C^{20}H^{16})$. Liquides inactifs de plus en plus visqueux, dont le point d'ébullition est compris entre 360° et le rouge sombre.

II. Ces carbures s'obtiennent dans les conditions suivantes :

Le monochlorhydrate et le monobromhydrate solides de térébenthène, décomposés par le stéarate de potasse ou par le savon sec entre 200 et 220°, perdent lentement leur hydracide et engendrent du térécamphène. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'austracamphène s'obtient de la même façon avec son chlorhydrate.

Le stéarate de baryte fournit un mélange variable de térécamphène actif et de camphène inactif.

Le benzoate de soude donne principalement du camphène inactif. Avec l'acétate de soude on obtient le térébène et ses polymères.

La chaux vive engendre, outre un peu de camphène inactif, du térébène et les divers polytérébènes.

La potasse hydratée n'agit guère au-dessous de 250°. La potasse alcoolique, agissant dans un tube scellé à 180° sur le bromhydrate, donne de l'éther $C^8H^{10}O^2$, et un liquide oxygéné formé par un mélange de l'alcool $C^{20}H^{18}O^2$ avec son éther éthylique $C^{24}H^{22}O^2$.

La baryte anhydre, l'éther stéarique et la chaleur seule donnent lieu à du camphène inactif et à un peu de térébène.

L'auteur conclut de ces faits que le térécamphène est le produit normal de la réaction, mais qu'il ne se produit que dans le cas où la décomposition est ménagée, lorsqu'on évite de faire intervenir l'action d'une chaleur supérieure à 250°, celle des acides ou des chlorures métalliques ou terreux.

III. L'auteur s'est proposé ensuite de rechercher quelles sont les relations entre l'état moléculaire de ces divers corps.

Puisque le monochlorhydrate de térébenthène donne naissance au térécamphène isomérique et non identique avec le carbure primitif, l'état moléculaire a donc changé.

La relation entre le térébenthène et le chlorhydrate cristallisé ne présente pas un caractère de nécessité puisqu'il engendre des chlorhydrates différents, et qu'il n'y a aucune relation nécessaire entre leurs pouvoirs rotatoires.

Quant au térécamphène, si l'on essaye de l'unir avec l'acide chlorhydrique dans diverses conditions, on obtient un chlorhydrate défini et unique, qui présente les propriétés générales du chlorhydrate cristallisé de térébenthène, mais qui n'est pas identique avec lui. En effet, le dernier est lévogyre, $\alpha_j = - 31^\circ$, et le premier est dextrogyre, $\alpha_j = + 32^\circ$.

Ces faits prouvent que l'état moléculaire du carbure contenu dans le monochlorhydrate de térébenthène change une seconde fois au mo-

ment où il est séparé de l'hydracide. Il n'en est plus de même du térécamphène. Combiné de nouveau à l'acide chlorhydrique, il reforme toujours le même chlorhydrate; c'est donc le terme final des métamorphoses.

Des relations analogues existent 1° entre l'australène $\alpha_j = + 21^{\circ},5$ son monochlorhydrate cristallisé $\alpha_j = + 12^{\circ}$, l'austracamphène $\alpha_j = + 22^{\circ}$, et son chlorhydrate $\alpha_j = - 5^{\circ}$; 2° entre le camphène inactif cristallisé et son monochlorhydrate cristallisé également inactif.

Sur la constitution de l'érythrite, par M. V. DE LUYNES (1).

L'érythrite qui résulte de la métamorphose de l'acide érythrique et qui existe toute formée dans diverses algues, a été examinée par plusieurs chimistes qui ne s'accordent pas sur sa formule.

Stenhouse admet $C^{10}H^{13}O^{10}$, M. Strecker $C^{16}H^{20}O^{10}$. Gerhardt représentait l'érythrite par $C^{14}H^{16}O^{12}$ en la considérant comme l'homologue de la mannite. M. Berthelot a adopté la formule $C^8H^{15}O^8$ en faisant remarquer cependant que la formule $C^8H^{10}O^8$ offre quelques probabilités.

M. de Luynes, en soumettant l'érythrite à l'action de l'acide iodhydrique, a obtenu une matière huileuse, bouillant à 120° , irritant les yeux, insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'analyse s'accorde bien avec la formule C^8H^9I . Ce liquide présente la composition et les propriétés de l'iodure de butyle (2).

La formule de l'érythrite serait donc, d'après l'auteur, $C^8H^{10}O^8$, ce qui conduit à la considérer comme un alcool tétratatomique.

MM. Wanklyn et Erlenmeyer ayant obtenu l'iodure d'hexyle en traitant la mannite par l'acide iodhydrique, on voit que l'érythrite se trouve rattachée à la série butylique par des liens analogues à ceux qui unissent la mannite à la série hexylique.

Sur la basicité des acides tartrique et citrique, par M. H. SCHIFF (3).

Laurent et Gerhardt ont considéré les tartrates stibio-métalliques séchés à 200° comme des isotartrates $C^4H^2M(SbO)_2O^6$.

M. Schiff a déjà avancé (4) qu'il n'y a pas nécessité d'admettre la

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 624 (1862).

(2) Ou peut-être d'un isomère C^8H^8, HI .

A. W.

(3) *Comptes rendus*, t. LV, p. 511.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 320.

présence d'un autre acide dans ces combinaisons, si l'on considère l'acide tartrique comme quadribasique. M. H. Schill a fait une série d'expériences pour éclairer la question.

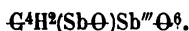
Les réactions d'une solution récemment préparée de tartre stibié, séché à 220°, ne diffèrent en rien de celles du sel ordinaire. L'acide nouveau que Berzelius avait cru obtenir par l'hydrogène sulfuré en présence de l'alcool absolu n'est autre chose que l'acide tartrovinique.

L'auteur a réussi par la dessiccation, à 130°, du tartrate basique de plomb $Pb^2O, C^4H^4Pb^2O^6$, à préparer un sel qui contient 4 équivalents de métal remplaçant 4 équivalents d'hydrogène de l'acide tartrique. Sa composition est $C^4H^2Pb^4O^6$.

L'auteur conclut de ses expériences que les isotartrates ne sont pas identiques aux tartrates séchés à 200°, et que l'acide tartrique est quadribasique.

Ces résultats l'ont conduit à faire quelques expériences sur l'acide citrique.

Le citrate de fer, desséché à la température ordinaire, a pour formule $C^6H^7(FeO)O^7 + 2H^2O$. A 150°, ce sel perd 3 molécules d'eau, et l'on obtient le composé $C^6H^3FeO^7$. Ce sel est soluble dans l'eau, et fournit de l'acide citrique par sa décomposition. L'auteur a obtenu aussi un sel ferrique $C^6H^4(FeO)Fe^4O^7$, comparable au tartrate d'antimonyle



Il a préparé un sel de cuivre $C^6H^4Cu^4O^7$, où 4 équivalents de métal ont pris la place de 4 équivalents d'hydrogène de l'acide citrique, en desséchant le sel basique $CuHO, C^6H^3Cu^3O^7 + 3H^2O$.

L'acide citrique est donc un acide quadribasique comme l'acide tartrique.

Sur la constitution moléculaire de l'acide phtalique,

par M. U. BUCHHEIT (1).

Le but de cette note est de démontrer que l'acide phtalique et par conséquent la naphthaline, se relie directement à la série benzoïque, non-seulement en se rattachant au terme extrême par la transformation en benzine, mais en s'élevant à un terme supérieur, le groupe benzoïque.

On ne parvient pas à produire ce dédoublement sous l'influence de la chaux potassée, mais on y arrive en opérant la décomposition en présence d'un corps réducteur se présentant à l'état naissant, comme,

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 448.

par exemple, l'oxyde de carbone provenant de la destruction de l'oxalate ou du formiate de chaux, et, dans ce cas, l'acide benzoïque, échappant au moment de sa production à une décomposition plus avancée, se transforme partiellement en hydrure de benzoyle.

On chauffe un mélange intime de 1 partie de phtalate de soude, 4 parties d'oxalate et 4 parties de chaux éteinte. Il distille un liquide huileux, qui est un mélange de benzine, d'un produit assez abondant d'une nature indéterminée, et d'une faible quantité d'hydrure de benzoyle.

La proportion de ce dernier corps est toujours très-faible; et même en agissant sur un poids considérable d'acide phtalique, l'auteur n'a pu en recueillir une quantité suffisante pour en déterminer le point d'ébullition. Mais il s'est assuré par l'examen de ses autres caractères physiques et de ses propriétés chimiques, de son identité avec l'hydrure de benzoyle.

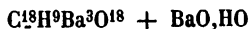
Sur la décomposition de l'acide pyruvique par l'hydrate de baryte,
par M. C. FINCK (1).

L'acide pyruvique peut, d'après sa formule $C^6H^4O^6$, être considéré comme l'homologue de l'acide glyoxylique $C^4H^2O^6$. L'auteur s'est demandé si l'acide pyruvique serait susceptible d'éprouver aussi, sous l'influence d'un excès de base, un dédoublement analogue à celui qu'éprouve l'acide glyoxylique.

L'acide pyruvique a été obtenu par la distillation sèche de l'acide tartrique. Le produit distillé brut a été rectifié, et on a recueilli la partie qui a passé entre 130 et 160°. Cette portion, qui consiste en un mélange d'acide acétique et d'acide pyruvique, étant saturée par l'hydrate de baryte en excès, on obtient un précipité d'un blanc jaunâtre très-soluble dans les acides organiques eux-mêmes. Le sel se sépare de sa dissolution acétique à l'état cristallin; ces cristaux sont un peu solubles dans l'eau, surtout à chaud, et communiquent au liquide une réaction alcaline.

Le précipité est un pyruvate de baryte basique. Le pyruvate neutre de baryte est au contraire assez soluble dans l'eau.

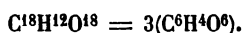
Le précipité du sel barytique a été lavé à l'eau en évitant l'accès de l'air. L'analyse a donné des nombres qui correspondent à la formule



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 182. [Nouv. sér., T. XLVI.]
Mai 1862.

pour le sel desséché à froid; il perd 4 équivalent d'eau à 120°. L'eau bouillante enlève à ce sel une partie de l'hydrate de baryte.

Le passage des pyruvates de l'état cristallin à l'état amorphe tient à ce que la molécule de l'acide pyruvique se triple; l'acide non volatil extrait du sel amorphe possède la formule



On a fait bouillir pendant 10 heures ce pyruvate de baryte avec un excès d'hydrate de baryte dans un appareil mis en relation avec un réfrigérant de Liebig; il ne s'est pas dégagé de produits volatils; le sel amorphe s'est changé en un sel cristallin qui consistait en oxalate de baryte; on l'a séparé par le filtre. La solution filtrée a été traitée par un courant d'acide carbonique pour précipiter l'excès de baryte; on a filtré de nouveau. La liqueur contenait un sel de baryte dont on a extrait l'acide en précipitant par l'acide sulfurique. En concentrant la liqueur, après la filtration du sulfate de baryte, on obtient un sirop épais; dans cette liqueur sirupeuse se déposent des cristaux que l'on peut purifier par des traitements à l'alcool et des cristallisations.

L'acide ainsi obtenu constitue une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud, mais qui lui communique une réaction acide. Cet acide se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions abandonnent par l'évaporation spontanée des cristaux étoilés. L'acide peut fondre et se volatiliser sans altération en employant quelques précautions. Son point de fusion est à 287° environ; la solidification a lieu à 285° (non corrigé).

L'acide se dissout dans l'acide azotique bouillant et cristallise inaltéré par refroidissement. A 100° les cristaux ne perdent pas d'eau.

L'analyse de ces cristaux conduit à la formule



Cette composition est la même que celle de l'acide benzoglycolique. Il en diffère cependant par sa solubilité dans l'alcool et l'éther.

L'auteur donne à cet acide le nom d'*acide uvitinique*.

Les uvitinales de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau et cristallisables. L'alcool précipite les uvitinales de potasse et de soude de leur dissolution aqueuse.

L'uvitinate neutre d'ammoniaque ne précipite pas les sels de zinc, de protoxyde de fer, de nickel et de cobalt; mais il précipite les sels neutres de sesquioxyde de fer et l'acétate neutre de plomb; il fournit des précipités cristallins avec le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent.

Le sel d'argent a pour formule :



L'auteur considère l'acide uvitonique comme bibasique.

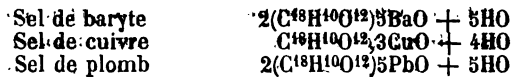
La liqueur sirupeuse qui imprègne les cristaux d'acide uvitonique contient un acide plus énergique que le précédent et que l'auteur appelle *uvitonique*. Il s'unit directement aux oxydes des métaux denses et fournit des sels neutres aux réactifs colorés.

Cet acide est incristallisable ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions ; il est soluble dans l'éther.

Les *uvitonates* sont presque tous solubles et incristallisables ; on les obtient par évaporation à l'état solide et amorphe.

L'acide libre précipite les sels de fer, de plomb, d'argent, de protoxyde et de bioxyde de mercure. Les sels solubles dans l'eau sont, à l'exception des sels alcalins, précipités par l'alcool de leur dissolution aqueuse. Le sel d'argent est extrêmement altérable à la lumière. On a analysé les sels de plomb, de cuivre, de zinc et de baryte.

Le sel de baryte, préparé avec des soins particuliers, débarrassé de baryte en excès par l'acide carbonique, dissous dans l'eau, puis précipité par l'alcool, présente une composition constante :



La formule de l'acide anhydre serait donc :

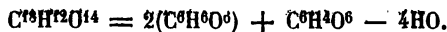


d'après laquelle l'acide saturerait soit 3, soit $2\frac{1}{2}$ équivalents de base.

En admettant que l'acide sature 2 équivalents de base dans les sels neutres, la formule de l'acide libre serait :

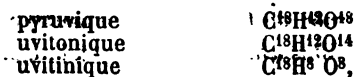


On pourrait y voir un acide conjugué de l'acide lactique et de l'acide pyruvique ; on a :



Par l'action de l'acide azotique bouillant sur l'acide uvitonique il se dégage des vapeurs rutilantes, et il se forme de l'acide oxalique et de l'acide uvitonique.

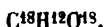
Si l'on rapproche les formules des acides



on voit que les deux derniers acides dérivent de l'acide pyruvique par une perte d'oxygène; celui-ci convertit une autre partie de l'acide pyruvique en acide oxalique. De même l'acide glyoxylique, en présence de la baryte en excès, fournit de l'acide oxalique et en même temps de l'acide glycolique



L'équation est beaucoup plus compliquée pour l'acide pyruvique, parce que sa molécule se triple et devient



Nous croyons inutile de transcrire l'équation que donne l'auteur.

**Sur l'acide cristallisable de la résine du *Pinus Abies*,
par M. Richard L. MALY (1).**

On fait digérer de la colophane concassée pendant quelque temps avec de l'alcool à 70-80° centigrades, et l'on traite ensuite le résidu à chaud avec de l'alcool à 90-92° centigrades. La solution alcoolique encore chaude est filtrée et précipitée par l'eau. Le précipité résineux qu'on obtient se transforme au bout de huit jours ou de trois semaines en une masse de petits cristaux mélangés de résine brune, qu'on peut enlever par des lavages à l'alcool froid. Ces cristaux, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation, présentent une réaction acide et sont solubles dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Leur composition correspond à la formule $C^{44}H^{32}O^5$. Point de fusion = 16,5°.

Cet acide donne des combinaisons amorphes avec les alcalis; le sel d'argent renferme $C^{44}H^{34}AgO^5$. Cette substance, pour laquelle l'auteur propose le nom d'*acide abétique*, est identique avec l'*acide sylvique* de Unverdorben, Trommsdorf, H. Rose, etc., etc. En admettant le poids atomique ancien $C=6,11$, Trommsdorf avait déduit de ses analyses la formule $C^{40}H^{30}O^4$ pour son acide sylvique. Avec l'équivalent nouveau $C=6$ les analyses mêmes de Trommsdorf et de Rose conduisent à la formule $C^{44}H^{32}O^5$. Il en est autrement pour l'acide sylvique que M. Siewert a préparé récemment et qu'il a cru être identique avec l'acide sylvique de Trommsdorf. L'acide de M. Siewert présente en effet une composition exprimée par la formule $C^{40}H^{30}O^4$, et M. Maly propose de conserver pour cette substance le nom d'*acide sylvique*. Pour obtenir cet

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIV, p. 121, Juillet 1881.

acide on soumet la colophane au même traitement que pour la préparation de l'acide abiétique, seulement on précipite la solution alcoolique avec de l'acide sulfurique étendu, au lieu de la précipiter avec de l'eau. L'acide sylvique est donc un produit dérivé de l'acide abiétique, et qui prend naissance par l'action de l'acide sulfurique.

Si l'on fait passer de l'*acide chlorhydrique* dans une solution alcoolique d'acide abiétique, il se dépose un précipité cristallin d'acide sylvique, tandis que la liqueur renferme un nouvel acide qu'on peut précipiter par l'eau. Cette nouvelle substance, que l'auteur nomme *acide sylvino-lique*, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle ne cristallise pas et elle fond à 120°. Sa composition est exprimée par la formule $C^{60}H^{36}O^8$. C'est un acide bibasique. Les sylvinolates de potasse et de soude ne cristallisent pas. Les sels de chaux et d'argent, que l'auteur a analysés, ont les formules $C^{60}H^{34}Ca^2O^8$ et $C^{50}H^{34}Ag^2O^8$. Indépendamment des acides sylvique et sylvino-lique, il se forme, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide abiétique, un peu de matière colorante brune et une huile possédant une odeur particulière.

