

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ DES SCIENCES
DE NANCY

ANCIENNE SOCIÉTÉ DES SCIENCES NATURELLES DE STRASBOURG

FONDÉE EN 1828

Série II. — Tome I. — Fascicule III

8^e ANNÉE. — 1875



PARIS

BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}, LIBRAIRES-ÉDITEURS

Rue des Beaux-Arts, 5

MÊME MAISON A NANCY

1876

COMPOSITION DU CONSEIL D'ADMINISTRATION
 DE LA
SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY
 POUR L'ANNÉE 1875.

MM.		
BUREAU	} <i>Président,</i>	DELBOS, professeur F. S.
	} <i>Vice-président,</i>	HECHT, professeur F. M.
	} <i>Secrétaire général,</i>	MONOYER, profess. agr. F. M.
	} <i>Secrétaire annuel,</i>	R. ENGEL, profess. agr. F. M.
	} <i>Trésorier,</i>	OBERLIN, professeur PH.
<i>Administrateurs adjoints,</i>	}	RAMEAUX, professeur F. M.
	}	BACH, doyen honoraire F. S.
	}	BEAUNIS, professeur F. M.

LISTE DES MEMBRES

COMPOSANT LA SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Arrêtée au 1^{er} juillet 1875.

N. B. <i>Abréviations employées.</i>	}	D ^r	Docteur en médecine.
	}	F. D.	Faculté de Droit.
	}	F. M.	— de Médecine.
	}	F. S.	— des Sciences.
	}	PH.	École sup ^{re} de pharmacie.
	}	P.-C.	Ponts et chaussées.

I. MEMBRES TITULAIRES

INSCRITS PAR RANG D'ANCIENNETÉ.

1. SCHIMPER (W. Ph.) *, prof. F. S., directeur du Musée d'histoire naturelle de Strasbourg. [15 octobre 1833.]
2. D^r OBERLIN *, professeur PH. [10 décembre 1855.]
3. JACQUEMIN, *id.* *id.* [3 février 1857.]
4. D^r MOREL, *id.* F. M. [9 juin 1857.]

5. HUGUENY ✱, inspecteur d'Académie. [5 juillet 1859.]
 6. D^r RAMEAUX ✱, professeur F. M. [M. A., 2 août 1842;
 M. T., 5 juillet 1859.]
 7. D^r SCHLAGDENHAUFFEN, profess. PH. [5 juillet 1859.]
 8. BACH ✱, doyen honoraire F. S. [9 janvier 1861.]
 9. D^r ROBERT, réd^r de la *Revue d'hydrol.* [31 mars 1863.]
 10. D^r ENGEL, professeur F. M. [7 juin 1864.]
 11. D^r HIRTZ ✱, *id.* *id.* [3 janvier 1865.]
 12. D^r HECHT, *id.* *id.* [*Id.*]
 13. D^r FELTZ ✱, *id.* *id.* [7 février 1865.]
 14. D^r MONOYER, professeur agrégé F. M. [4 juillet 1865.]
 15. D^r RITTER, professeur adj. F. M. [4 décembre 1866.]
 16. SAINT-LOUP, prof. F. S., Besançon. [15 janvier 1867.]
 17. D^r FÉE (Félix) ✱, professeur agrégé F. M., médecin-
 major de l'armée. [19 février 1867.]
 18. D^r GROSS, professeur agrégé F. M. [16 décembre 1868.]
 19. D^r MILLARDET, professeur F. S. [5 mai 1869.]
 20. D^r BOUCHARD, professeur agrégé F. M., médecin-major
 de l'armée. [2 juin 1869.]
 21. D^r BERNHEIM, *id.* *id.*
 22. HIRSCH, ingénieur P.-C.
 23. D^r MARCHAL, chef de clinique F. M.
 24. MUNTZ fils, ingénieur P.-C., Neufchâteau.
 25. PETSCHÉ ✱, *id.* *id.*
 26. D^r SPILLMANN, directeur des autopsies F.M. } [5 mai 1873.]
 27. D^r BEAUNIS ✱, professeur F. M.
 28. D^r ENGEL fils, préparateur de chimie F. M.
 29. FORTHOMME ✱, professeur F. S.
 30. D^r GODRON O ✱, doyen honoraire F. S.
 31. DELBOS, professeur F. S.
 32. D^r HUMBERT, Nancy. [30 juin 1873.]
 33. DELCOMINÈTE, professeur suppl. PH. [5 janvier 1874.]
 34. D^r FRIANT, préparateur F. S. [19 janvier 1874.]
 35. ROUSSEL, prof. adj. à l'École forestière. [16 mars 1874.]
 36. FLICHE, professeur à l'École forestière. [20 avril 1874.]
 37. D^r LALLEMENT, professeur adj. F. M. [26 avril 1875.]

II. MEMBRES ASSOCIÉS

INSCRITS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

BERGER (Oscar) 柴, imprimeur.	[24 mars 1873.]
CHABERT (de), aide de clinique F. M.	[<i>Id.</i>]
GAULT, pharmacien à Nancy.	[2 février 1874.]
GOUDCHAUX, banquier.	[18 juin 1873.]
HERRGOTT (Alph.), docteur en médecine.	[24 mars 1873.]
HEYDENREICH, ancien pharmacien à Strasbourg.	[M. T. 31 mai 1864 — 10 mars 1873.]
LÆDERICH (Ch.), manufacturier à Épinal.	[19 janvier 1874.]
LANGENHAGEN (de), manufacturier à Nancy.	[2 mars 1874.]
LEDERLIN (E.), professeur F. D.	[24 mars 1873.]
NORBERG, imprimeur.	[<i>Id.</i>]
STÆBER (A.), aide de clinique F. M.	[<i>Id.</i>]

SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY

ANNÉE 1875

PREMIÈRE PARTIE.

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Séance du 18 janvier 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Bach, Delbos, L. Engel, R. Engel, Humbert, Monoyer, Rameaux, Ritter, Roussel.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance de lundi 4 janvier.

OUVRAGES REÇUS. — *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Metz* (13^e cahier).

Académie des sciences et lettres de Montpellier, t. VIII, 1^{er} et 2^e fascicules.

Monatsbericht der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, septembre et octobre 1874.

Mouvement médical, 3 numéros.

Association scientifique de France.