Le *chlore sec*, en agissant à la température ordinaire sur l'acide abiétique, donne de l'*acide dichlorabiétique*, très-semblable à l'acide primitif, mais dont le point de fusion est situé à 124°.

L'auteur a examiné l'action de l'*acide sulfurique étendu* sur une solution, alcoolique d'acide abiétique dans l'espoir de dédoubler ce corps à l'instar de quelques autres résines acides, en glucose et en un nouvel acide. L'expérience n'a pas confirmé ces prévisions. L'*acide sulfurique concentré* dissout l'acide abiétique. Si l'on ajoute de l'eau à cette solution, immédiatement après sa préparation, la résine se précipite sans aucune altération; mais si l'on ajoute de l'eau seulement après 24 heures, ou après avoir légèrement chauffé la solution, le précipité qu'on obtient alors constitue un nouvel acide qui renferme les éléments de l'acide sulfurique. Les sels alcalins de ce nouvel acide ne sont pas cristallisables; le sel de baryte est insoluble dans l'alcool. Sa composition paraît correspondre à un équivalent d'acide sylvique combiné à un équivalent d'acide sulfurique.

L'auteur a essayé, pour préparer l'éther abiétique, de laisser couler lentement une solution alcoolique de l'acide dans un mélange convenable pour la préparation de l'éther. Dans la partie distillée, on a pu recueillir une couche huileuse, qui probablement est formée par de l'éther abiétique ou par de l'éther sylvique.

En terminant, M. Maly exprime quelques doutes sur la préexistence de l'acide abiétique, corps cristallisable, dans la colophane brute; il

ne se forme probablement que par le contact prolongé de la résine avec l'alcool aqueux (1).

Sur la méthylamine, par M. CAREY LEA (2).

Pour préparer la méthylamine, on prend l'azotate de méthyle obtenu par la distillation de l'alcool méthylique en présence de l'acide azotique et de l'urée; on l'introduit dans un flacon dont il remplit le quart, on y ajoute un volume d'ammoniaque aqueuse un peu supérieur au sien, et l'on abandonne cinq ou six jours au contact jusqu'à ce que l'azotate de méthyle ait disparu. Le liquide est alors distillé avec de la potasse caustique et les vapeurs sont reçues dans l'eau.

La solution obtenue de cette manière renferme de l'ammoniaque, de la méthylamine, de la diméthylamine et de la triméthylamine; la séparation de ces bases offre de telles difficultés que jusqu'ici la méthylamine seule a pu être isolée par M. Carey Lea, à l'état de pureté. Pour cela la solution des bases est saturée exactement par l'acide oxalique et évaporée aussi loin que possible au bain-marie. La masse pâteuse est soumise à l'ébullition dans une fiole pendant quelques minutes avec de l'alcool à 42° Baumé; on laisse refroidir, puis on filtre; tout l'oxalate d'ammoniaque reste à l'état insoluble. La liqueur filtrée se sépare bientôt par l'évaporation spontanée en deux couches, dont l'inférieure, formée uniquement d'oxalate de méthylamine, ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. Ce produit est ensuite purifié deux ou trois fois par l'alcool absolu, ou par un mélange à parties égales d'éther et d'alcool à 42° Baumé. Enfin l'oxalate de méthylamine pur est décomposé par la distillation en présence de la potasse caustique; mais comme l'opération donne naissance à des soubresauts violents, il est préférable de transformer d'abord le sel, au moyen de l'azotate de baryte, en azotate de méthylamine, dont la décomposition n'offre pas les mêmes inconvénients.

Aux réactions de la méthylamine qu'a fait connaître M. Wurtz, M. Carey Lea ajoute les suivantes : cette base précipite en blanc les sels de cérium, de zircone, et ne peut redissoudre les précipités formés; elle précipite l'alumine et celle-ci se redissout dans un excès; avec le perchlorure d'antimoine, elle donne un précipité rouge brunâtre; avec

(1) On sait que M. Baup et M. Cailliot ont décrit, sous le nom d'acide abiétique un acide extrait de la résine du *Pinus abies*. L'analyse de ces produits n'ayant pas été faite, on ignore s'ils sont identiques entre eux et avec le produit obtenu par M. Malý. A. W.

(2) *Chemical News*, t. vi, p. 66, n° 138. Juillet 1862.

le protochlorure de palladium, un précipité couleur de chair; mais ce qui la distingue surtout de l'ammoniaque et des bases éthyliques, c'est qu'elle donne avec le bichlorure de molybdène un précipité rougeâtre insoluble dans un excès, et ne précipite pas le protochlorure du même métal.

Le précipité formé lorsqu'on ajoute un excès de méthylamine à une solution de protochlorure de palladium; et qui se présente sous la forme d'aiguilles couleur de chair, est un méthylamino-chlorure de palladium correspondant à la formule $C^2H^6NPdCl + HO$ (1). Si l'on opère inversement, c'est-à-dire si la solution de palladium est en excès, on obtient un sel en belles lames brun-rouge, qui est le chloropalladite de méthylamine $C^2H^6NCl, PdCl$. (Chlorure double de méthylammonium et de palladium.)

Le picrate de méthylamine cristallise en lamelles jaunes brillantes; il est légèrement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sur la triéthylamine, par M. CAREY LEA (2).

On sait que M. Carey Lea prépare les bases éthyliques en faisant agir l'ammoniaque sur l'azotate d'éthyle et séparant ensuite les bases au moyen de leurs picrates, qui présentent les uns et les autres des solubilités différentes. Pour appliquer avec succès cette méthode de séparation à la préparation de la triéthylamine, l'auteur est forcé de modifier un peu la marche générale de la préparation, de manière à forcer autant que possible la proportion de cet alcali. Il prend donc trois volumes d'azotate d'éthyle, trois volumes d'ammoniaque aqueuse et deux volumes d'alcool absolu; introduit le mélange dans des tubes scellés et chauffe à 100° pendant quatre heures. Les tubes étant alors ouverts, il en sature le contenu très-exactement par l'acide azotique, évapore au bain-marie, reprend la masse pâteuse par quatre volumes d'alcool absolu, ajoute à la solution alcoolique une quantité convenable de soude caustique et procède à la distillation; seulement, au lieu de recueillir les produits volatils dans l'eau, il les dirige dans un mélange de trois volumes d'azotate d'éthyle et de deux volumes d'alcool absolu placés dans un mélange réfrigérant. Ce liquide saturé des vapeurs al-

(1) Chlorure de méthyl-palladammonium. $\left. \begin{array}{l} C^2H^6 \\ Pd \\ H \\ H:1 \end{array} \right\} Az, Cl + HO. M. Carey Lea$

n'a dosé dans ce sel que le palladium, et ce dosage n'est point très-correct.

A. Wz.

(2) *Chemical News*, t. vi, n° 142, Août 1862.

calines est introduit dans de nouveaux tubes scellés et chauffé une seconde fois au bain-marie.

En opérant ainsi, la proportion d'éthylamine produite est très-faible; la diéthylamine représente les trois quarts et la triéthylamine le quart du mélange de bases éthyliques. Aussi, lorsqu'on convertit ces bases en picrates, le picrate de diéthylamine se sépare-t-il sous la forme d'une huile lourde; mais préalablement les picrates de triéthylamine et d'éthylamine cristallisent en aiguilles jaunes. Pour séparer ces deux dernières, après avoir décomposé leurs picrates par un alcali, les avoir distillées et recueillies dans l'eau, on agite leur solution, moyennement concentrée, avec un dixième de son volume d'éther; celui-ci dissout la triéthylamine et laisse l'éthylamine en solution dans l'eau.

La triéthylamine est un liquide plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide et flottant à sa surface comme une matière huileuse, lorsque la proportion d'eau est insuffisante pour la dissoudre; elle a une odeur ammoniacale agréable. Elle donne avec les sels de zircon, de glucine, de cadmium, de zinc, des précipités blancs insolubles dans un excès; celui qu'elle fournit avec l'alumine se dissout promptement et complètement dans un excès de réactif. Elle précipite les sels de nickel en vert; ceux de cobalt en bleu verdâtre, les protosels d'étain en blanc, l'azotate d'argent en brun, le perchlorure d'antimoine en brun rougeâtre, les sels d'urane en jaune, ceux de mercure en blanc jaunâtre, ceux de fer en vert grisâtre, ceux de cuivre en bleu, ceux de manganèse en blanc brunâtre, ceux de magnésie et de cérium en blanc, et tous ces précipités sont insolubles dans un excès d'alcali. Le précipité formé dans le bichlorure d'étain est redissous par cette base; celui qui prend naissance dans l'acétate de plomb est insoluble dans un excès d'alcali, mais soluble dans un excès de sel plombique. La triéthylamine ne précipite pas les sels de platine et de palladium; sa réaction la plus caractéristique est celle qu'elle fournit avec le chlorure d'or, avec lequel elle donne un précipité jaune, insoluble dans un excès et noircissant rapidement par suite de la formation de protoxyde d'or. Cette réduction est accompagnée d'un dégagement d'aldéhyde.

Le chlorhydrate de triéthylamine cristallise aisément en lamelles blanches; il n'est pas deliquescent, possède une très-grande combustibilité, mais peut être aisément volatilisé sans décomposition.

Le sulfate est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; évaporé dans le vide, il donne une masse cristalline non définie; la triéthylamine ne donne pas de sel double avec le sulfate de zinc.

L'azotate reste liquide à la température ordinaire et ne peut cristalliser; évaporé dans le vide, il reste sous la forme d'un sirop épais (4).

Sur la présence de l'oxyde xanthique dans les guanos ne contenant pas d'acide urique, par M. PHIPSON (2).

Quelques guanos de l'île Jarvis ne contiennent pas d'acide urique, ou du moins n'en renferment que des traces, tandis qu'on y trouve une proportion notable d'oxyde xanthique. Aussi ces guanos ne renferment-ils que 0,46 d'azote et sont-ils bien inférieurs aux produits du Pérou.

L'oxyde xanthique a été signalé dans le guano, il y a quelques années, par M. Unger; pour l'extraire, M. Phipson fait bouillir la matière une ou deux fois avec de la soude caustique, filtre, puis précipite par un courant d'acide carbonique l'oxyde xanthique, qu'il recueille ensuite sur un filtre. Dans les guanos en question la proportion de ce composé s'élève à environ 0,25 0/0.

(1) *Lettre de M. Carey Lea aux Rédacteurs :*

« Je viens de remarquer dans le *Répertoire* t. iv, août. que deux chimistes ont cru devoir réclamer contre moi, parce que je n'aurais pas mentionné dans mes mémoires leurs travaux sur des sujets qu'eux aussi ont étudiés.

« Rien n'a été plus éloigné de ma pensée que de leur faire une injustice, même indirecte. M. Juncadella objecte qu'il avait démontré avant moi la production de l'éthylamine et de la méthylamine au moyen des éthers éthylnitriques et méthyl-nitriques. Dans le premier (*American Journal of Sciences*, juillet 1861), d'une série de Mémoires que j'ai publiés sur ces bases éthyliques et méthyliques, je n'ai pas manqué de citer M. Juncadella pour avoir décrit le premier cette réaction. Il n'avait pourtant parlé que de l'éthylamine et de la méthylamine, sans avoir constaté la présence abondante des bases résultant d'une substitution plus avancée.

« M. Roussin objecte qu'en traitant des produits de réduction de l'acide picrique, je n'aurais pas cité ses observations sur ce point. Je répondrai que bien que cet extrait de mon mémoire n'ait paru dans le *Répertoire* qu'en juin 1862, il a été publié longtemps avant. Il porte la date d'avril 1861. Il est même cité dans le *Répertoire* pour 1861 (p. 417). A ces observations qui avaient été faites peut-être antérieurement à celles de M. Roussin, j'attachais très-peu d'importance et ne les mentionnais qu'en passant dans un mémoire dont d'autres réactions faisaient le sujet principal. Pour avoir été détachés et publiés seuls dans l'extrait, ils ont acquis un air d'importance que j'étais loin d'y attribuer. Enfin, si j'écrivais un mémoire sur ce sujet, je n'aurais pas passé sous silence les faits cités par M. Pugh, qui a remarqué ces colorations il y a longtemps. (Gmelin, xi, 219. (Ed. Anglaise.) Pour la dinitronaphtaline, la réaction telle que je l'ai décrite n'a lieu que dans des conditions particulières (énorme excès de lessive alcalin par rapport à la dinitronaphtaline, 100 à 200 pour un); conditions qui n'avaient pas été précisées avant moi. Au reste, je suis bien éloigné de vouloir ôter à M. Roussin le mérite des découvertes qu'il a faites dans les réactions naphthylques. »

M. CAREY LEA.

(2) *Chemical News*, t. vi, p. 16, n° 136. Juillet 1862.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les cristaux des chambres de plomb, par M. B. WEBER (1).

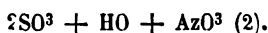
Pour obtenir les cristaux purs, l'auteur a fait arriver de l'acide sulfurique sec dans de l'acide azotique fumant bien refroidi. Quand le contenu de la fiole a été transformé en bouillie cristalline, on l'a étendu sur une brique et on l'a laissé sécher sous une cloche avec de l'acide sulfurique; au bout de deux ou trois jours la substance a été sèche et dans un état convenable pour l'analyse.

On obtient les mêmes cristaux en faisant agir l'acide hypoazotique sur l'acide sulfurique anglais; mais il est plus difficile, dans ce cas, de les purifier des acides qui les imprègnent.

L'analyse a donné :

Acide sulfurique	63,3
Eau	10,0
Azote	10,1
Oxygène (en excès sur AzO^2)	5,9

Ces nombres conduisent à la formule :

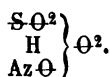


On ne peut pas admettre avec M. Weltzien que ce composé renferme de l'acide hypoazotique; la quantité d'oxygène contenue infirme cette supposition.

L'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide hypoazotique fournit, avec dégagement de gaz, une masse fusible, blanche, cristalline, dont la composition approximative est $2SO^3 + AzO^3$, et qui se dissout dans l'eau sans produire la vive réaction que semblerait devoir donner un corps renfermant 70 % d'acide sulfurique anhydre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 423. 1862. N° 7. — *Monatsberichte der Koeniglichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Févr. 1862.

(2) Cette formule peut s'écrire d'une manière très-simple :



Si cette formule était exacte, les cristaux des chambres de plomb ne seraient que de l'acide sulfurique dans lequel 1 atome d'hydrogène serait remplacé par le radical AzO de l'acide azoteux. Nous ferons observer que l'idée d'envisager les cristaux comme un hydrate du composé $2SO^3, AzO^3$ n'est pas nouvelle.

Nous devons faire remarquer aussi que les cristaux résultant de l'action de l'acide hypoazotique sur l'acide sulfurique sont en usage dans l'industrie. M. Guinon les prépare et les emploie depuis plusieurs années comme un oxydant énergique dans plusieurs opérations de teinture.

C. F.

Sur une combinaison d'iodate de soude et de bromure de sodium,
par M. RAMELSBERG (1).

On obtient ce sel en dissolvant l'iodate de soude dans une solution concentrée et chaude de bromure de sodium. Par le refroidissement, il se dépose en lamelles hexagonales qui paraissent appartenir au type rhomboédrique. Les eaux-mères fournissent du bromure de sodium cristallisé avec 4HO.

Le sel double est très-soluble dans l'eau.

Il contient :

Brome	27,13
Sodium	7,80
Soude	5,64
Acide iodique	31,36
Eau	27,59
	<hr/>
	99,52

On peut exprimer ces rapports par la formule :



Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le
platine [suite] (2), par M. C. CLAUS (3).

Bases ammoniaco-ruthéniques. Dans l'opinion de l'auteur, ces corps ne se rapportent pas au type ammoniacque : ce sont des combinaisons ammoniacales copulées, appartenant au type eau, et dans lesquelles le métal joue son rôle ordinaire de radical de base, et détermine la capacité de saturation sur laquelle l'ammoniacque n'exerce aucune influence. L'ammoniacque ne fait que rendre soluble l'oxyde métallique insoluble, et le transforme en une base soluble et énergique.

Pour distinguer ces nouvelles bases des ammoniacques, M. Claus leur donne le nom d'*ammiacques* : ainsi, par exemple, pour lui, le corps AzH^2Ru est le *ruthène-monoammiacque*; $2\text{AzH}^3, \text{RuO}$ est de l'oxyde de *ruthène-diammiacque*, etc.

Ainsi qu'on l'a déjà établi dans un précédent mémoire, les bases du ruthénium se préparent à l'aide du chlorure double d'ammoniacque et de ruthénium $\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{RuCl}^2$; plus loin, on indiquera la manière dont ce corps peut être obtenu facilement.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 436. 1862. N° 7. — *Monatsberichte der Koeniglichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Fév. 1862.