CORRESPONDANCE. — Deux lettres de M. le Ministre de l'instruction publique, l'une relative à la prochaine réunion des délégués des Sociétés savantes de province à la Sarbonne, l'autre aux renseignements à fournir au ministère pour la publication d'un annuaire général des Sociétés savantes.

M. MONOYER distribue aux membres présents le 1^{er} fascicule du tome I (nouv. sér.) du *Bulletin de la Société des sciences de Nancy* (année 1873).

COMMUNICATIONS.

Chimie minérale. *Sur la cristallisation du phosphore*, par MM. BLONDLOT et R. ENGEL. — M. R. ENGEL expose à la Société le résultat d'expériences que M. le professeur Blondlot et lui ont entreprises, depuis une année, sur la cristallisation du phosphore.

Berzélius, dans son *Traité de chimie*, dit que le phosphore prend rarement une forme régulière. On ne trouve pas généralement de

cristaux de phosphore dans les laboratoires de chimie. Il n'y a que quelques chimistes qui s'en soient procuré, soit en soumettant à l'évaporation une dissolution saturée de phosphore dans le sulfure de carbone, soit en laissant refroidir avec lenteur une dissolution de phosphore dans de l'huile de naphte bouillante. Mitscherlich a aussi obtenu des cristaux de phosphore en faisant fondre du soufre avec plus du double de son poids de phosphore et en laissant le mélange se refroidir lentement sous l'eau. D'après ces auteurs, le phosphore cristallise en octaèdres ou en dodécaèdres réguliers.

Dans ces derniers temps, Mitscherlich et M. Blondlot ont trouvé un moyen beaucoup plus facile d'obtenir des cristaux de phosphore. A cet effet, on introduit dans un tube du phosphore bien sec; on ferme le tube à la lampe et on en place la partie inférieure dans un bain d'eau que l'on maintient à la température de 40° environ. Le phosphore se volatilise lentement et vient cristalliser dans la partie supérieure du tube.

Il résulte des expériences de MM. Blondlot et Engel que le phosphore a une grande tendance à cristalliser, contrairement à ce que dit Berzélius. Il suffit, en effet, d'introduire un bâton de phosphore et du chloroforme dans un tube que l'on scelle ensuite à la lampe, puis d'abandonner ce tube à lui-même pour voir se former peu à peu des cristaux de phosphore. Le bâton diminue rapidement en même temps que les cristaux augmentent de volume. Dans ces expériences, le chloroforme ne peut évidemment s'évaporer, et la formation des cristaux ne peut s'expliquer que de la façon suivante : lorsque le dissolvant s'est saturé de phosphore à une certaine température, et qu'ensuite la température ambiante vient à s'abaisser, il se forme des cristaux d'après l'un des procédés généraux de cristallisation des corps. Supposons maintenant que la température s'élève de nouveau : une partie seulement des cristaux se redissoudra et le liquide se saturera aux dépens et des cristaux et du bâton de phosphore ; par le refroidissement, les cristaux qui n'ont pas été redissous s'accroîtront de nouveau et ainsi de suite.

De fait, les auteurs ont constaté que si on chauffe et qu'on laisse refroidir alternativement les tubes contenant le chloroforme et le bâton de phosphore, la cristallisation marche beaucoup plus rapidement.

Le même phénomène a lieu avec d'autres dissolvants, tels que l'acétone, l'éther.

Optique physiologique : Nouvelle formule destinée à calculer la force réfringente ou le numéro des lunettes qui conviennent le mieux dans la presbytie, par M. MONOYER. (Extrait de l'auteur.) — Depuis longtemps, les traités de physique donnent une formule pour calculer le verre propre à corriger la presbytie ; mais cette formule n'a jamais été sanctionnée par l'usage, car elle fournit des valeurs numériques

qui, soumises au contrôle de l'expérience, sont reconnues tout à fait insuffisantes à procurer la correction désirée.

M. Donders lui-même n'a pas réussi à faire adopter la formule classique, bien qu'il ait cherché à l'améliorer en en fixant d'une manière invariable le point de départ expérimental ; au reste, après l'avoir présentée comme utilisable dans la pratique, l'illustre savant hollandais n'en a pas moins été puiser à une autre source les éléments propres à le guider dans le choix des lunettes de presbytie. Ophthalmologistes et opticiens préférèrent avec raison procéder par voie d'essais successifs, en prenant pour première valeur approximative le verre fourni par une règle empirique, c'est-à-dire par l'inspection d'un tableau donnant en regard de chaque âge le numéro que l'observation a noté comme étant le plus généralement recherché. L'emploi de cette table suppose implicitement que la diminution du pouvoir accommodatif a suivi une marche normale et régulière en rapport avec l'accroissement de l'âge ; mais si, sous l'influence d'une cause accidentelle quelconque, l'accommodation ne possède pas la valeur que comporte l'âge du presbytie, l'écart entre le numéro inscrit dans la table et le verre qui répond le mieux au déficit de l'accommodation est d'autant plus considérable que ce déficit s'éloigne davantage de la norme dans un sens ou dans l'autre ; en pareil cas, la table ne peut même plus servir à diriger les premiers essais : la méthode des tâtonnements devient la seule et unique ressource du praticien réduit à n'avoir d'autre guide que le hasard.

Enfin, lorsque la presbytie est accompagnée d'une anomalie de la réfraction fixe (hypermétropie ou myopie), la détermination des lunettes correctrices se trouve en présence d'un nouvel élément dont elle doit nécessairement tenir compte ; à cet égard, M. Donders s'est encore trompé quand il a conseillé de faire la somme algébrique des verres correcteurs de la presbytie et de l'amétropie.

En étudiant attentivement les données qui servent de base à l'établissement de l'ancienne formule, nous n'avons pas tardé à y découvrir les causes qui empêchent d'en retirer de bons résultats ; ces causes sont au nombre de deux : 1° on calcule la longueur focale de la lentille correctrice dans l'hypothèse que ce verre aura pour effet de reporter *virtuellement* à la distance du *punctum proximum* l'objet situé à une distance qui est plus rapprochée et en rapport avec la petitesse des détails à distinguer ; cela revient à exiger du presbytie que, regardant à travers ses lunettes, il adapte sa vue à la distance de son point le plus rapproché, que, par conséquent, il mette en réquisition la totalité du pouvoir accommodatif dont il peut disposer. Dans ces conditions, la fatigue survient très-promptement, des symptômes d'asthénopie accommodative se manifestent, preuve que la lentille employée est trop faible. 2° L'ancienne formule ne prend en considération que le *punctum proximum* ; elle ne tient aucun compte de la position du *punctum re-*

motum, ni par suite de la grandeur du pouvoir accommodatif; aussi, en admettant même qu'elle donnât de bons résultats dans la presbytie simple, ne pourrait-on pas en faire usage pour le presbyte amétrope?

Les causes d'erreur étant découvertes, rien n'était plus facile que de les éviter dans l'établissement d'une formule générale applicable à tous les cas. La nouvelle formule que nous proposons est donc la suivante :

$$\frac{1}{d} - \frac{1}{r} - k \frac{1}{a} = \frac{1}{f}$$

ou, en renversant l'ordre des termes :

$$\frac{1}{f} = -k \frac{1}{a} - \frac{1}{r} + \frac{1}{d}.$$

f désigne la longueur focale du verre correcteur de la presbytie; c'est l'inconnue cherchée; $\frac{1}{a}$ représente le pouvoir accommodatif; j'appelle r la distance du *punctum remotum*, d la distance à laquelle le presbyte doit réellement placer les objets pour les voir sous un angle visuel qui lui permette de les distinguer nettement. Enfin k est un nombre nécessairement plus petit que l'unité, c'est-à-dire une fraction exprimant la proportion de pouvoir accommodatif dont on veut que l'œil ait à faire usage quand il se sert de la lentille de foyer f pour voir un objet situé à la distance d .

Nous nous bornons ici à transcrire notre formule; nous en donnerons la démonstration et nous la discuterons en détail dans la note que nous publierons *in extenso*. J'ajouterai toutefois qu'on en modifie l'aspect, sans y introduire de changement réel et fondamental, en remplaçant, soit $\frac{1}{a}$ par sa valeur en fonction de p et de r , soit $\frac{1}{r}$ par sa valeur tirée de l'équation du pouvoir accommodatif. La métamorphose serait encore plus saisissante si, adoptant la nouvelle notation en *dioptries métriques*, on substituait aux fractions $\frac{1}{f}$, $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{r}$, etc., les valeurs équivalentes F , A , R , etc., exprimées en dioptries; nous aurions alors :

$$F = -k A - R + D.$$

Nous avons eu soin de laisser jusqu'ici dans l'indétermination les quantités représentées par les lettres d et k , et nous en avons agi ainsi afin de conserver à notre équation son caractère absolu de généralité. Mais il est bien évident, d'une part, qu'on ne peut appliquer la formule sans donner au préalable aux constantes d et k des valeurs numériques déterminées; d'autre part, que c'est à l'expérience seule à nous faire connaître les nombres qui conviennent le mieux. En attendant que nous soyons parfaitement renseignés à cet égard, nous avons choisi

pour d , distance réelle des objets, une valeur de 25 centimètres et, pour le *coefficient d'accommodation* k , la fraction $\frac{1}{2}$; ces valeurs numériques étant introduites dans notre équation, fournissent des résultats qui m'ont paru satisfaisants et qui, d'ailleurs, s'éloignent peu, pour les presbytes emmétropes, des longueurs focales reconnues, par la voie empirique, bonnes dans la majorité des cas.

Cependant, qu'on le remarque bien, car c'est là un point capital sur lequel je ne saurais trop insister, je n'entends proposer qu'à titre essentiellement provisoire les valeurs numériques ci-dessus consignées pour k et d : si, en les employant, on obtient toujours et constamment des verres correcteurs ne laissant rien à désirer, nous en concluons que les valeurs proposées sont celles qui conviennent le mieux et nous les adopterons alors à titre définitif; si, au contraire, des essais répétés démontrent que les lunettes calculées à l'aide de ces valeurs sont mauvaises ou qu'elles pourraient être avantageusement remplacées par d'autres numéros, il faudra rejeter les valeurs dont il s'agit. Mais le rejet des nombres que je propose en ce moment ne porterait aucune atteinte à la nouvelle formule : celle-ci, établie sur une base rationnelle, logique, tenant compte de tous les éléments qui peuvent influencer la correction de la presbytie, doit nécessairement, quoi qu'il advienne, conserver toute sa valeur et rester applicable à tous les cas; si donc les nombres proposés pour d et k venaient à être déclarés défectueux, les seuls changements à effectuer consisteraient à modifier dans le sens indiqué par l'expérience les valeurs numériques 25 et $1/2$ actuellement attribuées aux constantes de notre formule.

Il convient de remarquer dès maintenant que d ne saurait avoir une valeur absolument constante, qu'il y aura lieu de la faire varier entre certaines limites, selon la finesse plus ou moins grande des détails à distinguer.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 1^{er} février 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Delbos, L. Engel, R. Engel, Friant, Humbert, Monoyer, Ritter.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 18 janvier.

OUVRAGES REÇUS. — *Mouvement médical* (13^e année, n^o 4).

Association scientifique de France (n^{os} 377 et 378).

Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Jahrgang XXVII und XXVIII.

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande und Westphalen. Dritte Folge, 10. Jahrgang; Vierte Folge, 11. Jahrgang.

CORRESPONDANCE. — Lettre de M. l'inspecteur de l'Académie de Meurthe-et-Moselle relative aux réunions des Sociétés savantes à Paris.

COMMUNICATIONS.

Paléontologie. — M. DELBOS: *Sur la famille des Dentalides.* — La famille des Dentalides compose à elle seule l'ordre des *Mollusques gastéropodes cirrhubranches* de Blainville.

M. DELBOS a entrepris la révision des espèces de cette famille qui se trouvent à l'état fossile dans les faluns de l'Aquitaine. Ces espèces sont au nombre de dix; cinq appartiennent au genre *Dentalium* et cinq au genre *Gadus*. Sur ces dix espèces, huit doivent recevoir des noms nouveaux, résultat d'autant plus inattendu que plusieurs sont répandues dans les collections, mais désignées par des noms qu'elles ne peuvent conserver.

Genre DENTALIUM, Linn. — A l'époque actuelle, les Dentaies habitent les fonds sableux des mers tempérées et chaudes. Dans les mers britanniques, ils vivent entre 18 et 183 mètres de profondeur (Forbes).

Les cinq espèces d'Aquitaine se répartissent inégalement entre les deux sous-genres: *Entalis*, qui n'en comprend qu'une, et *Dentalium*, qui comprend les quatre autres.