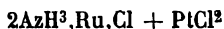
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 129. 1862. N° 3. — *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg*, T. IV.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. III, p. 121.

Chlorure de ruthène-diammniaque $2\text{AzH}^3, \text{RuCl} + 3\text{HO}$. 16 grammes de chlorure rouge ammoniaco-ruthénique dissous dans 250 grammes d'eau, sont additionnés d'un demi-litre d'ammoniaque caustique et de 16 grammes de carbonate d'ammoniaque. Le mélange est maintenu pendant 1 heure au moins à l'ébullition, jusqu'à ce que la liqueur ait passé du rouge cerise foncé au jaune d'or, puis le tout est évaporé à sec au bain-marie. La masse cristalline, réduite en poudre fine, est mise en digestion avec 16 grammes d'eau, puis jetée sur un filtre et lavée à l'alcool faible jusqu'à dissolution complète du sel ammoniacal libre. Après dessiccation, le sel est dissous à chaud dans 60 grammes d'eau, avec addition d'un petit fragment de carbonate d'ammoniaque, et la solution filtrée à chaud. Par le refroidissement, elle abandonne le sel en beaux cristaux rhomboïdaux obliques d'un jaune d'or. Ils ne sont pas très-solubles dans l'eau froide et ne se dissolvent pas du tout dans l'alcool. Le sel renferme 3 molécules d'eau qu'il ne perd pas même à 120° ; lorsqu'on élève beaucoup la température, l'eau se dégage; mais en même temps le sel se décompose et laisse du ruthénium métallique blanc d'argent, en éponge.

Sa solution a une grande tendance à former des combinaisons peu solubles avec les solutions d'autres sels métalliques. La potasse caustique n'en dégage pas d'ammoniaque à la température ordinaire; par contre, le foie de soufre met immédiatement l'ammoniaque en liberté. L'oxyde d'argent la transforme en une base soluble ayant la plupart des propriétés de la potasse.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution du sel précédent, on obtient immédiatement un précipité renfermant



et ressemblant au chlorure double de platine et d'ammonium. Il se distingue cependant de ce dernier, parce qu'il est cristallisé en petites aiguilles microscopiques.

Les sels oxygénés de la base se préparent par double décomposition avec le chlorure de ruthène-diammniaque et les sels d'argent des divers acides. Ils sont très-solubles dans l'eau et pour la plupart insolubles dans l'alcool.

Le *sulfate d'oxyde de ruthène-diammniaque* $2\text{AzH}^3, \text{RuO}, \text{SO}^3 + 4\text{HO}$ se présente en belles tables rhombiques d'un jaune d'or, parfaitement transparentes, mais perdant à l'air une partie de leur eau, et devenant alors opaques, et d'un aspect métallique.

L'*azotate* renferme 2HO et forme de petits prismes rhomboïdaux d'un

jaune de soufre et d'un vif éclat. Il fond lorsqu'on le chauffe, et se décompose ensuite avec une légère détonation. On l'a analysé en le décomposant par le sulfhydrate de sulfure de barium, à l'ébullition, recueillant l'ammoniaque dégagée, et dosant d'un autre côté l'azotate de baryte resté dans la liqueur et le ruthénium, après l'avoir transformé en sulfate, puis en oxyde.

Le carbonate $2\text{AzH}^3, \text{RuO}, \text{CO}^2 + 5\text{HO}$ est soluble et très-alcalin. Il cristallise en prismes rhombiques d'un jaune clair.

La base libre $2\text{AzH}^3, \text{Ru}, \text{O}$ ne peut pas être obtenue solide; elle se décompose, en perdant la moitié de l'ammoniaque qu'elle renferme, en une autre base aussi énergique. L'oxyde de *ruthène-biammniaque*, en solution, se comporte comme la potasse; il attire l'acide carbonique de l'air, chasse l'ammoniaque de ses combinaisons, précipite les oxydes métalliques, dissout l'alumine, mais non pas les oxydes de cuivre et d'argent.

L'oxyde de *ruthène-monoammniaque* $\text{AzH}^3, \text{RuO} + 5\text{HO}$ s'obtient par l'évaporation dans le vide sec de la solution de la base précédente. Il se présente alors comme une masse spongieuse d'un brun jaune, formée de petites lamelles cristallines très-déliquescentes, et possède lorsqu'il est en solution les propriétés de l'oxyde de *ruthène-biammniaque*. Il exerce sur la langue une action caustique plus vive que celle de la potasse caustique. Ses sels ressemblent à ceux de la *biammniaque*, mais sont d'une couleur plus foncée.

Les deux séries de sels des bases précédentes répondent à celles des bases de Reiset.

Sur la préparation du chlorure rouge ammonio-ruthénique $\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{RuCl}^2$, et sur les différentes méthodes proposées pour attaquer l'osmiure d'iridium. Parmi toutes les méthodes proposées pour attaquer l'osmiure d'iridium, M. Claus donne la préférence à l'ancienne méthode de Vauquelin, l'attaque par fusion avec le salpêtre; il la modifie toutefois en ajoutant au salpêtre de la potasse caustique. Il ne recommande point l'emploi du peroxyde de barium, indiqué par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, parce que, suivant lui, lorsqu'on précipite la baryte par l'acide sulfurique, une quantité notable des métaux du platine est entraînée par le sulfate de baryte.

Voici comment il a opéré : l'osmiure d'iridium a été maintenu au rouge vif, pendant une heure et demie environ, par portions de 90 grammes, avec 180 grammes d'azotate de potasse et 90 grammes de potasse caustique, dans un creuset d'argent d'un litre. Le creuset d'argent était protégé par un creuset de Hesse dont le fond était recouvert

de magnésie. La masse fondue a été décantée soigneusement dans une capsule de fer, et la fusion a été répétée sur une nouvelle portion de minerai. La partie non attaquée, restée au fond du creuset, a été traitée de nouveau par le nitre et la potasse à deux ou trois reprises, et s'est réduite alors à 30 grammes (sur 420) qui ont été mis de côté. Les masses fondues provenant des diverses opérations ont été concassées et introduites dans un flacon bouché, avec 14 litres d'eau, et agitées jusqu'à dissolution. Après quatre heures de repos dans un lieu obscur, la liqueur claire a été décantée à l'aide d'un siphon, et le précipité noir resté au fond du flacon a été jeté sur un entonnoir bouché avec de l'asbeste et soigneusement lavé.

La liqueur renfermait de la potasse libre, de l'azotite, de l'osmite, du ruthéniate et de l'azotate de potasse, une petite quantité d'acide osmique libre, mais pas trace des autres métaux du platine.

La poudre noire était formée principalement d'oxyde d'iridium et d'iridate acide de potasse, de sesquioxyde de ruthénium, des oxydes d'osmium OsO_2 , de fer, et des traces d'oxydes de cuivre et de palladium, tous solubles dans les acides; des oxydes d'iridium, de platine et de rhodium insolubles dans les acides, et enfin d'une petite portion de minerai non attaqué. Ce mélange a été soumis à la fusion avec la potasse et le nitre, et traité comme le minerai primitif. On a obtenu de la sorte une liqueur qui a été réunie à la première et un résidu renfermant encore environ $\frac{1}{4}$ du ruthénium contenu dans le minerai.

La solution, neutralisée soigneusement par l'acide azotique étendu, a laissé déposer un abondant précipité noir. Lorsque le dépôt a été complet, on a décanté, on a recueilli le précipité sur un filtre et on l'a lavé. Ce précipité est formé principalement d'hydrate d'oxyde d'osmium $\text{OsO}_2 + 2\text{HO}$ renfermant environ de 15 à 20 % de sesquioxyde de ruthénium. La liqueur, de son côté, contient de l'acide osmique (OsO_4), de l'acide perruthénique et toujours du bioxyde de ruthénium.

Le précipité noir fournit facilement le sel rouge de ruthénium. La quantité totale de ce précipité était de 240 grammes, renfermant un peu plus de 30 grammes d'hydrate de sesquioxyde de ruthénium. On l'a traité par 1 kilogramme d'acide chlorhydrique et 1,5 d'acide azotique, dans une cornue munie d'un grand récipient et bien refroidi où il se condense de l'acide osmique. On a distillé avec précaution jusqu'à ce que le contenu de la cornue fût devenu visqueux; le résidu était formé de bichlorure de ruthénium RuCl_2 avec une petite quantité de sesquichlorure Ru^2Cl_3 , et pouvait encore retenir des traces de chlo-

rure osmique. On peut s'assurer de la présence de l'osmium en calcinant une petite partie de la substance dans une cuillère de platine qu'on porte alternativement dans la partie oxydante et dans la partie réductrice de la flamme d'une lampe à alcool. Si la matière contient de l'osmium, il se produit tout à coup une vive lumière dans la flamme oxydante. Dans ce cas, il faut répéter la distillation avec le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, et cela jusqu'à ce que tout l'osmium soit chassé. On ne risque pas de perdre du ruthénium à l'état d'acide perruthénique; il ne s'en forme jamais dans ces circonstances.

Tout l'osmium étant ainsi chassé, on dissout le résidu dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante; on ajoute un peu de sel ammoniac et on laisse refroidir. Après quelque temps, ce qui pouvait se trouver de sesquichlorure de ruthénium dans le mélange se dépose sous la forme d'un sel brun renfermant $2\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{Ru}^2\text{Cl}^3$. On sépare ce précipité et on ajoute beaucoup de sel ammoniac dans la solution chaude de chlorure, puis on laisse refroidir. Le chlorure double $\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{RuCl}^3$ se dépose sous forme de poudre d'un rouge foncé. Les eaux-mères en fournissent une nouvelle portion lorsqu'on les évapore rapidement. Le tout est réuni sur un filtre et lavé à l'alcool faible pour enlever le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel double est alors déjà assez pur pour pouvoir servir à la préparation des bases; il ne peut renfermer que des traces du sel brun, qui ne gênent pas pour cette préparation. Si on veut l'avoir entièrement pur, il faut le traiter par une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre complètement et faire cristalliser la solution par évaporation. Il se dépose alors en beaux octaèdres, qui fournissent par la calcination le ruthénium parfaitement pur. On a obtenu environ 30 grammes de ce chlorure double.

La liqueur très-peu colorée dans laquelle s'est déposé le précipité noir (mélange d'hydrate d'oxyde d'osmium et de sesquioxyde de ruthénium) renferme encore du ruthénium en quantité notable, à l'état d'oxyde et d'acide perruthénique, avec beaucoup d'acide osmique.

On la distille avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout l'acide osmique ait été chassé. La liqueur qui reste dans la cornue contient beaucoup d'azotate de potasse, qu'on sépare en partie par cristallisation; on évapore ensuite à siccité. On reprend par l'eau et on précipite le ruthénium par le sulphydrate d'ammoniaque en présence d'une petite quantité d'acide. Le sulfure de ruthénium se transforme en oxyde par simple calcination, ou en sulfate par l'action de l'acide azotique.

Quant à l'osmium, le meilleur moyen de l'obtenir consiste à distiller les liqueurs renfermant l'acide osmique; ce dernier passe avant les autres acides, et peut être précipité par l'hydrogène sulfuré à l'état d'oxysulfure. Ou bien encore on sature la liqueur par la potasse caustique, on ajoute de l'alcool pour transformer l'osmiate de potasse en osmate; l'addition de sel ammoniac en poudre précipite alors presque tout l'osmium sous forme de chlorure de la base osmique, d'un jaune isabelle. Ce dernier procédé a été indiqué par M. Fremy.

Il est utile de faire remarquer que la transformation du sesquichlorure de ruthénium en bichlorure par l'acide azotique est très-difficile lorsqu'on opère sur du ruthénium pur; elle est beaucoup favorisée par la présence de l'oxyde d'osmium.

Une autre observation importante, c'est que le procédé de fusion décrit plus haut ne donnerait pas de bons résultats avec des minerais pauvres en osmium et en ruthénium. Dans ce cas, il pourrait entrer de l'iridium en dissolution à l'état d'iridate basique de potasse. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas traiter une troisième fois par le nitre et la potasse la poudre noire attaquée déjà deux fois. Elle est assez appauvrie en ruthénium et en osmium pour que l'on puisse craindre de dissoudre une partie de l'iridium.

Pour en extraire l'osmium et le ruthénium, on peut la traiter de la manière suivante : On la soumet à la distillation avec de l'eau régale; l'osmium distille à l'état d'acide osmique, et tout se dissout à l'exception de la combinaison insoluble des oxydes de rhodium et de platine, avec un peu d'oxyde d'iridium. Le liquide restant dans la cornue est concentré dans une capsule et abandonné à la cristallisation. L'iridium se sépare en grande partie sous forme d'une poudre cristalline noire, qui renferme $KCl + IrCl^2$. Les eaux-mères de ces cristaux, additionnées d'une petite quantité de sel ammoniac, laissent déposer le reste de l'iridium à l'état de chlorure iridio-ammonique. Les sels de ruthénium restent dissous. Une nouvelle addition de chlorhydrate d'ammoniaque précipite le ruthénium à l'état de chlorure brun ($2AzH^4Cl, Ru^2Cl^3$) à peu près pur. On a obtenu environ 30 grammes de ce composé, ce qui, avec la quantité de sel rouge précédemment recueillie, donne à peu près 6,5 % de ruthénium métallique extrait du minerai employé. On a obtenu en même temps 450 grammes de sel d'iridium renfermant encore une petite quantité de ruthénium et de platine.

Pour l'attaque des résidus riches en rhodium, M. Claus reconnaît l'excellence de la méthode de MM. H. Deville et Debray, qui consiste à les traiter par fusion avec du plomb et de la litharge, et à dis-

soudre le plomb du culot métallique à l'aide de l'acide azotique. Seulement, au lieu de fondre ensuite la poudre insoluble dans l'acide azotique avec du peroxyde de barium et de l'azotate de baryte, il préfère traiter cette poudre par le chlore humide et le sel marin au rouge sombre, comme l'a fait M. Wöhler. Ce procédé s'applique particulièrement au rhodium, que le chlore attaque très-facilement dans ces conditions. Les solutions obtenues doivent être additionnées d'une petite quantité d'acide azotique et chauffées, pour transformer le sesquichlorure d'iridium en bichlorure; et le sel d'iridium doit être séparé ensuite par précipitation fractionnée au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'auteur discute encore quelques points secondaires sur lesquels il n'est pas entièrement d'accord avec les chimistes français : entre autres les rapprochements à faire entre les métaux de la série du platine avec divers autres métaux.

Il fait enfin remarquer, au sujet d'un travail récent de M. Martius, que l'osmiocyanure potassique, obtenu par ce chimiste en présence du ferrocyanure, devait renfermer une partie de ce dernier sel qui est isomorphe avec lui. L'osmiocyanure préparé par le cyanure de potassium et le chlorure ammonio-osmique est parfaitement incolore et cristallise en belles tables du type du prisme droit à base carrée. Le ruthénocyanure potassique se comporte de même; préparé avec le ferrocyanure, il est jaune et contient du fer, tandis qu'à l'état de pureté, il est tout à fait incolore.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la composition de la colombite (bavérite), par M. H. ROSE (1).

M. H. Rose a analysé lui-même et a fait analyser par ses élèves un grand nombre de colombites de diverses localités. Il a reconnu que les colombites des États-Unis et de Bavière sont le plus souvent dans un état de décomposition plus ou moins avancé qui se trahit par la densité plus grande des échantillons et par leur poussière noire ou tirant sur le noir.

(1) *Monatsberichte der Koeniglichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Février 1862. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 438. 1862. N° 7.

Les colombites du Groenland et celles des monts Ilmène (Sibérie), sont, par contre, inaltérées; leur densité est plus faible et constante, et leur poussière est rouge.

Dans 9 échantillons provenant de Bodenmais, la densité variant de 6,39 à 5,698, le rapport de l'oxygène des bases (protoxydes de fer et de manganèse) à celui de l'acide hyponiobique a varié de 1 : 4,07 à 1 : 3,16.

Pour les colombites des États-Unis, la densité n'a pas dépassé 6,04, et le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide, 1 : 3,63.

Quant aux échantillons provenant du Groenland, leur densité est de 5,374 à 5,376, et, lorsqu'ils sont réduits en poudre, de 5,4. Dans 3 analyses, on a trouvé le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide de

1 : 3,08, 1 : 3,11, 1 : 3,14.

La colombite de l'Ilmène renferme une petite quantité d'oxyde d'urane, mais pas d'yttria ni de magnésie, comme on l'avait annoncé. La densité est de 5,461 à 5,447. Le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide hyponiobique a été trouvé de 1 : 3,06.

Sur la parisite de Kischtim, nouvelle substance minérale,
par M. Th. KOROVAEFF (1).

L'auteur donne le nom de parisite de Kischtim à une substance trouvée dans les lavages d'or du fleuve Borsowka, dans les mines de Kischtim (Oural), et qui présente de grands rapports par sa composition avec la parisite de Shuzo.

Le nouveau minéral n'était pas cristallisé; couleur jaune-brun, à poussière plus claire, cassure subconchoïdale; éclat gras passant au vitreux, friable et transparent en lames minces. Densité, 4,784.