Sous-genre ENTALIS, Gray. — Il est caractérisé par la présence d'une fissure ou fente plus ou moins longue sur l'extrémité postérieure. La seule espèce de ce groupe est le *D. Vasconicum* (Delbos), dont la longueur dépasse 50 mill. Elle porte des côtes principales primaires au nombre de dix, avec des côtes secondaires et tertiaires se prolongeant jusqu'à l'ouverture antérieure. Elle appartient à l'étage tortonien. (Saubrigues.)

Sous-genre DENTALIUM, Gray. — L'extrémité postérieure est entière, dépourvue de fente longitudinale. — Les quatre espèces de ce sous-genre se distribuent en deux groupes:

1^{er} Groupe. Coquille ayant des côtes très-prononcées à l'extrémité postérieure, lisse en avant. Ce groupe comprend deux espèces, savoir:

D. calcar, Delbos. Caractérisé par sa forte courbure, huit côtes primaires avec côtes secondaires et tertiaires disparaissant vers l'ouverture. De l'étage helvétien de Souars (Basses-Pyrénées).

D. octonarium, Delbos. Sa courbure est médiocre; il a huit côtes primaires, quelquefois neuf à douze, mais les côtes secondaires sont peu marquées, et il n'y a pas de côtes tertiaires. De l'étage falunien de Nulles ou Léognan et Saucats (Gironde).

2^e Groupe. Coquille faiblement arquée, lisse ou très-finement striée à la pointe. Il comprend les deux espèces suivantes :

D. burdigalinum, Mayer. Absolument lisse. Cette espèce est commune aux étages aquitainien et falunien.

D. lineolatum, Delbos. Très-finement strié à la pointe. Commun aux étages aquitainien et falunien.

Aucune des quatre espèces du sous-genre *Dentalium* n'atteint la grande taille du *D. vasconicum*. Leur longueur ne dépasse pas 35 mill.

Genre *GADUS*, Rang. — Ce genre comprend de très-petites coquilles qui diffèrent des *Dentales* par leur ensemble fusiforme dû à la contraction de la coquille vers l'ouverture antérieure. Cette ouverture est elliptique dans toutes les espèces d'Aquitaine, et non circulaire comme chez les *Dentales*. La perforation postérieure est transversalement ovale et bifide; deux fentes latérales la divisent en deux lèvres, une dorsale et l'autre ventrale; mais ces fentes sont quelquefois réduites à des échancrures peu profondes. La plupart des espèces sont lisses, mais les faluns ont aussi fourni deux espèces striées.

On ne connaît pas les habitudes des *Gadus* actuellement vivants, mais on suppose qu'ils habitent les mers profondes. Du reste, par leur petitesse et leur fragilité, ils échappent facilement aux recherches.

Les cinq espèces des faluns peuvent être réparties en deux groupes :

1^{er} Groupe. Espèces lisses. Il comprend trois espèces :

G. lanceolatus, Delbos. Très-allongé et très-étroit, quelquefois anelé par les marques d'accroissement. Étages falunien et helvétien.

G. conicus, Delbos. Court, conique, peu contracté en avant. Étage tongrien.

G. coarctatus, Lamarck. Fusiforme, très-contracté à l'ouverture, très-renflé au quart antérieur. Étage falunien.

2^e Groupe. Espèces à sillons longitudinaux :

G. sulcatus, Delbos. Fortement arqué, sillonné dans toute sa longueur. Étage helvétien.

G. semisulcatus, Delbos. Peu arqué, sillonné dans sa moitié postérieure seulement. Étage helvétien.

Le Secrétaire annuel,

D^r R. ENGEL.

Séance du 15 février 1875.

Présidence de M. Delbos.

Membres présents : MM. Beaunis, Delbos, R. Engel, Humbert, Monoyer, Rameaux.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 1^{er} février.

OUVRAGES REÇUS. — *Association scientifique de France* (n^{os} des 4 et 7 février).

Le Mouvement médical (n^{os} 5, 6 et 7).

CORRESPONDANCE. — Lettre ministérielle relative aux réunions des Sociétés savantes à Paris.

COMMUNICATIONS.

Chimie. — M. R. Engel expose à la Société l'histoire des produits d'addition de la cyanamide.

Strecker, le premier, considéra la créatine comme un produit d'addition de la cyanamide et du méthylglycolle, et en faisant agir la cyanamide sur le glycolle obtint un homologue de la créatine, la glyco-cyamine. Depuis, Volhard a obtenu la créatine par le procédé de Strecker; Baumann, par le même procédé, a obtenu l'alacréatine et Griess la benzocréatine.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que les glycolles ont la propriété de s'unir directement à la cyanamide pour former des corps nouveaux dont la créatine est le type.

Mais les glycolles sont des corps à fonctions doubles; ils sont à la fois amines et acides.

Est-ce comme amines ou comme acides que les glycolles s'unissent à la cyanamide? C'est là la question qu'il s'agit de résoudre et qui fixera les idées sur la constitution de la créatine.

M. Grimaux a, par des rapprochements heureux, démontré que les glycolles se comportent comme les amines en présence de la cyanamide et de l'acide cyanique :

1° Il existe en effet une série de corps, les guanidines, qui paraissent être formés par l'union de la cyanamide et de l'ammoniaque. Erlenmeyer a obtenu la guanidine par l'action du sel ammoniac sur la cyanamide, et M. Engels s'est assuré que, comme les glycolles, l'ammoniaque s'unit directement à la cyanamide pour donner naissance à la guanidine.

2° L'acide cyanique s'unit également aux amines pour donner naissance à des urées substituées, et aux glycolles pour donner naissance à des composés dont l'acide hydantoïque est le type.

3° A ces considérations émises par M. Grimaux l'auteur en ajoute une troisième. Le cyanogène se combine directement à l'ammoniaque pour donner naissance à l'hydrazulmine de Jacobsen et Emmerling. Les amines se comportent comme l'ammoniaque, témoin la cyaniline. Enfin les glycolles, ici encore, semblent se comporter comme les amines. Griess, en faisant agir le cyanogène sur l'acide amidobenzoïque, a pu obtenir une combinaison directe du cyanogène avec cet acide. M. Engel, de son côté, a fait agir le cyanogène sur le glycolle et a constaté une action immédiate. La solution de glycolle brunit rapidement; on obtient des masses cristallines excessivement dures, qui semblent se décomposer rapidement en présence de l'eau et dont l'étude sera poursuivie.