Il perd son éclat au chalumeau et devient mat; à une plus forte chaleur, il devient lumineux, et prend alors, après le refroidissement, un vif éclat et une couleur rouge-brique. Il est soluble dans les flux et colore le borax en jaune rouge au feu d'oxydation, à chaud; à froid, le verre devient jaunâtre. Calciné dans un tube, il perd de l'eau. Avec l'acide sulfurique, on reconnaît facilement la présence du fluor. Le nouveau minéral est soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud, avec effervescence. La liqueur acide n'est pas précipitable par l'hydrogène sulfuré. Quand elle est neutre, le sulfhydrate d'ammoniaque y forme

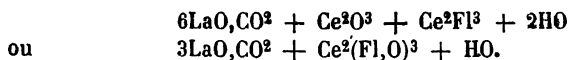
(1) *Bulletins de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. IV. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 442. N° 7.

un volumineux précipité, insoluble dans la potasse caustique, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

L'analyse a donné les nombres suivants (moyenne de trois opérations) :

Acide carbonique	17,19
Eau	2,20
Lanthane	36,56
Cérium	27,81
Fluor	6,35
Oxygène (perte)	9,19
	<hr/>
	99,30

L'auteur déduit de là la formule :



Le nouveau minéral se distingue de la parisite de Musso (Nouvelle-Grenade) par l'absence de la chaux et par la présence du sesquioxyde de cérium.

Sur quelques météorites de l'Amérique du Nord,

par M. RAMMELSBERG (1).

Météorite tombée en mars 1843, à Bishopville (Caroline du Sud).

L'acide chlorhydrique concentré a dissous 7,55 % de la masse totale.

La partie dissoute renfermait :

Silice	2,29
Peroxyde de fer	0,97
Protoxyde de manganèse	0,20
Magnésie	3,51
Chaux	0,58
	<hr/>
	7,55

La partie insoluble a donné à l'analyse :

Silice	60,86
Alumine	3,00
Peroxyde de fer	0,31
Magnésie	34,48
Chaux	0,11
Soude	1,26
Potasse	0,93
	<hr/>
	100,95

Trois autres échantillons envoyés par M. Shepard à M. Hörnes, comme météorites de Waterloo (Seneca-County, New-York), de Richland

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 83. 1862. N° 2.

(Caroline du Sud), et comme fer météorique de Rutherford (Caroline du Nord), sont, les deux premiers, des argiles, et le dernier une fonte blanche de mauvaise qualité.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la recherche médico-légale des taches de sang,
par M. O. L. ERDMANN (1).

M. Erdmann recommande l'emploi de la réaction signalée par M. Teichmann (2) et appliquée d'abord par M. Brücke (3). D'après M. Teichmann, le sang frais ou bouilli donne, avec l'acide acétique concentré, une substance rouge cristallisée qu'il a désignée sous le nom d'hémine. C'est la matière colorante du sang qui donne naissance à ce produit. Lorsque le sang, après sa coagulation, a été dépouillé par l'eau des sels qu'il contenait, il faut ajouter, en même temps que l'acide acétique, un sel neutre comme, par exemple, le chlorure de sodium.

La meilleure manière d'opérer est la suivante : la tache soupçonnée est épuisée à la manière ordinaire avec de l'eau distillée; une partie de la liqueur est placée dans un verre de montre, et évaporée avec une goutte d'une solution de sel marin dans le vide sec. Le résidu est examiné soigneusement au microscope; s'il ne renferme rien qui puisse être confondu avec les cristaux d'hémine, il est humecté d'acide acétique cristallisable. L'acide acétique est évaporé au bain-marie, et le résidu est de nouveau examiné au microscope, après avoir été mouillé avec quelques gouttes d'eau.

M. Erdmann regarde la production des cristaux d'hémine comme le seul moyen de reconnaître la présence du sang dans beaucoup de cas.

Sur la présence de combinaisons de sous-oxyde d'argent dans des aceries d'argent, par M. LEMSEN (4).

Ayant traité par le sulfhydrate d'ammoniaque en excès des résidus d'argent, et ayant fondu avec du nitre et du carbonate de soude le

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 1. 1862. N° 1.

(2) *Pfeuffer's und Henle's Zeitschrift für Medicin*, T. III, p. 357, et T. VIII, p. 141.

(3) *Chemisches Centralblatt*. 1859, p. 312. — *Zeitschrift für Natur und Heilkunde in Ungarn*. 1857.

(4) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXV, p. 97. 1862. N° 2.

précipité, qui renfermait, outre le sulfure d'argent, des sulfures de fer et de zinc, l'auteur a trouvé, au-dessus du culot d'argent, une croûte compacte d'un vert olive, recouverte par une poudre fine d'une belle couleur.

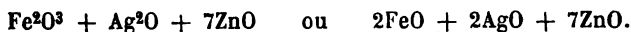
La scorie compacte renfermait :

Oxyde de zinc	37,87
Peroxyde de fer	8,39
Soude	6,02
Oxyde d'argent	39,20
Partie insoluble	8,76
	<hr/>
	100,24

La poudre a donné à l'analyse les nombres suivants :

Partie insoluble	5,62
Peroxyde de fer	12,13
Oxyde de zinc	46,30
Protoxyde d'argent	35,73
	<hr/>
	99,78

rapports que l'auteur exprime par les formules :



Il incline à admettre que l'argent est contenu dans ce composé à l'état de sous-oxyde.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés de l'acide benzoïque et de l'acide hippurique,
par M. R. OTTO (1).

On introduit l'acide hippurique brut dans un ballon de grande dimension et on le recouvre d'acide chlorhydrique, puis on ajoute, par petites portions, du chlorate de potasse. La réaction se passe assez tranquillement, et, pour l'entretenir, il faut chauffer légèrement le ballon de temps à autre. Si l'on élevait trop la température, ou si l'on ajoutait trop de chlorate de potasse à la fois, il pourrait se produire des explosions avec projection de matière. Après avoir introduit tout le chlorate, on porte le liquide jusqu'à l'ébullition et on l'en-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 129. [Nouv. sér., t. XLVI.]
Mai 1862.

lève rapidement du feu. Par le refroidissement, les produits chlorés se déposent au fond du ballon sous forme d'une masse huileuse jaunâtre. On décante les eaux-mères et on lave la masse avec de l'eau froide aussi longtemps que celle-ci lui enlève des sels.

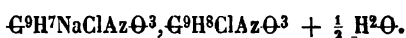
On parvient à séparer l'acide monochlorohippurique et l'acide dichlorohippurique, qui se trouvent mélangés dans le produit, en faisant bouillir celui-ci dans de l'eau qui dissout, à chaud, beaucoup plus facilement l'acide monochloré que l'acide bichloré. On peut aussi neutraliser le mélange des acides par un lait de chaux et séparer les deux sels par des cristallisations répétées.

Acide monochlorohippurique $C^9H^8ClAzO^3$. La solution alcoolique de l'acide extrait de son sel de chaux, a été décolorée par le noir animal, évaporée à une douce température et finalement desséchée, sur l'acide sulfurique, dans le vide.

L'acide monochlorohippurique est incristallisable. Il forme, à la température ordinaire, une masse visqueuse, légèrement colorée en jaune, inodore, rougissant le papier de tournesol, fusible dans une petite quantité d'eau chaude, se dissolvant dans une plus grande quantité. La solution devient laiteuse par le refroidissement. L'eau froide le dissout à peine; l'alcool et l'éther, par contre, le dissolvent en toutes proportions.

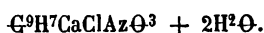
L'ébullition avec l'eau ne l'altère pas. L'acide azotique le dissout et l'eau le précipite inaltéré de la solution. Les alcalis caustiques le décomposent à chaud et fournissent des produits bruns résineux.

Les sels de soude et de potasse cristallisent difficilement ou pas du tout. Si l'on neutralise à moitié une solution d'acide dans l'alcool étendu, avec du carbonate de soude, on obtient un sel en belles aiguilles radiées dont la composition répond à la formule



La solution ammoniacale de l'acide perd une partie de son ammoniaque déjà à la température ordinaire, et le reste au bain-marie.

Sel de chaux. Lorsqu'on neutralise avec un lait de chaux une solution alcoolique de l'acide, on voit le liquide se prendre en une bouillie cristalline. On précipite l'excès de chaux par l'acide carbonique dans une liqueur bouillante, et on fait cristalliser dans l'alcool chaud avec addition de noir animal. Les cristaux se présentent en petites lamelles brillantes qui renferment



Le sel d'argent se précipite lorsqu'on additionne d'azotate d'argent

une solution alcoolique du sel de chaux. Il ne s'altère pas à la lumière ni par l'ébullition. Il est un peu soluble dans l'eau froide et cristallise, par évaporation spontanée, en petits cristaux blancs indistincts.

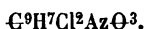
Le sel de plomb s'obtient d'une manière analogue. Il cristallise en aiguilles groupées autour d'un centre et ne renfermant pas d'eau.

Acide bichlorohippurique. Cet acide ressemble beaucoup, par ses propriétés, à l'acide monochloré. Il s'en distingue parce qu'il se transforme à la longue à l'air, probablement en absorbant de l'eau, en une masse cristalline, grenue, d'une consistance molle.

Il est en outre moins soluble dans l'eau chaude que l'acide monochloré.

Il est le dernier terme de chloruration qu'on obtient en traitant longtemps l'acide hippurique par l'acide chlorhydrique et par le chlorate de potasse à la lumière diffuse.

Séché dans le vide, il renferme



En le traitant par l'amalgame de sodium on n'est pas parvenu à régénérer l'acide hippurique.

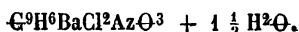
Les *bichlorohippurates de soude et de potasse* sont très-solubles. Celui de soude, obtenu en neutralisant par le carbonate de soude la solution alcoolique de l'acide, forme de petits cristaux mamelonnés, blancs et mous, qui renferment



Le sel de chaux se présente en croûtes blanches et dures ou en petites aiguilles rayonnées, suivant qu'il a cristallisé à chaud ou à froid. Il renferme dans le premier cas $2\frac{1}{2}H^2O$ et dans le second



Le sel de baryte cristallise de sa solution alcoolique en petites aiguilles groupées concentriquement et dont la composition est exprimée par la formule

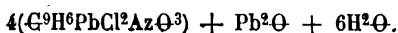


Le sel d'argent est anhydre, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud.

Il existe deux sels de plomb : l'un, neutre, obtenu par double décomposition du sel de chaux et de l'acétate de plomb, légèrement soluble dans l'eau froide, cristallisable, et renfermant



l'autre, basique, amorphe ou indistinctement cristallisé, et prenant naissance lorsqu'on précipite la solution d'acide bichlorohippurique par l'acétate de plomb et qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Ce dernier est soluble dans l'alcool et paraît renfermer



Éther bichlorohippurique. On sature par l'acide chlorhydrique, à chaud, la solution d'acide bichlorohippurique dans l'alcool absolu, et on abandonne le mélange plusieurs heures au bain-marie. Le produit, débarrassé de l'excès d'alcool, est lavé avec l'eau et une petite quantité de carbonate de soude, dissous dans l'éther, décoloré à l'aide du noir animal, desséché sur du chlorure de calcium et finalement dans le vide sec. Ainsi préparé, il a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule



Il constitue une huile épaisse, jaunâtre, devenant plus liquide lorsqu'on élève la température, plus dense que l'eau, et possédant une odeur particulière qui rappelle un peu celle de l'éther chlorobenzoiïque. Presque insoluble dans l'eau, il se mélange en toute proportion avec l'alcool et l'éther, et se précipite de sa solution par l'addition de l'eau. Il ne peut pas être distillé.

En cherchant à séparer par cristallisation un mélange de bichlorohippurate et de monochlorohippurate de chaux, l'auteur a obtenu un sel cristallisé et paraissant bien défini qui renfermait



et qui serait par suite une combinaison de bichlorohippurate et de monochlorohippurate de chaux. Il a transformé aussi cette combinaison en sel d'argent.

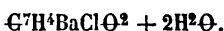
Action de l'acide chlorhydrique sur les acides chlorohippuriques. Les acides hippuriques chlorés, maintenus longtemps à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, se décomposent en glycolle et en acides benzoïques chlorés.

Lorsqu'on emploie un mélange d'acide monochlorohippurique et d'acide dichlorohippurique, on obtient les acides monochlorobenzoiïque et dichlorobenzoiïque, qu'on peut séparer par cristallisation.

L'acide monochlorobenzoiïque, ainsi préparé, se distingue, même par un examen superficiel, de celui que MM. Limpricht et d'Uslar ont obtenu par la décomposition du chlorure de sulfobenzoyle. En effet, on ne réus-

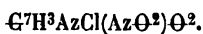
sit pas à décolorer ce dernier, tandis que celui dérivé de l'acide chloro-hippurique cristallise très-facilement en belles aiguilles blanches. Il fond à 127 ou 128°; il se dissout peu dans l'eau froide et fond dans l'eau chaude, avant de se dissoudre, en une huile limpide et jaunâtre. Par refroidissement, la solution devient laiteuse, puis elle s'éclaircit en laissant déposer une masse cristalline feutrée. L'acide monochlorobenzoïque se sublime comme l'acide benzoïque. L'ébullition avec les alcalis ne l'altère pas; mais la fusion avec l'hydrate de potasse le transforme en acide salicylique.

Son sel de baryte cristallise d'une solution alcoolique étendue en petites aiguilles brillantes, solubles dans l'eau chaude et renfermant

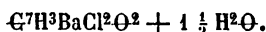


La quantité d'eau est différente de celle du monochlorobenzoate de baryte de MM. Limpricht et d'Uslar.

L'acide monochlorobenzoïque se dissout facilement dans l'acide azotique fumant. Après quelques jours, la solution laisse déposer de petites aiguilles d'une combinaison nitrée dont l'eau, ajoutée au mélange, accélère la séparation. Le sel d'argent, cristallisable dans l'eau bouillante, contient



L'acide bichlorobenzoïque ($C^7H^4Cl^2O^2$) ressemble par ses propriétés à l'acide monochlorobenzoïque. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, moins soluble dans l'eau chaude que l'acide monochloré. Il fond à 196°. Son sel de baryte cristallise et contient



Le sel de chaux est plus soluble que celui de baryte, et renferme H^2O . Le sel d'argent cristallise en mamelons indistincts et ne contient pas d'eau de cristallisation.

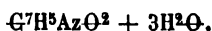
L'acide bichlorobenzoïque se dissout facilement dans l'acide azotique fumant; mais il ne se sépare rien de la solution, même après addition d'eau. Lorsqu'on neutralise à peu près le mélange par la potasse, on voit se déposer une huile jaunâtre qui ne cristallise pas.

Acide benzoïque. Une solution saturée à chaud d'acide chlorobenzoïque a été traitée pendant huit à dix heures par l'amalgame de sodium à une température voisine de l'ébullition. La liqueur, décantée et sursaturée d'acide chlorhydrique, a laissé déposer une masse cristalline d'acide benzoïque. L'acide bichlorobenzoïque a donné le même résultat.

L'acide qui prend naissance dans cette réaction est différent de l'acide benzoïque ordinaire et présente les caractères de l'acide salylique que MM. Kolbe et Lautemann ont dérivé de l'acide salicylique, et que M. Griess a obtenu par l'action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique bouillante de benzalanine. Il fond de 114° à 115°.

Le sel de chaux de cet acide est bien plus soluble que le benzoate ordinaire. Il cristallise par évaporation d'une solution concentrée en petits grains ou en croûtes renfermant $1\frac{1}{2}$ H²O, tandis que le benzoate, comme on sait, se présente en belles aiguilles soyeuses.

Le sel d'argent obtenu soit par l'azotate d'argent, soit par l'ébullition de l'acide avec du carbonate d'argent, contient



L'acide sulfobenzoïque $C^7H^6S-O^5$, préparé par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide benzoïque dérivé de l'acide chlorhippurique, ressemble à celui que l'on obtient avec l'acide benzoïque ordinaire. Les sels de baryte sont aussi tout à fait semblables. Le sel de potasse de l'acide sulfobenzoïque ordinaire diffère de l'autre uniquement parce qu'il contient cinq molécules d'eau de cristallisation qu'il perd rapidement à l'air; l'autre n'en renferme que $2\frac{1}{2}$.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfobenzoïque dérivé de l'acide chlorhippurique, fournit du chlorure de chlorobenzoyle qui, décomposé par la potasse, donne de l'acide chlorobenzoïque fusible à 137°. Son sel de baryte, cristallisé dans l'eau, renferme



L'acide benzoïque ordinaire se transforme facilement en acide monochlorobenzoïque par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. On ne peut pas aller plus loin que le premier degré de chloruration. L'acide chloré obtenu ne paraît pas différer de celui dérivé de l'acide chlorhippurique. En traitant cet acide monochlorobenzoïque par l'amalgame de sodium, on le transforme en un acide benzoïque qui diffère de celui dont on est parti originairement, et qui est, par contre, identique avec celui qui provient de l'acide chlorhippurique (acide salylique).

L'acide benzoïque qu'on obtient dans la préparation de l'alcool benzoïque (action de la potasse sur l'essence d'amandes amères) se distingue par quelques-unes de ses propriétés de l'acide ordinaire. Son sel de potasse renferme 3 molécules d'eau, tandis que le sel de potasse ordinaire en renferme 7 qu'il ne perd pas à 100°, mais seulement à 150°.

Le sel de chaux cristallise en petites aiguilles groupées en sphères; le sel de baryte, en petites lamelles d'un éclat gras, renfermant H^2O .

Le sel d'argent est anhydre et se présente en aiguilles aplaties et groupées qui se colorent légèrement à la lumière.

L'acide chlorobenzéique, qu'on obtient en traitant cet acide benzéique par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, cristallise en petites aiguilles d'un blanc pur, et fond à 147 ou 148°. Il ne fond pas sous l'eau.

Quant à l'acide benzéique provenant de l'oxydation directe de l'essence d'amandes amères, son sel de chaux se présente en petites aiguilles soyeuses qui contiennent $1\frac{1}{2} H^2O$, et l'acide chlorobenzéique qui en dérive fond sous l'eau.

L'auteur ajoute ici un tableau des solubilités des divers acides dont il a parlé et de leurs sels.

L'action de l'acide azoteux sur l'acide chlorhippurique lui a fourni un acide chlorobenzéique identique avec celui qui provient de l'action de l'acide chlorhydrique sur le même produit, et en outre, une petite quantité d'acide chlorobenzoglycolique. Ce dernier, desséché dans le vide, forme une masse cristalline d'une consistance cireuse, fusible à une douce température, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Les alcalis bouillants le décomposent en acide chlorobenzéique et acide glycolique.

Sur l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'hydrobenzamide,
par M. G. KUEHN (1).

L'auteur a pensé qu'il était nécessaire de reprendre et de compléter le travail de M. Ekman sur cette matière (2).

L'hydrobenzamide, saturée à froid d'acide chlorhydrique sec, dans des cornues tubulées, a été portée à des températures graduellement croissantes. Vers 160°, il commença à passer une huile jaune; lorsque la température fut arrivée à 230°, on la maintint pendant quelques heures à ce degré, et on considéra ensuite la réaction comme terminée.

L'huile, recueillie à la distillation, a été débarrassée d'acide chlorhydrique à l'aide d'un courant d'acide carbonique qu'on y a fait passer à 100°, et distillée ensuite dans le même gaz à 180°. Rectifiée, elle a

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 308. [Nouv. sér., t. XLVI.] Juin 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 135.

passé entre 179. et 181°. Comme l'avait annoncé M. Ekman, elle est formée d'un mélange de benzonitrile C^7H^5Az et de chlorure de benzyle C^7H^7Cl . En effet, traitée en vase clos par une solution alcoolique d'ammoniaque, elle a fourni un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'une base cristallisée, et la liqueur alcoolique séparée renfermait du cyanure de benzyle, ainsi qu'on s'en est assuré en la distillant et en traitant le produit par l'hydrogène sulfuré. On a obtenu de la sorte des cristaux de *thiobenzamide*.

Quant à la base, on l'a séparée en reprenant le résidu solide par l'éther, ajoutant la liqueur étherée au résidu de la distillation de la liqueur alcoolique, et en faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'oxyde d'argent. L'excès d'argent a été précipité par l'hydrogène sulfuré. La base a été ainsi obtenue en lamelles nacrées d'un beau blanc; par évaporation lente, elle cristallise en prismes assez gros. Elle fond à 90°, cristallise par le refroidissement et se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle est très-peu soluble dans l'eau.

Les cristaux ne perdent pas d'eau à 90°. Ils constituent la *tribenzylamine* $(C^7H^7)^3Az$, ainsi que le prouve l'analyse qui en a été faite, e celle du sel de platine $C^{21}H^{21}Az, HCl, PtCl^2$.

La masse restée dans la cornue, devenue vitreuse par le refroidissement, a été traitée par l'alcool ordinaire à froid. On a obtenu une liqueur brun-rouge et des flocons jaunes.

Ces derniers, peu solubles dans l'alcool bouillant, se dissolvent mieux dans un mélange d'alcool et de chloroforme, et cristallisent en aiguilles soyeuses présentant la composition de la lophine $C^{21}H^{16}Az^2$ et fusibles à 230°. Les eaux-mères renferment une autre base ayant la même composition, mais fusible à 170°, très-soluble dans l'alcool et cristallisant en aiguilles blanches feutrées qui renferment une molécule d'eau. L'auteur s'est assuré par l'analyse du chlorhydrate et du sel de platine de cette base que sa formule est bien la même que celle de la lophine. Le sel de platine cristallise en petites tables hexagonales groupées, microscopiques, d'un beau jaune, et renfermant 4 molécules d'eau.

La solution brun-rouge, provenant du traitement par l'alcool de la masse restant dans la cornue, fournit à l'évaporation des mamelons de lophine. Dans les eaux-mères, provenant de la cristallisation des mamelons de lophine, se trouve une petite quantité d'une autre base que l'auteur considère comme de l'*amarine*. Les dernières eaux-mères, traitées par la potasse, ont abandonné une huile qui s'est concentrée à froid et qui a été épuisée par l'eau bouillante, pour enlever

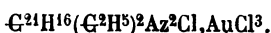
la potasse. L'eau s'est chargée en même temps d'une petite quantité de benzamide. Après ce traitement la solution alcoolique de l'huile additionnée d'acide oxalique, dissous dans l'alcool, a donné des paillettes nacrées, fusibles à 240°, et ne renfermant pas d'eau. L'analyse a montré que c'était l'oxalate d'une base $C^{21}H^{20}Az^2$, de même composition que l'une de celles décrites par M. Ekman, mais en différant par ses propriétés. Cette base fond à 100°. Son sel de platine, en petits prismes microscopiques, presque insolubles dans l'alcool, renferme 4 molécules d'eau.

Les eaux-mères de l'oxalate de la nouvelle base, débarrassées par la chaux de l'acide oxalique qu'elles renfermaient, ont donné de nouveau une huile brune, solide à froid, qui, dissoute dans l'alcool, a fourni une cristallisation en aiguilles d'une substance identique, cette fois, avec la base $C^{21}H^{20}Az^2$ de M. Ekman. Ce corps fond à 190°, et donne un sel de platine anhydre.

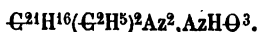
Les dernières eaux-mères ont fourni une huile qui ne s'est plus solidifiée. Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle a donné une petite quantité de chlorhydrate d'une base $C^{14}H^{12}Az^2$ signalée par M. Ekman. Ce sel est anhydre, fond à 220°, et se présente en grandes tables hexagonales.

La lophine, chauffée pendant 60 heures au bain-marie avec de l'iode d'éthyle en excès, a fourni comme produit principal, après traitement par la potasse, de l'iodure de *diéthyllophinium*, en tablettes blanches microscopiques, fusibles à 234°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elles ne sont pas décomposées par l'azotate d'argent; mais l'oxyde d'argent en sépare la base libre; celle-ci n'est pas cristallisable. Il se forme, en outre de l'iodhydrate de lophine, une petite quantité d'une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fusible à 125°; le mélange renferme de l'acide iodhydrique libre.

L'iodure de diéthyllophinium, traité par le chlorure d'or, fournit, après dépôt d'une poudre verdâtre (iodure d'or?), des aiguilles microscopiques d'un jaune-citron, renfermant :

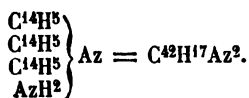


En traitant la solution chlorhydrique de la base par l'azotate d'argent, on a obtenu l'azotate en cristaux d'un éclat gras et renfermant :



D'après ces faits, l'auteur considère comme erronée l'opinion de

MM. Gössmann et Atkinson (1) qui ont envisagé la lophine comme un ammonium renfermant :



Pour lui, la lophine est une base nitrile; reste seulement à déterminer quels sont les radicaux que ce corps contient.

Sur la saponine, la caïneine et les produits provenant du dédoublement de ces substances, par M. Fr. ROCHLEDER (2).

M. Rochleder a repris, avec l'aide de MM. Schwartz et de Payr, l'étude de la saponine, et il pense avoir réussi à fixer la formule de ce corps et celle de la sapogénine, qui en dérive.

On obtient souvent, mais non pas toujours, de la saponine pure en faisant bouillir avec de l'alcool à 40° B., la racine de *Gypsophila* divisée, décantant la liqueur chaude, filtrant rapidement à chaud, recueillant sur un filtre la saponine qui se dépose par refroidissement, dissolvant à plusieurs reprises ce corps dans l'alcool chaud et filtrant chaque fois après le dépôt des cristaux; lavant enfin, d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther pur. Quelquefois la saponine, préparée de la sorte, au lieu d'être pure, se trouve mélangée avec une ou plusieurs substances qui, d'autres fois, ne se rencontrent pas dans la racine. Ces variations peuvent dépendre de l'époque à laquelle la racine a été récoltée.

On peut purifier la saponine, en pareil cas, en dissolvant la substance dans la plus petite quantité possible d'eau et en la mélangeant avec de l'eau de baryte saturée. La saponine se précipite combinée avec la baryte, et les impuretés restent dissoutes. Le précipité, lavé à l'eau de baryte et décomposé par l'acide carbonique, fournit la saponine pure.

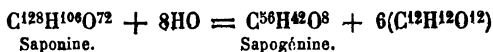
La saponine se dédouble facilement sous l'influence des acides; mais il est difficile d'achever la réaction, et c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les divergences des résultats obtenus par plusieurs chimistes dans l'analyse de la sapogénine. Lorsque le dédoublement est incomplet, il se produit des matières incristallisables, représentant la saponine moins 2, 3, etc., molécules de sucre; mais si l'on continue l'ébullition avec l'acide chlorhydrique assez longtemps, dans une at-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xcviij, p. 213.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxv, p. 275. 1862. No 5. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. xlv.

mosphère d'acide carbonique, et si l'on répète l'opération sur le produit dissous dans l'alcool absolu, on obtient une substance cristallisable dont la composition répond à la formule $C^{56}H^{42}O^8$. Elle est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans la potasse caustique; soluble dans la potasse alcoolique; peu soluble dans l'alcool froid. La solution de sapogénine, dans la potasse alcoolique, laisse déposer la substance combinée avec la potasse lorsqu'on ajoute une solution aqueuse de potasse. Des lavages à l'eau, et surtout à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, détruisent cette combinaison et il reste de la sapogénine à l'état insoluble. Cette propriété peut servir pour la purification de la sapogénine.

De la composition de la saponine, de celle de la sapogénine et de la quantité de sucre produit, l'auteur déduit l'équation suivante, qui représente le dédoublement de la saponine :

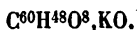


Le sucre qui prend naissance dans cette réaction n'est pas du glucose; il ne cristallise pas. Au moment de sa séparation, il est à peu près insoluble dans l'alcool, mais il se transforme peu à peu.

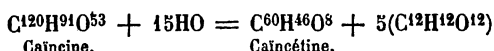
Pour dédoubler entièrement la *caïncine*, il faut dissoudre ce corps dans l'alcool à 40° B., ajouter de l'alcool anhydre et de l'acide chlorhydrique, et chauffer au bain-marie en renouvelant l'alcool. On obtient, après avoir chassé l'alcool, une solution de sucre et des flocons jaunâtres gélatineux. On lave ces flocons avec de l'eau, on ajoute un petit excès de potasse et assez d'alcool à 40° pour que toute la matière se dissolve à la température du bain-marie, puis un peu d'eau. Quand la plus grande partie de l'alcool s'est évaporée, il se dépose un sel de potasse en petites aiguilles blanches et soyeuses, presque insoluble dans la potasse aqueuse. On sépare ce sel par filtration, on l'exprime entre des doubles de papier joseph, et on le fait cristalliser dans l'alcool avec addition d'une petite quantité de potasse. L'eau enlève à cette combinaison presque toute la potasse qu'elle renferme, et l'on obtient alors la *caïncétine*, soluble dans l'alcool, surtout à chaud; précipitable, par l'eau, de la solution alcoolique sous forme gélatineuse; difficilement cristallisable et donnant à l'analyse des nombres qui répondent à la formule



La combinaison de caïncétine avec la potasse, séchée à 118° dans un courant d'air, renferme

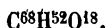


D'après cela, l'auteur exprime le dédoublement de la caïncine par l'équation suivante :



La caïncétine est un homologue de la sapogénine.

La caïncine retient avec beaucoup d'énergie la dernière molécule de sucre, et forme alors ce que MM. Rochleder et Hlasiwetz (1) avaient appelé acide *chiococcique* $\text{C}^{72}\text{H}^{56}\text{O}^{18}$. Ce corps est homologue avec l'un des produits de la décomposition incomplète de la saponine, dont la formule est :



Le sucre provenant du dédoublement de la caïncine n'est pas du glucose et ne cristallise pas.

Sur la présence de la cholestérine dans les végétaux,
par M. G. W. B. BENESKE (2).

M. Virchow a fait connaître (3) un phénomène singulier que présente l'extrait alcoolique, fait à la température de 30 ou 40°, du jaune d'œuf cuit dur, du cerveau, du cristallin de veau, et d'autres substances animales. La liqueur alcoolique, filtrée et évaporée au bain-marie, abandonne une masse extractive très-hygroscopique, qui, mise en contact avec de l'eau, ou mieux encore avec de l'eau sucrée, prend sous le microscope la forme de fils, de nœuds, de spirales, etc., et présente ainsi des apparences aussi bizarres que caractéristiques. M. Virchow a nommé *myéline* la substance à laquelle ce phénomène est dû.

L'auteur ne considère pas la myéline comme un corps défini, mais comme un mélange. Toutefois, ayant reconnu l'existence de la myéline dans diverses substances végétales, et s'étant d'un autre côté assuré que la myéline animale renferme de la cholestérine, il a été conduit à rechercher cette dernière substance dans le règne végétal. Il a en effet réussi à l'extraire en assez grande quantité des pois.

Voici comment il a opéré : 2^k,5 de pois concassés dans un mortier ont été mis en digestion et agités fréquemment avec le même poids d'alcool à 94° 0/0, à la température de 36 ou 40° pendant 24 ou 36 heures.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LI, p. 415. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*. Juin 1850.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 249. [Nouv. sér., T. XLVI.] Mai 1862.

(3) *Archiv für physiologie*, T. VI.

La liqueur alcoolique, filtrée et évaporée à une douce chaleur, a laissé un extrait brun, visqueux, qui a été dissous à 40°, dans environ 400 centimètres cubes d'eau, et maintenu à l'ébullition pendant 3 à 4 heures avec un demi-kilogramme de litharge.

Quand le liquide surnageant est parfaitement limpide, on le décante et on traite le résidu par l'alcool, d'abord à froid, puis à chaud. Les liqueurs alcooliques, purifiées d'une trace de plomb par l'hydrogène sulfuré, filtrées et abandonnées à elles-mêmes, déposent des cristaux de cholestérine, qu'on purifie par lavage à l'alcool froid et par une nouvelle cristallisation.

Les eaux-mères alcooliques renferment encore une quantité notable de cholestérine, qu'on ne peut en extraire qu'en les évaporant à sec, reprenant par l'eau et faisant bouillir pendant plusieurs heures avec de l'eau de baryte. Il se forme une combinaison barytique, qu'on sépare par filtration et qu'on extrait par l'alcool. La liqueur alcoolique donne de la cholestérine en beaux cristaux par l'évaporation, après précipitation exacte de la baryte par la quantité nécessaire d'acide sulfurique.

L'auteur a réussi aussi à extraire de la cholestérine de l'huile d'olive.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

A

- ALEXEYEFF (P.)**. Produits de réduction de l'acide nitranisique, 434.
ALEXEYEFF et ERLÉNMEYER. Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique, 231.
ANDERSON (Th.). Sur l'anthracène ou par-anaphtaline et dérivés, 392.
ARPE. Produits d'oxydation des corps gras, 193.