Il résulte de tous ces faits que les créatines sont des corps analogues aux guanidines, que c'est comme amines que les glycolles s'unissent à la cyanamide, et que par conséquent la fonction acide des glycolles reste intacte dans les créatines. A l'appui de cette conclusion, l'auteur rappelle qu'il a le premier obtenu des combinaisons de la créatine avec les oxydes métalliques. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1707.)

Enfin on peut tirer une dernière preuve de l'exactitude de cette manière de voir en examinant les décompositions des guanidines et des créatines : ces dernières se décomposent en urée et en un glycolle, les guanidines en urée et en une amine, ainsi qu'Ossikowsky l'a fait voir pour la guanidine ordinaire.

Strecker considérait déjà la créatine comme une guanidine substituée, et c'est depuis seulement que d'autres idées ont été émises sur la constitution de la créatine. Dans ces derniers temps, en 1873, Baumann, discutant la constitution de la créatine, est arrivé aux conclusions opposées; c'est-à-dire que pour lui c'est grâce à leur fonction acide que les glycolles s'unissent à la cyanamide. L'auteur s'appuie sur ce fait qu'il n'a pu obtenir de combinaison entre l'uréthane et la cyanamide. Or, dit-il, l'uréthane ne renferme pas d'oxhydryle; donc c'est grâce à leur oxhydryle que les glycolles s'unissent à la cyanamide. Ce raisonnement ne saurait être admis pour les raisons suivantes :

1° L'ammoniaque ne renferme pas d'oxhydryle et pourtant elle s'unit à la cyanamide.

2° Une expérience négative ne prouve rien, si l'on songe que Salkowski n'a pu unir l'alanine à la cyanamide qu'après avoir fait agir les deux corps pendant un an. Baumann ne nous dit pas la durée de son expérience.

3° Enfin l'uréthane diffère du glycolle en ce qu'elle ne possède pas la fonction acide et en ce qu'elle n'est pas une amine. Baumann aurait dû ne faire changer qu'une des deux fonctions du glycolle et pas les deux à la fois. Car on est en droit de conclure précisément que s'il n'a pu unir la cyanamide à l'uréthane, c'est parce que cette dernière substance n'est plus une amine comme les glycolles.

Le Secrétaire annuel,

D^r R. ENGEL.

Séance du 1^{er} mars 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents. — MM. Bach, Beaunis, Delbos, L. Engel, R. Engel, Fliche, Gross, Hecht, Humbert, Jacquemin, Monoyer.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 15 février.

OUVRAGES REÇUS. — *Association scientifique de France*, nos 381 et 382.

The British Mail, 27 février 1875.

Société linnéenne du nord de la France, n° 33.

Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles, n° 73.

Le mouvement médical, n° 8 et 9.

Mémoires de la Société philomatique de Verdun, n° 1, t. VIII, 1874.

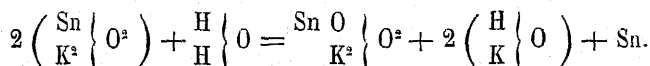
CORRESPONDANCE. — La Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux accuse réception des mémoires de la Société des sciences de Strasbourg.

M. le Président fait part à ses collègues de la mort de M. le professeur Baudelot et exprime les regrets qu'éprouve la Société.

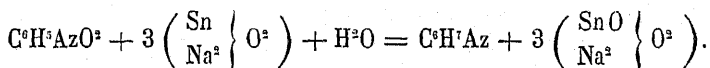
COMMUNICATIONS.

Chimie. — 1° M. R. ENGEL, à propos de sa précédente communication sur les produits d'addition de la cyanamide, donne les résultats des analyses qu'il a faites de la combinaison de la créatine avec l'oxyde de mercure et en déduit la formule de cette combinaison.

2° *Sur un nouveau mode de réduction de la nitrobenzine*, par M. JACQUEMIN. — En étudiant la nitrobenzine au point de vue analytique et toxicologique, j'ai eu l'occasion de trouver un nouveau mode de réduction de cette substance, qui m'a paru avantageux à divers égards. Il est basé sur la facilité avec laquelle le stannite de potasse se convertit en stannate, sur une tendance de ce composé à l'oxydation telle qu'il suffit de faire bouillir sa dissolution aqueuse pour produire ce résultat. En effet :



Chauffant donc, dans une cornue munie de son récipient, de la nitrobenzine avec une dissolution concentrée de stannite de soude, j'ai pu recueillir de l'aniline, la transformer en sulfate, en oxalate, et démontrer la nature du corps obtenu par toutes les réactions qui le caractérisent. Cette réduction s'accomplit en vertu de l'équation suivante :



Il faut se garder de pousser trop brusquement la température pour éviter de condenser de la nitrobenzine qui, dans ce cas, peut en partie se soustraire à la réduction.

Je ne suis pas encore en mesure d'affirmer que ce procédé pourra concourir dans la pratique industrielle avec celui de M. Béchamp, qui consiste à réduire par l'acide acétique et la limaille de fer, mais la pensée que le produit secondaire, stannate de soude, est depuis longtemps employé en teinture et en impression des tissus, m'engage à poursuivre mes expériences.

Toujours est-il que cette réaction ne manquera pas d'être utilisée

par l'analyse chimique. En effet, si l'on verse une goutte de nitrobenzine dans du protochlorure d'étain traité par une quantité d'hydrate de soude suffisante pour redissoudre le précipité de protoxyde, et si l'on chauffe le tube de verre pendant deux minutes, on forme assez d'aniline pour qu'en ajoutant ensuite dans le liquide refroidi une goutte de phénol, puis de l'hypochlorite de soude, on puisse développer la couleur bleue caractéristique de l'érythrophénate de soude dès que tout le stannite est passé à l'état de stannate. Il en résulte que si l'on avait à essayer par exemple de l'essence d'amandes amères falsifiée avec de la nitrobenzine, il ne faudrait pas plus de deux gouttes du produit suspect pour produire de l'aniline par la réduction au stannite, et la caractériser par ma réaction du bleu à l'érythrophénate de soude.

Astronomie. — M. MONOYER donne lecture d'un rapport de M. Bach sur les communications de M. Flammarion à l'Académie des sciences.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 15 mars 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Delbos, R. Engel, Friant, Humbert, Monoyer, Roussel.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 4^{er} mars.

OUVRAGES REÇUS. — *Notiser ur sälls kapet, pro fauna et flora fennica förhandlingar (Trettonde Hæftet).*

Monatsbericht der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Nov. 1874.

Mémoires de la Société des sciences naturelles et médicales de Seine-et-Oise de 1872-1874.

Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux (T. I, 2^e série).

Att. della reale Accademia dei Lincei compilati del segretario. An. XXVI.

Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles.

Révision des espèces insulindiennes de la famille des synancéoides, par Blecker.

On the osteology an peculiarities of the Tasmanians, by Joseph Barnard Davis.

Association scientifique de France, nos 383 et 384.

Mouvement médical, nos 10 et 11.

COMMUNICATION.

M. HUMBERT rend compte du tome VIII des *Mémoires de la Société philomatique de Verdun.*

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 12 avril 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Beaunis, Delbos, R. Engel, Fliche, Friant, Gross, Hecht, Humbert, Monoyer, Rameaux.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 15 mars.

OUVRAGES REÇUS. — Mouvement médical, nos 12, 13, 14, 15.

Association scientifique de France, nos 385, 386, 387, 388.

Monatsbericht der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Déc. 1874.

Société des amis des sciences naturelles de Rouen, 1874, 1^{er} semestre.

Annales de la Société d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres du département d'Indre-et-Loire, nos 7, 8, 9, 10, 11 et 12.

CORRESPONDANCE. — 1^o Lettre de M. le docteur Lallement posant sa candidature au titre de *membre titulaire* de la Société ;

2^o Avis de l'Académie de Lisbonne annonçant un envoi d'ouvrages.

COMMUNICATIONS.

Zoologie. — *Considérations sur le rôle du temporal dans la constitution du crâne des vertébrés*, par M. FRIANT. — Dans toute la série des vertébrés, on trouve le temporal formé de quatre os (squammeux, tympanique, mastoïdien, rocher) offrant entre eux tous les degrés de fusion ou d'indépendance ; il constitue un système de pièces soudées chez les mammifères, distinctes et mobiles chez les ovipares. — Dans ce système temporal, il est des parties fondamentales, essentielles, qui ne peuvent subir de déplacement parce qu'elles ne sauraient être suppléées par d'autres dans les fonctions sensoriales qui leur sont dévolues, tandis que les fonctions uniquement pariétales et articulaires des autres, par conséquent plus secondaires, permettent leur déplacement, lequel a pour effet de les faire sortir de la boîte crânienne pour devenir des appendices, des leviers insérés sur ses parois.

Le rocher, recélant l'oreille interne, est la seule portion fixe, immuable ; les trois autres portions sont susceptibles de déplacement, attendu qu'elles sont uniquement des points d'insertion pour les muscles moteurs de la mâchoire qui présente des modifications profondes dans les diverses classes.

Après avoir examiné 180 têtes osseuses appartenant aux différentes classes de vertébrés, M. Friant croit pouvoir conclure que des quatre éléments du système temporal, un seul, le rocher, est la portion destinée à toujours entrer dans la constitution des parois crâniennes ; que les autres parties sont susceptibles d'un maximum ou d'un minimum de centralisation autour de lui ; qu'elles sont portées au plus haut degré de fusion chez les mammifères et par ce fait figurent encore toutes dans l'enveloppe protectrice de l'encéphale ; que chez tous les

ovipares, le démembrement de l'appareil temporal se prononce de plus en plus et qu'elle se fait toujours au profit de l'appareil masticateur. Le nom de temporal est donc un nom collectif s'appliquant à un ensemble de pièces ayant un caractère déterminé et des fonctions propres.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 26 avril 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Beaunis, Delbos, L. Engel, R. Engel, Fliche, Friant, Godron, Gross, Hecht, Humbert.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 12 avril.

OUVRAGES REÇUS. — *Association scientifique de France*, n° 389.

L'écho universel, n° 75.

Le Mouvement médical, nos 16 et 17.

Register für die Monatsberichte der Koenigl. Preuss. Akad. der Wiss. zu Berlin vom Jahre 1859 bis 1873.

Verhandlungen der Kais.-Koenigl. zool. bot. Ges. in Wien. Jahrg. 1874.

Sitzungsberichte der Kais. Akad. der Wissenschaften. 1874, Jan., Feb. und März; 1873, Oct., Nov. und Dec.

Vingt-sept brochures de M. Godron.

CORRESPONDANCE. — Lettre de M. le questeur de l'Académie de Stanislas invitant les membres de la Société des sciences à assister à la séance publique annuelle de l'Académie, séance qui aura lieu le jeudi 27 mai.

Rapport de M. Monoyer et vote sur la candidature de M. Lallement. M. Lallement est nommé membre titulaire de la Société des sciences à l'unanimité des membres présents.

COMMUNICATIONS.

1° Botanique. — M. FLICHE rend compte d'observations qu'il a faites sur l'*A. trichomanes* et qui tendent à prouver que certaines frondes de cette espèce peuvent, lorsqu'elles ne sont pas soumises à un froid trop intense pendant l'hiver, reprendre au printemps leur développement interrompu à la fin de l'automne. L'allongement se fait exclusivement par l'extrémité. Les faits observés confirment ce que l'on sait du mode de développement normal des frondes chez les fougères, des interruptions et des reprises qu'il offre chez plusieurs espèces exotiques, et des différences qui existent entre ces organes et les feuilles des végétaux cotylédonnés.

2° Chimie. — Sur les caractères du glycolle, par M. R. ENGEL.

a. Le glycolle ne donne pas, quand on le fait bouillir avec une solution de potasse, la coloration rouge signalée par Horsford. Ce chimiste a probablement opéré sur une substance impure.

b. Le glyocolle (acide acétamique) donne avec les persels de fer une coloration rouge intense comme les acétates alcalins.

c. Comme les amines, il donne une coloration bleue intense lorsqu'on y ajoute un peu de phénol et un excès d'hypochlorite de sodium.

L'auteur fait les réactions devant la Société et annonce qu'il a obtenu un corps présentant les caractères de l'alanine par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanacétique. Il reviendra sur cette question dans une prochaine séance.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 3 mai 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Beaunis, Delbos, R. Engel, Gross, Humbert, Monoyer, Rameaux.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 26 avril.

OUVRAGES REÇUS. — *Association scientifique de France*, nos 390 et 391.

Monatsbericht der Koenigl. Preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Janv. 1875.

Le Mouvement médical, n° 18.