B

- BACOLOGLO**. Solubilité de l'acide arsénieux dans les liqueurs acides, 106.
BAEYER (A.). Faits sur l'acide urique, 22.
BALCH (David). Orthite de Swampscot, 421.
BARTH (L.) et HLASIWETZ. Nouvel acide dérivé du sucre de lait, 234.
BAUDRIMONT (Ernest). Bromosulfure de phosphore, 6. — Chlorosulfure de phosphore, 58. — Action du perchlore de phosphore sur divers corps simples, 60. — Préparation de quelques éthers sulfurés, 175. — Action du chlorure de phosphore sur quelques sulfures métalliques, 389. — Combinaisons du perchlore de phosphore, 403.
BAUER (A.). Amylène et isomères, 110. — Amylglycérine, 119. — Action du chlorure de zinc sur l'acide acétique anhydre, 231. — Action de l'oxyde d'amylène sur l'eau et sur le glycol amylique, 435.
BAUMHAUER (C. H.). Sur l'analyse du lait, 265.
BÉCHAMP. Action de la chaleur sur le nitrate d'aniline, 45. — Xyloïdine et nouveaux dérivés nitrés de la fécula, 358.
BÉCHAMP (A.) et SAINTPIERRE (C.). Sur l'atomicité de l'acide et du chloride phosphoriques, 330.
BECCQUEREL père et Ed. BECCQUEREL. Réduction électro-chimique du cobalt, nickel, or, argent, platine, 321.
BEILSTEIN (F.). Action de l'iodure de phosphore sur la glycérine, 179.
BENCE JONES. Sucre dans l'urine normale

- (rectification à une note précédente), 288.
BENEKE (R.). Cholestérine dans les végétaux, 471.
BERTHELOT (M.) et L. PÉAN DE SAINT-GILLES. Recherches sur les affinités; formation et décomposition des éthers, 1, 325, 327 et 369.
BERTHELOT (M.). Manne du Sinai et de Syrie, 29. — Formation des carbures d'hydrogène, 135. — Synthèse de l'acétylène, 170, 266. — Sur l'acétylène, 266. — Présence de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage, 267. — Formule de la mannite, 399. — Sur les camphènes et leur isomérisie, 435.
BESANEZ. Voyez **GORUP-BESANEZ (E. de)**.
BIZIO (J.). Sur la phénylsinamine, 285.
BLOMSTRAND (C. W.). Chlorures de tungstène, 52. — Combinaisons bromées du molybdène, 56.
BOEDECKER. Sels ammoniocobaltiques, 411.
BOEDECKER et O. DEICHMANN. Acide bis-muthique, 413.
BONET (M.). Décomposition spontanée du coton-poudre, 15.
BORODINE (A.). Sur les fluorures, 334. — Fluorure de benzoyle, 336. — Action du zinc-éthyle sur le chloriodoforme, 431. — Sur le benzile, 433.
BOSK (de) et A. MATTHIËSEN. Sur quelques alliages cristallisés, 253. — Sur les alliages de plomb et zinc, de bismuth et zinc, 254.
BOUS (J.) et H. CARLET. Formation de l'alcool oenanthylique, p. 353.
BOUTLEROW (A.). Nouveau mode de formation de l'éthylène et congénères, 13.
BRODIE (C.). Oxydation et désoxydation du peroxyde d'hydrogène, 371.
BUNSEN. Lithine dans les aérolithes, 168.

C

- CAHOURS (Aug.)**. Dérivés pyrogénés de l'acide citrique et sur quelques composés du groupe butyrique, 145. — Dérivés pyrogénés de l'acide citrique, 183.
CAHOURS (A.) et J. PELOUZE. Sur l'hydrure de caproyle et ses dérivés, 298

- CANNIZZARO (S.). Sur la série toluïque, 302.
- CANNIZZARO et A. ROSSI. Radicaux des alcools aromatiques (benzoïque, cuminique, anisique), 11.
- CAREY LEA. Sur les réactions de l'acide picrique, 232. — Préparation de l'acide picramique, 233. — Sur les bases éthyliques; leur préparation par l'azotate d'éthyle, etc., 238. — Sur la méthylamine, 445. — Sur la triéthylamine, 446. — Lettre aux rédacteurs, 448.
- CARIUS (L.). Sulfures doubles des radicaux alcooliques, 172. — Sur les sulfures des radicaux d'alcools polyatomiques, 227. — Groupes de corps organiques nouveaux se rattachant aux acides du phosphore, 233. — Sulfures des radicaux alcooliques, 429.
- CARIUS (L.) et J.-A. WANKLYN. Hydrure de fer, 219.
- CARLET (H.). Sur la dérivation des acides tartrique et paratartrique, 17.
- CARRÉ (H.) et J. BOUÏE. Formation de l'alcool osnanthylrique, 353.
- CHANDLER. Nouveau métal dans le minerai de platine, 409.
- CHURCH (A. H.). Nouvel homologue de l'acide benzoïque, 143.
- CHURCH (W.) et W. OWEN. Sur la cespitine et les produits de la distillation de la tourbe, 155.
- CLAUS (C.). Sur les métaux qui accompagnent le platine, 450.
- CLOEZ (S.). Action du chlore et du brome sur l'acide citrique, les citrates alcalins, l'esprit de bois et l'éther acétométhylrique, 127.
- COHN (H. L.). Analyse de l'acide hypochlorique, 65.
- CRAFT. Constitution de l'oxalate de fer, 230.
- GRAFTS (J. F.). Sur le sulfure d'éthylène et sur sa combinaison bromée, 296. — Produits d'oxydation du sulfure d'éthylène, 304.
- CROOKES. Sur le thallium, 404.
- CZUDNOWICZ. Sels de protoxyde de cérium, 6.
- CZUMPELICK et ROCHLEDER. Sur l'aloes socotrin, 363.
- D**
- DAMOUR (A.). Météorite de Chassigny, 423.
- DAMOUR et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Sur les columbites et le dianium, 51.
- DAVIDSON (J.). Action du brome d'éthylène sur la pyridine, 285.
- DEBRAY (H.). Acide tungstique et tungstates cristallisés, 344.
- DEHÉRAIN. Action de l'ammoniaque sur les chlorures métalliques (2^e partie), 217.
- DEICHMANN (O.) et BOEDECKER. Acide bismuthique, 413.
- DE LA RUE. *Voyez RUE* (de La).
- DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE) et DAMOUR. Sur les columbites et le dianium, 51.
- DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE). Production artificielle de la lévynne, 133.
- DEVILLE (Ch. SAINTE-CLAIRE), FÉL. LE BLANC et F. FOUQUÉ. Gaz des fissures de la lave du Vésuve, 340.
- DIACON et WOLF. Spectres des métaux alcalins, 389.
- DIEHL. Equivalent du lithium, 212.
- DUSART (L.). Constitution de l'acide phtalique, 439.
- E**
- ELSNER (L.). Sur un silicate de plomb de couleur variable, 339.
- ERDMANN (I.). Réactions de divers alcaloïdes, 205.
- ERDMANN (O. I.). Recherche médico-légale des taches de sang, 459.
- ERDMANN (J.) et L. von USLAR. Préparation et recherche des alcaloïdes, 156.
- ERLENMEYER (E.). Nitrile leucique et acides amidés de la série glycolique, 26.
- ERLENMEYER et ALEXEYEFF. Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique, 231.
- ERLENMEYER et WANKLYN. Sur la constitution de la mannite, 361.
- F**
- FABIAN (Ch.). Action de l'acide sélénique sur l'alcool, 140.
- FIELD (F.). Carbonates basiques de cuivre et carbonates de cobalt et de nickel, 92.
- FINCK (C.). Sur l'acide pyruvique, 440.
- FITTING (R.). Produits d'oxydation du toluène, 183. — Sur la benzine ironobromée, 297.
- FORBES. Sur la *darwinite*, nouvelle espèce minérale, 167.
- FORSBERG et GEÜTHER. Tungstates cristallisés et wolfram artificiel, 165.
- FOSTER (G. C.). Sur les acides pipérique et hydropipérique, 309.
- FOUQUÉ (F.), Ch. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et FÉL. LE BLANC. Gaz des fissures de la lave du Vésuve, 340.

- FOURNET (J.).** Sur un arséniate de cuivre plombifère, 204.
- FRANKLAND (E.).** Influence de la pression sur les phénomènes de combustion, 87. — Sur la raie bleue dans le spectre du lithium, 101.
- FRAENSIUS (R.).** Influence de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux sur la précipitation des métaux par le sulfhydrate d'ammoniaque, 67. — Recherche du brome, 425.
- FREUND (A.).** Sur les acides phénylsulfureux et phénylsulfurique, 273.
- FRIEDEL (Ch.).** Transformation des aldéhydes et acétones en alcools, 351.
- FRIEDEL (C.) et MACHEUCA (V.).** Transformation de l'acide propionique en acide lactique, 17. — Sur les acides propioniques bromés, et action de l'ammoniaque sur l'acide monobromobutyrique, 147.
- FRITSCH et PETERSEN.** Résine fossile de Bakou, 65.
- FRITSCH (J.).** Combinaison de carbonate de chaux et de chlorure de calcium, 66. — Sur le rétène, 72. — Combinaisons de l'acide picrique avec les hydrocarbures, 269.
- GAL (H.).** Action du chlore sur l'acide acétique anhydre, 179. — Recherches sur les acides anhydres, 301.
- GÉLIS (A.).** Action de l'acide sulfureux sur l'hydrate de peroxyde de fer. Production d'acide dithionique (hyposulfurique), 333. — Nature du caramel, 400.
- GENTELE (J. S.).** Acide fulminique et dérivés, 195.
- GÉRARDIN.** Action de la pile sur les sels de potasse et de soude et sur les alliages en fusion, 49. — Solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants, 321.
- GERHARD.** Action du chlorure de chaux sur l'alcool amylique, 395.
- GEUTHER (A.).** Acide succinique par le gaz de l'éclairage, 182.
- GEUTHER et FORSBERG.** Tungstates cristallisés et wolfram artificiel, 165.
- GIBBS.** (Voyez WOLCOTT GIBBS.)
- GIBARD (Aimé).** Dosage de l'acide phosphorique, 169.
- GORGEU.** Acide manganeux, 415.
- GORUP-BESANZ (E. DE).** Désulfuration de la leucine, 27. — Matière glyco-gène, 29. — Glycyrrhizine, 30. — Cendres de la macre flottante, 48. — Essence de menthe concrète du commerce, 141.
- GRAHAM (Th.).** Diffusion des liquides appliquée à l'analyse, 102. — *Transpiration* des liquides (rapports avec la composition chimique), 243.
- GRANDEAU (L.).** Présence du césium et du rubidium dans diverses matières alcalines, 55. — Présence du rubidium dans diverses matières alcalines, 131. — Présence du rubidium dans divers végétaux, 252.
- GRIESS (P.) et C. A. MARTINS.** Éthylène-chlorure de platine, 112.
- GRIESS (P.).** Composés organiques dans lesquels l'hydrogène est remplacé par l'azote, 281.
- GUENSBURG (R.).** Dosage de l'alcool dans les dissolutions sucrées, 426.
- GUTHRIE (F.).** Bisulfure d'iode, 95. — Sur quelques dérivés des carbures C_nH_n , 224.
- HAAC (J.).** Sur la dicyandiamide et sur une base dérivée, 315.
- HANDTKE (R.).** Dosage volumétrique des tannins, 66.
- HARCOURT.** (Voyez H. VERNON-HARCOURT.)
- HARDY (E.).** Sur quelques matières ulmiques, 207.
- HEINTZ (W.).** Sur quelques acides organiques du type ammoniacque, 314. — Sur l'acide diglycolique (para ou isomérique), 354.
- HERMANN (R.).** Sur le dianium, 50. — Sur le didyme, le lanthane, la célite et la lanthanocélite, 53.
- HESSE (O.).** Sur quelques matières colorantes extraites des lichens, 121. — Sur la cératophylline, 150. — Sur le rouge pyrrolique, 151. — Sur quelques cobaltamines, 339. — Emploi des sulfites pour dissoudre l'iode, 391. — Acide hydrocarboquinonique, 398.
- HESSE (O.) et J. JOSEF.** Sur le sulfate de quinine neutre, p. 206.
- HLASIWETZ (H.).** Acide résinogatacique et pyrogatacine, 18. — Nouvel acide dérivé du sucre de lait, 21. — Sur quelques combinaisons de l'acide xantique, 233. — Sur la berbérine, 367.
- HLASIWETZ (H.) et L. BARTH.** Nouvel acide dérivé du sucre de lait, 234.
- HOFMANN (A. W.).** Combinaisons tétramonomiques, 32. — Ammoniaque triatomique, 38. — Ammoniaques polyatomiques (diamines aromatiques), 78. — Matières colorantes dérivées de l'aniline, 157. — Action de l'éther chloracétique sur la triéthylamine et la triéthylphosphine. Action de

l'éther cyanique sur la di- et triéthylamine, 196.
HOLMES (John). Chlorures ammoniacaux de mercure, 418.
HOLMANN. Combinaisons du cérium, 164.
HUEBNER. Produits de décomposition du chlorure d'acétyle, p. 177.
HUNT (STERRY). (*Voyez STERRY HUNT*.)

I

IGELSTROEM (L. J.). Minéral du groupe des chlorites, 293.

J

JEANJEAN. Urées sulfurées, 399.
JOBST (J.) et O. HESSE. Sur le sulfate de quinine neutre, 206.
JONES. (*Voyez BENGE JONES*.)
JUNCADELLA (E.). Production des alcalis alcooliques, 317.

K

KALLE (W.). Acétone benzyléthylique, 141. — Acide benzylsulfureux, 143.
KAEMMERER (H.). Sur quelques combinaisons de l'iode, 61.
KEKULÉ (A.). Action du chloral sur l'alcoolate de soude, 117. — Constitution du stannéthyle, 118. — Sur les acides organiques, 303.
KESSLER (F.). Poids atomiques du chrome, de l'arsenic et de l'antimoine, 4.
KIND (A.) et C. ZWENGER. Solanine et dérivés, 74.
KOBELL (de). Dianates, 51. — Acide dianique (réponse à M. Hermann), 51. — Sur la linarite de l'Oural, 167.
KOLBE (H.). Dosage de l'acide carbonique et analyse des oxydes de manganèse, 106. — Réduction de l'acide sulfurique à l'état d'hydrogène sulfuré, 131. — Préparation de l'éther oxalique, 141. — Constitution de l'asparagine et de l'acide aspartique, 236. — Constitution et formation de la taurine, 363?
KOLBE (H.) et KOCH. Transformation des acides dicarboniques en acides monocarboniques correspondants, 148.
KOLBE (H.) et R. SCHMITT. Transformation directe de l'acide carbonique en acide formique, 142.
KOPP (E.). Sur les cinnamates, 68.
KOROVAEFF (T.). Parisite de Kischtim, 457.
KOVALEVSKY (A.). Action de l'acide sul-

phosphorique anhydre sur les alcools méthylique et amylique, 174. — Présence du métastyrol dans le styrax, 273.
KREMERS. Variations du volume moyen des dissolutions salines avec la température, 86.
KUEHN (G.). Action de ClH sec sur l'hydrobenzamide, 466.
KUELMANN (F.) fils. Fabrication de l'acide azotique, 379. — Sels de thallium à acides organiques, 408.

L

LAMERS (L.). Sur l'iodure de soufre, 148.
LAMY (A.). Sur le thallium, nouveau métal, 291.
LANDOLT (H.). Dosage volumétrique du fer, 264. — Sur le stibméthyle et ses composés, 270.
LANG (J.). Sur la pyrosmalite, 166. — Combinaisons nouvelles du protoxyde de platine, 220.
LAUTEMANN (E.). Sur l'acide salicylique, 190.
LEA. *Voyez CAREY LEA*.
LE BLANC (Fél.), Ch. **SAINTE-CLAIRE DEVILLE** et F. **FOUQUÉ**. Gaz des fissures de la lave du Vésuve, 340.
LENNOX (C. W.). Sur le bromure de carbone, 223.
LENSEN. Sous-oxyde d'argent dans les scories d'argent, 459.
LESTELLE (H.). Dosage des sulfures dans les soudes brutes, 425.
LEUCHS (J. C.). Action de la chaleur et de l'alcool sur la levûre, 207.
LIEBEN (Ad.). Constitution des acides du phosphore, 88. — Sur l'acide sulfurique monochloré, 90.
LIEBIG (J.). Préparations des iodures alcalins, 213. — Présence de l'aloxane dans un produit de sécrétion animale, 288.
LINNEMANN (E.). Bisulfure des radicaux alcooliques et combinaisons avec les iodures, 139. — Sulfure de cyanogène, 152.
LOEBE (M.). Sur la créatinine, 25.
LOEWIE (C.). Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, 116.
LONGUININE (H.). Sur le perchlorate de rubidium, 214.
LUCKOW (C.). Emploi de la cochenille dans l'alcalimétrie et l'acidimétrie, 263.
LUNES (V. de). Constitution de l'érythrite, 438.

M

- MACHUGA (V.)** et **Ch. FRIEDEL**. Transformation de l'acide propionique en acide lactique, 17. — Acides propioniques bromés et action de l'ammoniaque sur l'acide monobromopropionique, 147.
- MALAGUTI (F.)**. Sesquioxyle de fer magnétique, 410.
- MALY (Richard L.)**. Acide abiétique, 443.
- MAXWEL SIMPSON**. Synthèse des acides succinique et pyrotartrique, 180. — Action du chlorure d'iode sur l'iodeure d'éthylène et sur le propylène, 350.
- MARTIUS (C. A.)**. Cyanures des métaux du minerai de platine, 97.
- MARTIUS (C. A.)** et **P. GRIESS**. Ethylène-chlorure de platine, 112.
- MATTHIESSEN (A.)** et de **BOSE**. Alliages cristallisés, 253. — Alliages de plomb et zinc, de bismuth et zinc, 254.
- MENDIUS (O.)**. Nouvelle métamorphose des nitriles, 318.
- MILLON (E.)**. Effets de l'affinité, 401.
- MITSCHERLICH (Alexandre)**. Sur l'alunite, la loewigite et l'hydrate d'alumine, 261.
- MOELLER (P.)**. Tritomite de Brevig, 168.
- MORLAND (J.)**. Combinaison nouvelle de chrome et d'ammoniaque, 163.
- MOSSMER (P.)**. Sur le galbanum, 228.
- MUELLER (Richard)**. Sur l'acide hypoazotique, 210.
- MUELLER (Hugo)**. Substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés organiques, 427.
- MULLER (Hugo)** et de **LA RUE**. Action de l'acide azotique sur quelques hydrocarbures de la série benzoïque, 137.
- MUSCULUS (T.)**. Transformation de l'amidon en dextrine et en glucose, 148.