COMMUNICATIONS.

Ophthalmologie. — M. MONOYER propose trois nouveaux moyens de découvrir la simulation de l'amaurose et de l'amblyopie unilatérales, savoir :

- 1° Procédé du bi-prisme ;
- 2° Procédé des réseaux à diffraction ;
- 3° Procédé des épreuves stéréoscopiques.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 24 mai 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents. — MM. Beaunis, Delbos, L. Engel, R. Engel, Fliche, Godron, Gross, Humbert.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 3 mai.

OUVRAGES REÇUS. — *Association scientifique de France*, nos 392, 393, 394.

Le Mouvement médical, nos 19 et 20.

Monatsbericht der Koenigl. preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Févr. 1875.

Publications de l'Institut royal-grand-ducal de Luxembourg, t. XIV.

Observations météorologiques faites à Luxembourg par Reuter, 2^e volume.

COMMUNICATIONS.

Histoire naturelle. — 1° M. GODRON fait connaître une plante du genre *Veronica* qui se rencontre toujours en société avec les *V. chamaedryc* et *montana* et qui, par ses caractères, est intermédiaire à ces deux espèces, enfin qui est stérile. M. GODRON en conclut que c'est un hybride de ces deux espèces.

2° M. FLICHE communique à la Société le résultat de quelques études faites sur les sols des environs de Fontainebleau et sur les relations qu'ils offrent avec le tapis végétal. Après avoir cité un passage de la *Phytostatique* de Thurmann sur ce sujet, il rappelle que M. Planchon a déjà apporté des faits en contradiction avec les assertions du célèbre naturaliste suisse; puis il expose ce qu'il a observé quant aux sols et aux associations de végétaux qui les recouvrent. Il termine sa communication par le résumé suivant :

1° Les grès de Fontainebleau ne se désagrègent pas d'une façon sensiblement différente des autres grès offrant des variétés dures.

2° Dans tous les cas, les différences de végétation qu'on observe dans cette région, notamment la présence d'un certain nombre de plantes xérophiles ou calcicoles, ne tient point au mode de désagrégation de la roche.

3° La végétation silicicole la plus pure se rencontre aussi bien sur les grès que sur les sables.

4° La végétation exclusivement calcicole ou xérophile existe seulement sur les sols calcaires.

5° Les endroits où la végétation ne présente pas un type parfaitement accusé sont situés sur les sables; il n'est pas possible, quant à présent, de déterminer sûrement la cause qui élimine la végétation franchement silicicole de ces localités.

6° On rencontre çà et là, au milieu de la végétation silicicole la plus caractérisée et cela de préférence sur les sables, quelques xérophiles. Leur présence paraît due tantôt à la présence accidentelle d'une notable quantité de chaux dans le sol, tantôt à un apport accidentel de leurs graines.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 7 juin 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Delbos, R. Engel, L. Engel, Fliche, Godron, Humbert.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 24 mai.

OUVRAGES REÇUS. — *Association scientifique de France*, nos 395 et 396.
Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse, 1873-1874; 1874-1875.

Atti dell' Accademia pontificia di nuovi Lincei, t. VIII et IX.

CORRESPONDANCE. — Lettre de M. le secrétaire de la Société d'histoire naturelle de Toulouse accusant réception des mémoires de la Société des sciences de Strasbourg et demandant les mémoires de la Société des sciences de Nancy.

COMMUNICATIONS.

Botanique. — M. HUMBERT lit un travail sur la disposition des organes de la fécondation dans les espèces du genre *Primula*.

Chimie. — M. R. ENGEL communique à la Société le résultat de ses expériences sur la substitution du mercure et de l'argent à l'hydrogène de la dicyanamide, et en conclut que deux parties de cette substance peuvent être remplacées par des métaux.

Séance du 21 juin 1875.

Présidence de M. GODRON.

Membres présents : MM. Beaunis, Delbos, L. Engel, R. Engel, Godron, Gross, Forthomme, Humbert, Monoyer, Ritter.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance précédente.

M. Forthomme fait hommage à la Société de sa traduction du *Traité d'analyse chimique* de Fresenius.

CORRESPONDANCE. — Lettre de M. Ory, instituteur à Allain-aux-Bœufs (Meurthe-et-Moselle), posant sa candidature au titre de membre correspondant.

COMMUNICATIONS.

Chimie. — M. RITTER communique à la Société le résultat de ses expériences sur le dosage de l'urée. L'auteur conclut de ses recherches que les différents procédés de dosage de l'urée donnent des résultats concordants lorsqu'on opère sur des urines physiologiques; mais que dans différents états pathologiques, les résultats obtenus par ces divers procédés ne concordent plus du tout.

Séance du 5 juillet 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Delbos, L. Engel, R. Engel, Gross, Hecht, Humbert, Monoyer et Ritter.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 21 juin.

Rapport de M. Delbos sur la candidature de M. Ory. Le rapport conclut à l'admission de M. Ory, qui est nommé membre correspondant de la Société à l'unanimité des membres présents.

COMMUNICATIONS.

Chimie physiologique. — M. RITTER.

1° *Élimination de l'urée par la salive.* — La salive, dans les circonstances normales, ne contient que des traces d'urée; elle peut cependant, dans certaines circonstances pathologiques, renfermer de notables quantités de ce produit d'oxydation. Un malade dont les urines, recueillies chaque fois pendant une période de 24 heures, ne fournissaient à l'analyse que des quantités variant de 3 à 7 grammes, émit en même temps une salive qui contenait pour 120 centimètres cubes (4^r,10) d'urée. L'urée a été isolée d'abord à l'aide de sa combinaison mercurielle; le précipité, décomposé par l'hydrogène mesuré, a été, après traitement convenable, transformé en azotate ou en oxalate d'urée; ce sont ces sels qui, après purification, ont été consacrés au dosage. Ces manipulations entraînent certaines pertes, et le chiffre donné doit, par suite, être regardé comme un minimum. Notons que les jours suivants le chiffre de l'urée éliminée par les urines s'est élevé et ceux de la salive ont baissé. Il serait utile de rechercher si cette élimination par la salive se produit toujours lorsque, malgré l'alimentation, le chiffre de l'urée urinaire diminue.