N

- NAQUET (A.)**. Sur le toluène trichloré, 301.
- NEUBAUER (C.)**. Créatinine, 23 et 204.

●

- OPPENHEIM**. Camphre de menthe, 14.
- OTTO (R.)**. Dérivés des acides hippurique et benzoïque, 460.

P

- PARKMANN (Th.)**. Action de quelques métalloïdes sur les dissolutions métalliques, 414.
- PÉAN DE SAINT-GILLES**. Oxychlorure de manganèse, 379.

- PÉAN DE SAINT-GILLES** et **BERTHELOT**. Recherches sur les affinités chimiques (formation et décomposition des éthers), 1, 325, 327 et 369.
- PÉBAL**. Sur l'oxyde de triéthylphosphine, 195. — Préparation du zinc-éthyle, 227.
- PÉLIGOT (E.)**. Action de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre, 9.
- PELOUZE (J.)** et **A. CAHOURS**. Sur l'hydrure de caproyle et ses dérivés, 298.
- PERSONNE (J.)**. Combinaisons de l'iode avec l'étain, 129.
- PETERSEN** et **FRI TSCH**. Résine fossile de Bakou, 65.
- PETTENKOFER (H.)**. Iodure de potassium (préparation), 251.
- PHIPSON (T. H.)**. Sur la sombrérite, 294. — Soufre arsenifère, 343. — Zinc natif, 419. — Oxyde xanthique dans les guanos, 448.
- PILZ (Fr.)**. Action du chlorure d'acétylène sur l'acide tartrique, 188.
- PILZ (F.)** et **ROCHLEDER**. Sur l'acide chrysophanique, 357.
- PISANI (F.)**. *Pholérîte* de Lodève, 64. — *Dufrenôite* de Rochefort en Terre, 64. — Pseudomorphose du pyroxène du lac Inférieur, 132. — Rastolite de Monroë, 167. — Grenat octaédrique, 419. — Esmarkite, 420.
- PLAYFAIR (L.)** et **J. A. WANKLYN**. Densités de vapeur à des températures basses, 209 et 241.
- PLEISCHL**. Alliages d'étain et de plomb, 424.

R

- RADOSZKOWSKI**. Sur la wagite (nouveau minéral), 63.
- RAMMELSBERG**. Sur la staurotide, 62. — Isomorphisme des sulfates de cadmium, de didyme et d'yttria, 322. — Combinaison d'iodate de soude et de chlorure de sodium, 338. — Combinaison d'iodate de soude et de bromure de sodium, 450. — Météorites de l'Amérique du Nord, 458.
- REBOUL**. Sur les bromures d'éthylène bromés, 295. — Acétylène et acétylène bromé, 348.
- REDTENBACHER (J.)**. Eaux minérales (analyse spectrale), 422.
- REGNAULT (V.)**. Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples, 81.
- REYNOLDS (Emerson)**. Constitution de l'oxalate de fer, 230.
- RICHE (A.)**. Sur la benzine et l'acide phénique, 13. — Sur les alliages métalliques, 323.

- RIETH. Sur l'aribine (nouvelle base organique), 287.
- ROBERTS. Préparation du silicium, 209.
- ROCHLEDER (F.). Sur la saponine, la calcine et dérivés, 469.
- ROCHLEDER et CZUMPELICK. Sur l'aloès socotrin, 363.
- ROCHLEDER et PILZ. Sur l'acide chrysophanique, 357.
- ROSCOE (H. E.). Sur l'acide perchlorique, ses hydrates et sels, 249.
- ROSE (H.). Hyponitobates, 50. — Dosage du sélénium et séparation du soufre et du tellure, 107. — Dosage du cyanogène et analyse des cyanures, 344. — Composition de la columbite (baltérite), 456.
- ROSENSTIEHL (A.). Acide sulfurique monochloré, 61. — Synthèse des glucosides, 149.
- ROSSI (A.) et CANNIZZARO (S.). Radicaux des alcools aromatiques, 11.
- RUE (de la) et HUGO MUELLER. Action de l'acide azotique sur quelques hydrocarbures de la série benzoïque, 137.
- S
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Voyez DEVILLE.
- SAINTPIERRE (C.). Réduction du perchlorure de fer et de quelques chlorures par le platine, 252.
- SAINTPIERRE (C.) et A. BÉCHAMP. Atomicité de l'acide et du chlorure phosphorique, 330.
- SCHAFFGOTSCH (F. G.). Séparation de la strontiane et de la chaux, 107.
- SCHIEDLER (C.). Sur les tungstates et les composés de l'oxyde de tungstène, 254.
- SCHUEURER-KESTNER. Nouvelle classe de sels de fer et nature hexatomique du fer, 95. — Sur l'azotate ferrique, 161.
- SCHIFF (Hugo). Combinaisons de l'ammoniac avec les sels de cuivre et de cobalt, 8. — Sur l'oxyde brun de chrome et l'acide chromique, 162. — Combinaisons du protoxyde d'étain avec l'acide stannique et l'acide antimonique, 214. — Poids atomique du silicium, 263. — Sur les acides ditartrique et disuccinique, 275. — Sur les acides condensés, 331. — Composés ammoniac-métalliques, 380. — Basicité des acides tartrique et citrique, 438.
- SCHILLING (G. de). Sur l'urate de lithine, 368.
- SCHITSCHKOFF (L.). Formène quadrinitré (carbone quadrinitré), 135. — Acétonitrile binitré, 136.
- SCHLIEPER (G. et A.). Produits d'oxydation de l'acide sulfindigotique, 276.
- SCHLOSSING (Th.). Sur la production du chlore, 378.
- SCHMIDT (O.). Sucre de raisin, de saffrine et d'amygdaline, 28.
- SCHMIDT (W.). Changement de composition de diverses solutions en filtrant à travers une membrane animale, 86.
- SCHMITT (R.). Sur les acides sulfanilique et amidophénylsulfurique, 185.
- SCHMITT (R.) et H. KOLBE. Transformation de l'acide carbonique en acide formique, 142.
- SCHNEIDER (R.). Action du brome sur l'acide butyrique, 71; — sur l'acide amidobutyrique, 194.
- SCHÖNBEIN (C. F.). Sur la nitrification, 245. — Sur l'oxygène et les corps halogènes, 289.
- SCHRADER. Sur les degrés d'oxydation supérieure du bismuth, 216.
- SCHRADER (C.). Présence de l'acide citrique dans les betteraves, 231.
- SCHRÖTTER (A.). Sur le bicarbonate d'ammoniac, 404. — Substances renfermant le césium et le rubidium, 423.
- SCHUETZENBERGER. Combinaisons des acides entre eux, 5. — Sur l'acétate de cyanogène, 153 et 268.
- SCHUETZENBERGER (P.) et R. SENGENWALD. Nouveau dérivé de l'acide benzoïque, 70. — Action du protochlorure d'iode sur quelques substances organiques, 144.
- SENGENWALD. Voyez SCHUETZENBERGER.
- SEEKAMP (W.). Décomposition de l'acide oxalique par la lumière, 229.
- SIMMLER (Th. K.). Méthode analytique spectrale, 347.
- SIMPSON. Voyez MAXWEL SIMPSON.
- STAHLSCHEMIDT. Sur l'iode d'azote, 331.
- STENHOUSE. Sur quelques espèces de tannins, 311. — Sur l'acide larixinique, 312.
- STERRY HUNT (T.). Nature de l'azote et théorie de la nitrification, 402.
- STRECKER (A.). Sur l'arbutine, 77.
- T
- TOUSSAINT (F.). Sur l'acide oxamique, 193.
- TROOST (L.). Equivalent du lithium, 130.
- TSCHEKMAK (G.). Cancrinite de Ditro, 422. — Vanadite de Kappel, 423.

- U
USLAR (von L.) et J. ERDMANN. Préparation et recherche des alcaloïdes, 156.
- V
VERNON HARCOURT (H.). Sur les peroxydes de potassium et de sodium, 374.
VOGT (C.). Mercaptan benzylrique (phénylique) et bisulfure de benzyle (phényle), 114.
VEATCH (J. A.). Acide borique dans la mer Pacifique, 420.
- W
WANKLYN (J. A.) et L. CARRIS. Combinaison d'hydrogène et de fer, 219.
WANKLYN et ERLÉNMEYER. Constitution de la mannite, 361.
WANKLYN (J. A.) et PLAYFAIR. Densités de vapeur à des températures basses, p. 209 et 241.
WEBER (R.). Cristaux des chambres de plomb, 449.
WELTZEN. Action du permanganate de potasse sur l'iodure de potassium, 161.
WERTHER (G.). Sur l'acide vanadique, 57.
- WEYL (W.). Dosage du carbone dans le fer, 109.
WILDENSTEIN (R.). Sur l'azotate ferrique, 161.
WILL (H.). Combinaison de nicotine et de chlorure de benzyle, 46. — Myronate de potasse, 154.
WÖHLER. Action du peroxyde de manganèse sur l'azotate de soude, 132. — Sur la cocaïne, 367.
WOLCOTT GIBBS. Sur les métaux qui accompagnent le platine, 259.
WOLF et DIACON. Spectres des métaux alcalins, 389.
WURTZ (Ad.). Combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène, 16. — Bases oxyéthyléniques, 41. — Conversion du propyl- et du butylglycol en alcools propylique et butylique, 120. — Méthode de formation de quelques carbures d'hydrogène, 171. — Sur l'oxyde d'éthylène, 176. — Sur les urées composées, 199. — Transformation de l'aldéhyde en alcool, 226. — Sur un isomère de l'alcool amylique, 396.
- Z
ZININ. Sur l'hydrobenzoiné, 433.
ZWINGER (C.) et A. KIND. Selanine et dérivés, 74.

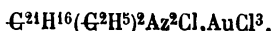
la potasse. L'eau s'est chargée en même temps d'une petite quantité de benzamide. Après ce traitement la solution alcoolique de l'huile additionnée d'acide oxalique, dissous dans l'alcool, a donné des paillettes nacrées, fusibles à 240°, et ne renfermant pas d'eau. L'analyse a montré que c'était l'oxalate d'une base $C^{21}H^{20}Az^2$, de même composition que l'une de celles décrites par M. Ekman, mais en différant par ses propriétés. Cette base fond à 100°. Son sel de platine, en petits prismes microscopiques, presque insolubles dans l'alcool, renferme 4 molécules d'eau.

Les eaux-mères de l'oxalate de la nouvelle base, débarrassées par la chaux de l'acide oxalique qu'elles renfermaient, ont donné de nouveau une huile brune, solide à froid, qui, dissoute dans l'alcool, a fourni une cristallisation en aiguilles d'une substance identique, cette fois, avec la base $C^{21}H^{20}Az^2$ de M. Ekman. Ce corps fond à 190°, et donne un sel de platine anhydre.

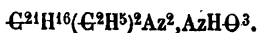
Les dernières eaux-mères ont fourni une huile qui ne s'est plus solidifiée. Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle a donné une petite quantité de chlorhydrate d'une base $C^{14}H^{12}Az^2$ signalée par M. Ekman. Ce sel est anhydre, fond à 220°, et se présente en grandes tables hexagonales.

La lophine, chauffée pendant 60 heures au bain-marie avec de l'iode d'éthyle en excès, a fourni comme produit principal, après traitement par la potasse, l'iodure de *diéthyllophinium*, en tablettes blanches microscopiques, fusibles à 234°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elles ne sont pas décomposées par l'azotate d'argent; mais l'oxyde d'argent en sépare la base libre; celle-ci n'est pas cristallisable. Il se forme, en outre de l'iodhydrate de lophine, une petite quantité d'une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fusible à 125°; le mélange renferme de l'acide iodhydrique libre.

L'iodure de diéthyllophinium, traité par le chlorure d'or, fournit, après dépôt d'une poudre verdâtre (iodure d'or?), des aiguilles microscopiques d'un jaune-citron, renfermant :

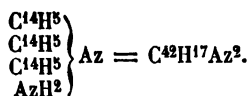


En traitant la solution chlorhydrique de la base par l'azotate d'argent, on a obtenu l'azotate en cristaux d'un éclat gras et renfermant :



D'après ces faits, l'auteur considère comme erronée l'opinion de

MM. Gössmann et Atkinson (1) qui ont envisagé la lophine comme un ammonium renfermant :



Pour lui, la lophine est une base nitrile; reste seulement à déterminer quels sont les radicaux que ce corps contient.

Sur la saponine, la calneine et les produits provenant du dédoublement de ces substances, par M. Fr. ROCHLEDER (2).

M. Rochleder a repris, avec l'aide de MM. Schwartz et de Payr, l'étude de la saponine, et il pense avoir réussi à fixer la formule de ce corps et celle de la sapogénine, qui en dérive.

On obtient souvent, mais non pas toujours, de la saponine pure en faisant bouillir avec de l'alcool à 40° B., la racine de *Gypsophila* divisée, décantant la liqueur chaude, filtrant rapidement à chaud, recueillant sur un filtre la saponine qui se dépose par refroidissement, dissolvant à plusieurs reprises ce corps dans l'alcool chaud et filtrant chaque fois après le dépôt des cristaux; lavant enfin, d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther pur. Quelquefois la saponine, préparée de la sorte, au lieu d'être pure, se trouve mélangée avec une ou plusieurs substances qui, d'autres fois, ne se rencontrent pas dans la racine. Ces variations peuvent dépendre de l'époque à laquelle la racine a été récoltée.

On peut purifier la saponine, en pareil cas, en dissolvant la substance dans la plus petite quantité possible d'eau et en la mélangeant avec de l'eau de baryte saturée. La saponine se précipite combinée avec la baryte, et les impuretés restent dissoutes. Le précipité, lavé à l'eau de baryte et décomposé par l'acide carbonique, fournit la saponine pure.

La saponine se dédouble facilement sous l'influence des acides; mais il est difficile d'achever la réaction, et c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les divergences des résultats obtenus par plusieurs chimistes dans l'analyse de la sapogénine. Lorsque le dédoublement est incomplet, il se produit des matières incristallisables, représentant la saponine moins 2, 3, etc., molécules de sucre; mais si l'on continue l'ébullition avec l'acide chlorhydrique assez longtemps, dans une at-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xcviij, p. 213.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxv, p. 275. 1862. N° 5. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. xlv.

COBALT (sels ammoniés de), 8.
COBALTAMINES, 339.
COCAÏNE, 367.
COCHENILLE (emploi dans l'analyse volumétrique), 263.
COLUMBITES, 51 et 456.
COMBUSTION, 87.
COTON-POUDRE, 15.
CRÉATININE, 23, 25 et 204.
CRISTAUX des chambres de plomb, 449.
COUVRE, 9.
 — (sels ammoniés de), 8.
CYANATE d'éthyle, 196.
CYANOGENE (dosage), 344.
CYANURES, 97.
 — (analyse), 344.

D

DARWINITE, 167.
DENSITÉS des alliages, 323.
 — de vapeur, 209, 241.
DÉRIVÉS des acides benzoïque et hippurique, 460.
DIAMINES aromatiques, 78.
DIANATES, 51.
DIANIUM, 50, 51.
DIAZOAMIDOBENZINE, 283.
DIAZOAMIDONITRANISOL, 284.
DIAZOAMIDOTOLUÈNE, 284.
DICYANDIAMIDE, 315.
DIDYME, 53.
DIÉTHYLAMINE, 196.
DIFFUSION des liquides, 102.
DUPRÉNITE, 64.

E

Eaux minérales, 422.
ELECTROLYSE des sels alcalins, 49.
ERYTHRITE, 438.
ESMARRITE, 420.
ESPRIT de bois. (*Voyez* ALCOOL méthylique.)
ESSENCE de menthe, 141.
ETHER azotique, 238.
 — chloracétique (action sur les ammoniacales composées), 196.
 — cyanique, 196.
 — méthylacétique, 127.
 — oxalique, 116, 141.
ETHERS (formation et décomposition), 1, 325, 327 et 369.
 — sulfurés, 175.
ETHYLAMINE, 239.
ETHYLÈNE et congénères, 13.
ETHYLÈNE-CHLORURE de platine, 112.
ETHYLSÉLÉNATES, 140.

F

FÉCULES nitrées diverses, 358.
FER (dosage), 264.
FERRICUM (hexatomique), 95.
FORMÈNE quadrinité, 135.
FLUORURES, 334.
FLUORURE de benzoyle, 336.

G

GALBANUM, 228.
GAZ du Vésuve, 340.
GLUCOSIDES (synthèse des), 149.
GLYCÉRINE (action de PhI^2 sur la), 179.
GLYCOGENE (matière), 29.
GLYCOL amylique, 435.
GLYCYRRHIZINE, 30.
GRENAT, 419.

H

HYDRATES d'alumine, 261.
HYDROBENZAMÈRE (Action de ClH sec sur l'), 466.
HYDROBENZOÏNE, 433.
HYDROCARBURES, 171, 134, 269.
 — $\text{C}^4 \text{H}^n$ (dérivés), 224.
 — de la série benzoïque, 137.
HYDRURE de benzoyle, 433.
 — de caproyle, 298.
 — de fer, 219.
HYPERMANGANATES. *Voyez* PERMANGANATES.
HYPONIOMBATES, 50.
HYPOSULFITE de soude (dosage), 264.

I

IODATE de soude, 338 et 450.
IODE, 391.
 — (composés d'), 61.
IODURE d'azote, 331.
 — d'étain,
 — d'éthylène, 350.
 — de phosphore, 179.
 — de potassium, 251.
 — de soufre, 248.
IODURES alcalins, 213.
 — d'étain, 130.

L

LAIT (analyse), 265.
LANTHANE, 53.
LANTHANOCÉRITE, 53.
LEUCINE (désulfuration), 27.
LEVURE, 207.
LÉVYNE, 133.

LINARITE, 167.
LITHINE, 168.
LITHIUM, 101.
— (équivalent), 130 et 212.
LÖEWIGITE, 261.

M

MAGNANITES, 417.
MANNE de Syrie, 29.
MANNITE, 361.
MATIÈRES COLORANTES dérivées de l'ani-
line, 157.
— des lichens, 121.
MATIÈRES GRASSES (oxydation des), 102.
— Ulmiques, 207.
MEMBRANES animales, 86.
MENTHE (essence de), 141.
MENTHOL (camphre de menthe), 14.
MERCAPTAN phénylique, 114.
MÉTAL nouveau dans le minerai de pla-
tine, 409.
MÉTASTYROL, 273.
MÉTAUX qui accompagnent le platine,
259 et 450.
MÉTÉORITES, 423.
MÉTHYLAMINE, 445.
MYRONATE de potasse, 154.

N

NICOTINE, 46.
NICKEL (réduction des sels de), 321.
NITRIFICATION, 245.
NITRILE leucique, 26.
NITRALES, 318.

●

OR, 252.
— (réduction des sels d'), 321.
ORTHITE, 421.
OXALATE de fer, 230.
OXANTHRACÈNE, 393.
OXYCHLORURE de manganèse, 379.
OXYDE d'amylène, 435.
— de chrome (brun), 162.
— d'éthylène, 16, 176.
OXYDES de manganèse (analyse), 106.
OXYDE de triéthylphosphine, 195.
— de tungstène, 254.
OXYÉTHYLÉNIQUES (bases), 41.
OXYGÈNE, 289.
OXYSULFURES d'éthylène, 294.

P

PALLADIUM, 252.
PARANAPHTALINE, 392.
PARISITE de Kischtim, 457.
PERCHLORATE de rubidium, 214.
PERCHLORATES, 249.
PERCHLORURE de fer, 252.
— de phosphore, 60, 330, 380, 389, 403.
PHÉNYLSINNAMINE, 285.
PERMANGANATE de potasse, 161.
PEROXYDE d'hydrogène, 371.
— de manganèse, 132.
— de potassium, 374.
— de sodium, 374.
PHOLÉRITE, 64.
PHOSPHORE, 415.
PINAKONE, 353.
PLATINE, 252.
— (réduction des sels de), 321.
POIDS atomiques, 263.
PRESSION (influence de la), 87, 369.
PROPALANINE, 194.
PROPYLÈNE, 351.
PROPYLGLYCOL, 120.
PROTOCHLORURE d'iode, 144.
— de phosphore, 389.
PROTOXYDE d'étain, 214.
— de platine (sels de), 220.
PYRIDINE, 285.
PYROGAÏACINE, 18.
PYRROLIQUE (rouge), 151.
PYROSMALITE, 166.
PYROXÈNE (pseudomorphose), 132.
PYROXYLINE, 15.

R

RADICAUX des alcools aromatiques, 11.
RASTOLITE, 167.
RÉDUCTION de l'acide sulfurique par
l'hydrogène, 131.
— électro-chimique de divers métaux,
321.
RÉTÈNE, p. 72.
ROUGE pyrrolitique, 151.
RUBIDIUM, 131, 252, 423.

S

SANG (recherche des taches de), 459.
SAPONINE, 469.
SAPOGÉNINE, 469.
SÉLÉNIUM, 414.
SELS (action de la pile), 49.
— ammoniocoobaltiques, 8, 411.
— ammoniométalliques, 380.
— de fer (nouvelle classe), 95.
— de protoxyde de cérium, 6.
— de protoxyde de platine.
SÉLÉNIUM (dosage), 107.

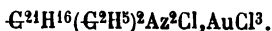
la potasse. L'eau s'est chargée en même temps d'une petite quantité de benzamide. Après ce traitement la solution alcoolique de l'huile additionnée d'acide oxalique, dissous dans l'alcool, a donné des paillettes nacrées, fusibles à 240°, et ne renfermant pas d'eau. L'analyse a montré que c'était l'oxalate d'une base $C^{21}H^{20}Az^2$, de même composition que l'une de celles décrites par M. Ekman, mais en différant par ses propriétés. Cette base fond à 100°. Son sel de platine, en petits prismes microscopiques, presque insolubles dans l'alcool, renferme $\frac{1}{4}$ molécules d'eau.

Les eaux-mères de l'oxalate de la nouvelle base, débarrassées par la chaux de l'acide oxalique qu'elles renfermaient, ont donné de nouveau une huile brune, solide à froid, qui, dissoute dans l'alcool, a fourni une cristallisation en aiguilles d'une substance identique, cette fois, avec la base $C^{21}H^{20}Az^2$ de M. Ekman. Ce corps fond à 190°, et donne un sel de platine anhydre.

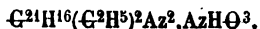
Les dernières eaux-mères ont fourni une huile qui ne s'est plus solidifiée. Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle a donné une petite quantité de chlorhydrate d'une base $C^{14}H^{12}Az^2$ signalée par M. Ekman. Ce sel est anhydre, fond à 220°, et se présente en grandes tables hexagonales.

La lophine, chauffée pendant 60 heures au bain-marie avec de l'iode d'éthyle en excès, a fourni comme produit principal, après traitement par la potasse, de l'iodure de *diéthyllophinium*, en tablettes blanches microscopiques, fusibles à 234°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elles ne sont pas décomposées par l'azotate d'argent; mais l'oxyde d'argent en sépare la base libre; celle-ci n'est pas cristallisable. Il se forme, en outre de l'iodhydrate de lophine, une petite quantité d'une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fusible à 125°; le mélange renferme de l'acide iodhydrique libre.

L'iodure de diéthyllophinium, traité par le chlorure d'or, fournit, après dépôt d'une poudre verdâtre (iodure d'or?), des aiguilles microscopiques d'un jaune-citron, renfermant :

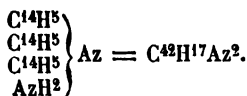


En traitant la solution chlorhydrique de la base par l'azotate d'argent, on a obtenu l'azotate en cristaux d'un éclat gras et renfermant :



D'après ces faits, l'auteur considère comme erronée l'opinion de

MM. Gössmann et Atkinson (1) qui ont envisagé la lophine comme un ammonium renfermant :



Pour lui, la lophine est une base nitrile; reste seulement à déterminer quels sont les radicaux que ce corps contient.

Sur la saponine, la calceine et les produits provenant du dédoublement de ces substances, par M. Fr. ROCHLEDER (2).

M. Rochleder a repris, avec l'aide de MM. Schwartz et de Payr, l'étude de la saponine, et il pense avoir réussi à fixer la formule de ce corps et celle de la sapogénine, qui en dérive.

On obtient souvent, mais non pas toujours, de la saponine pure en faisant bouillir avec de l'alcool à 40° B., la racine de *Gypsophila* divisée, décantant la liqueur chaude, filtrant rapidement à chaud, recueillant sur un filtre la saponine qui se dépose par refroidissement, dissolvant à plusieurs reprises ce corps dans l'alcool chaud et filtrant chaque fois après le dépôt des cristaux; lavant enfin, d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther pur. Quelquefois la saponine, préparée de la sorte, au lieu d'être pure, se trouve mélangée avec une ou plusieurs substances qui, d'autres fois, ne se rencontrent pas dans la racine. Ces variations peuvent dépendre de l'époque à laquelle la racine a été récoltée.

On peut purifier la saponine, en pareil cas, en dissolvant la substance dans la plus petite quantité possible d'eau et en la mélangeant avec de l'eau de baryte saturée. La saponine se précipite combinée avec la baryte, et les impuretés restent dissoutes. Le précipité, lavé à l'eau de baryte et décomposé par l'acide carbonique, fournit la saponine pure.

La saponine se dédouble facilement sous l'influence des acides; mais il est difficile d'achever la réaction, et c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les divergences des résultats obtenus par plusieurs chimistes dans l'analyse de la sapogénine. Lorsque le dédoublement est incomplet, il se produit des matières incristallisables, représentant la saponine moins 2, 3, etc., molécules de sucre; mais si l'on continue l'ébullition avec l'acide chlorhydrique assez longtemps, dans une at-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xcviij, p. 213.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxv, p. 275. 1862. N° 5. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. xlv.

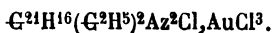
la potasse. L'eau s'est chargée en même temps d'une petite quantité de benzamide. Après ce traitement la solution alcoolique de l'huile additionnée d'acide oxalique, dissous dans l'alcool, a donné des paillettes nacrées, fusibles à 240°, et ne renfermant pas d'eau. L'analyse a montré que c'était l'oxalate d'une base $C^{21}H^{20}Az^2$, de même composition que l'une de celles décrites par M. Ekman, mais en différant par ses propriétés. Cette base fond à 100°. Son sel de platine, en petits prismes microscopiques, presque insolubles dans l'alcool, renferme $\frac{1}{4}$ molécules d'eau.

Les eaux-mères de l'oxalate de la nouvelle base, débarrassées par la chaux de l'acide oxalique qu'elles renfermaient, ont donné de nouveau une huile brune, solide à froid, qui, dissoute dans l'alcool, a fourni une cristallisation en aiguilles d'une substance identique, cette fois, avec la base $C^{21}H^{20}Az^2$ de M. Ekman. Ce corps fond à 190°, et donne un sel de platine anhydre.

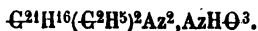
Les dernières eaux-mères ont fourni une huile qui ne s'est plus solidifiée. Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle a donné une petite quantité de chlorhydrate d'une base $C^{14}H^{12}Az^2$ signalée par M. Ekman. Ce sel est anhydre, fond à 220°, et se présente en grandes tables hexagonales.

La lophine, chauffée pendant 60 heures au bain-marie avec de l'iode d'éthyle en excès, a fourni comme produit principal, après traitement par la potasse, de l'iode de *diéthyllophinium*, en tablettes blanches microscopiques, fusibles à 234°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elles ne sont pas décomposées par l'azotate d'argent; mais l'oxyde d'argent en sépare la base libre; celle-ci n'est pas cristallisable. Il se forme, en outre de l'iodhydrate de lophine, une petite quantité d'une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fusible à 125°; le mélange renferme de l'acide iodhydrique libre.

L'iode de diéthyllophinium, traité par le chlorure d'or, fournit, après dépôt d'une poudre verdâtre (iodure d'or?), des aiguilles microscopiques d'un jaune-citron, renfermant :

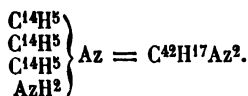


En traitant la solution chlorhydrique de la base par l'azotate d'argent, on a obtenu l'azotate en cristaux d'un éclat gras et renfermant :



D'après ces faits, l'auteur considère comme erronée l'opinion de

MM. Gössmann et Atkinson (1) qui ont envisagé la lophine comme un ammonium renfermant :



Pour lui, la lophine est une base nitrile; reste seulement à déterminer quels sont les radicaux que ce corps contient.

Sur la saponine, la calceïne et les produits provenant du dédoublement de ces substances, par M. Fr. ROCHLEDER (2).

M. Rochleder a repris, avec l'aide de MM. Schwartz et de Payr, l'étude de la saponine, et il pense avoir réussi à fixer la formule de ce corps et celle de la sapogénine, qui en dérive.

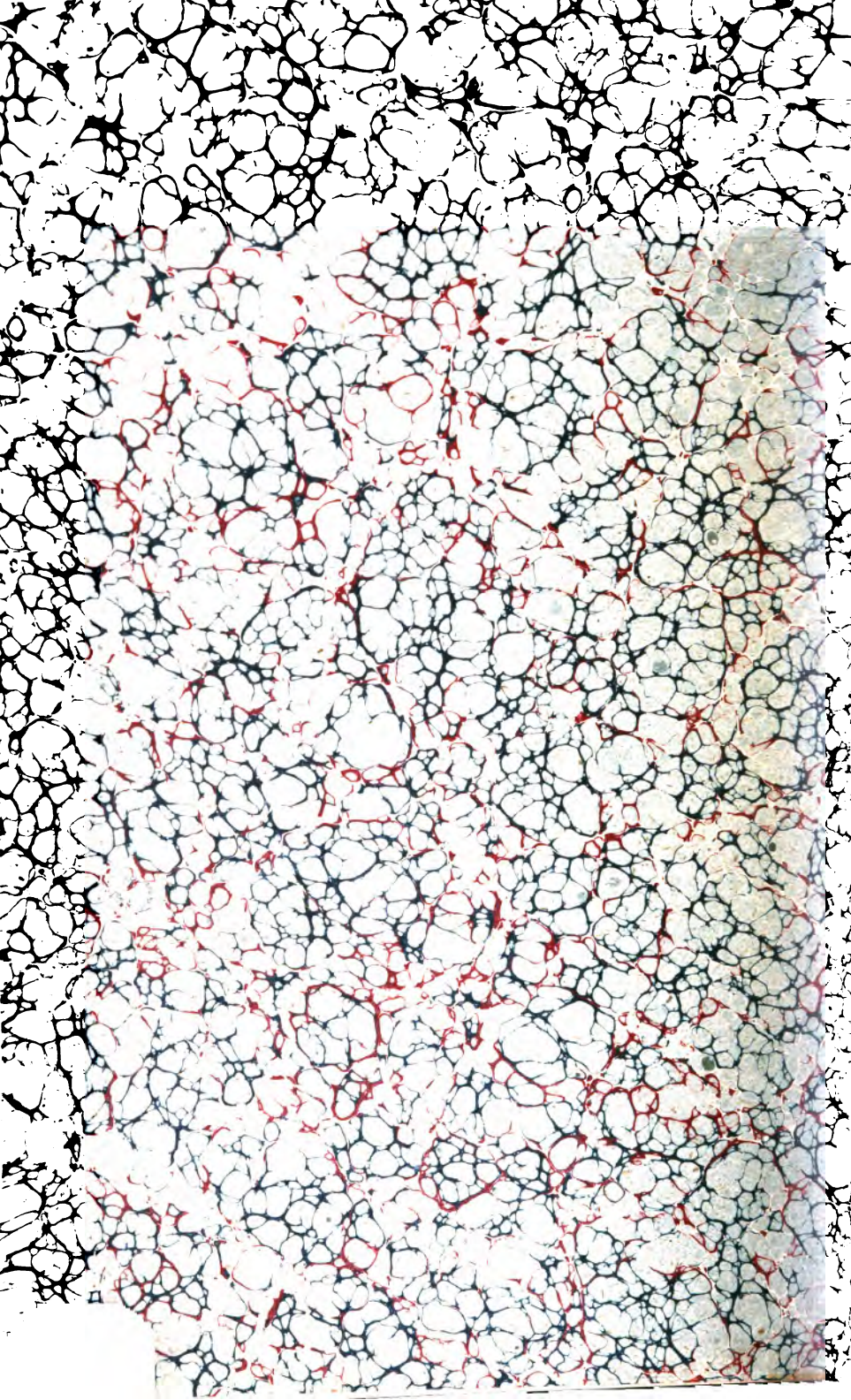
On obtient souvent, mais non pas toujours, de la saponine pure en faisant bouillir avec de l'alcool à 40° B., la racine de *Gypsophila* divisée, décantant la liqueur chaude, filtrant rapidement à chaud, recueillant sur un filtre la saponine qui se dépose par refroidissement, dissolvant à plusieurs reprises ce corps dans l'alcool chaud et filtrant chaque fois après le dépôt des cristaux; lavant enfin, d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther pur. Quelquefois la saponine, préparée de la sorte, au lieu d'être pure, se trouve mélangée avec une ou plusieurs substances qui, d'autres fois, ne se rencontrent pas dans la racine. Ces variations peuvent dépendre de l'époque à laquelle la racine a été récoltée.

On peut purifier la saponine, en pareil cas, en dissolvant la substance dans la plus petite quantité possible d'eau et en la mélangeant avec de l'eau de baryte saturée. La saponine se précipite combinée avec la baryte, et les impuretés restent dissoutes. Le précipité, lavé à l'eau de baryte et décomposé par l'acide carbonique, fournit la saponine pure.

La saponine se dédouble facilement sous l'influence des acides; mais il est difficile d'achever la réaction, et c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les divergences des résultats obtenus par plusieurs chimistes dans l'analyse de la sapogénine. Lorsque le dédoublement est incomplet, il se produit des matières incristallisables, représentant la saponine moins 2, 3, etc., molécules de sucre; mais si l'on continue l'ébullition avec l'acide chlorhydrique assez longtemps, dans une at-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xcvi, p. 213.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxv, p. 275. 1862. N° 5. — *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. xlv.



NOV 9 1887

OCT 1