2° *Salivation due au suc du Calladium odoratum.* — Le suc des feuilles fraîches produit, à dose très-faible, une irritation des plus vives et provoque une excrétion salivaire des plus abondantes. Un ouvrier qui a mangé une tranche mince de la partie inférieure de la feuille, a été malade pendant huit jours; la salivation a persisté pendant 48 heures. L'alcool, étendu sous forme de cognac, paraît atténuer les phénomènes d'irritation. C'est probablement à un glucoside que le suc du *Calladium* doit cette propriété sialagogue; c'est du moins ce qui résulte des premières recherches.

Séance du 2 août 1875.

Présidence de M. RAMEAUX.

Membres présents : MM. Delbos, Engel, R. Engel, Friant, L. Lallement, Monoyer, Rameaux.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 5 juillet.

COMMUNICATIONS.

Analyse des eaux, par M. L. ENGEL. — J'ai examiné microscopiquement les eaux de l'établissement du Sacré-Cœur pendant la petite épidémie de fièvre muqueuse qui y régnait aux mois de juin et juillet 1875.

Ces eaux sont fournies par une source et deux puits.

La source, dite *Source du jardin*, fournissait alors une eau qui, même au bout de huit jours, ne formait point de dépôt. Le seul être

organisé que j'y rencontrai était une petite algue verte et microscopique, le *Scenedesmus quadricaudatus*; au point de vue des êtres organisés, cette eau est donc plus pure que l'eau de la Moselle prise à Méréville.

L'eau fournie par la pompe dite de l'*Orphelinat* était moins pure. Elle renfermait quelques substances étrangères, telles que poils de plantes, spores, etc. Point d'algues, ni d'infusoires. J'y trouvai quelques *Micrococcus* libres et un très-petit *Zooglaca* de micrococcus, puis quelques bactéries réunies en chaînettes de 4 à 6 individus; mais tous ces êtres étaient en très-petit nombre. L'eau ne forma qu'un dépôt presque imperceptible au bout de huit jours.

La seconde pompe donnait une eau très-chargée de matières organiques et de débris. J'y trouvai des débris d'insectes, entre autres une jambe, sans torse, épineuse et brune, provenant d'une blatte orientale (caffard), des filaments de tissus, etc. Tous ces débris étaient couverts de micrococcus isolés ou en zooglaca, de bactéries de formes diverses, isolées ou en zooglaca, de *Leptothrix*, etc. Ces ferments putrides nageaient aussi en grand nombre dans l'eau. On rencontrait encore dans le liquide un nombre considérable de spores de moisissures (*Penicillium*), dont quelques-unes en germination. Je ne fus donc pas étonné de trouver, au bout de huit jours, un dépôt assez apparent au fond du vase. Ce dépôt, composé des débris cités plus haut et d'une matière jaunâtre ocracée (chaux et fer), renfermait en outre plusieurs infusoires, entre autres les *Amiba ræselii* et *brachiata* et des *Vorticelles*. Si l'épidémie du Sacré-Cœur était due à l'introduction de ferments putrides dans l'organisme, il faudrait donc en attribuer l'origine à l'eau de cette dernière pompe.

Optique. — *Calcul de la quantité de lumière transmise par les piles de lames colorées, sous l'incidence normale*, par M. MONOYER. — L'auteur revient sur un sujet qu'il a déjà effleuré à l'occasion de sa communication sur les lunettes colorées à volets mobiles (séance du 16 mars 1874). Reprenant la question à un point de vue général, il expose la théorie de la transmission de la lumière à travers une série de lames parallèles et colorées, en tenant compte à la fois de l'absorption des rayons par les milieux traversés et de la réflexion aux surfaces terminales; il développe les calculs qui se rapportent à cette étude, en les restreignant au cas de l'incidence normale, et donne la formule générale qui représente la loi de la transmission de la lumière dans ces conditions et qui permet de déterminer, dans chaque cas particulier, la proportion de lumière transmise.

Le Secrétaire annuel,
D^r R. ENGEL.

Séance du 13 décembre 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Bach, Delbos, L. Engel, Hecht, A. Herrgott, Humbert, Monoyer, Ritter.

Lecture et adoption du procès-verbal de la séance du 2 août 1875.

La correspondance, volumineuse, comprend un très-grand nombre de journaux et de volumes, de mémoires des Sociétés savantes de la France et de l'étranger.

COMMUNICATIONS.

Optique ophthalmologique. — *Extension à toutes les anomalies de la réfraction et de l'accommodation de la formule rationnelle récemment donnée pour calculer le numéro des lunettes correctrices. Nouvelle classification des anomalies de l'accommodation*, par M. MONOYER. — L'auteur rappelle la formule qu'il a fait connaître, dans la séance du 18 janvier 1875, pour le calcul du numéro des lunettes de presbyte; il montre que cette formule est bien plus générale qu'il ne l'avait indiqué de prime abord, qu'elle s'applique à toutes les anomalies de la réfraction et de l'accommodation de l'œil: hypermétropie, myopie, presbyties de tout genre, etc.; qu'elle permet de déterminer avec toute la rigueur désirable le numéro du verre correcteur le plus convenable dans tel cas donné de l'une quelconque de ces anomalies.

La formule en question conduit nécessairement à déplacer le point de départ de la presbytie adopté par Donders, à le reporter plus près de l'œil et à le faire dépendre, non-seulement de la position du *punctum proximum*, mais encore de la valeur du pouvoir accommodatif.

En outre, M. Monoyer a complété la théorie des anomalies de l'accommodation en proposant pour cette catégorie de défauts une classification analogue et parallèle à celle que M. Donders a établie pour les anomalies de la réfraction fixe ou maxima. Il a pris comme base de la nouvelle classification, la position, non pas du *punctum proximum* lui-même, mais celle du point de départ de la presbytie, et il a appelé *mésopie* l'état de l'œil dans lequel la position de ce point a sa valeur normale; la *mésopie* serait à l'égard du *punctum proximum* ce qu'est l'emmétropie relativement au *punctum remotum*. Quand la distance du point considéré, distance qu'il désigne par le caractère grec π , devient supérieure à la valeur normale, on a la *presbytie*, qui peut être myopique, emmétropique, ou hypermétropique.

Si π devient *négatif*, ce qui arrive dans l'hypermétropie absolue, l'anomalie prend le nom d'*hyperpresbytie*. D'autre part, lorsque π reste au-dessous de sa valeur normale, cet état est désigné sous le nom d'*hypomésopie* (emmétropique, myopique, ou hypermétropique).

Enfin, l'auteur propose d'appeler *téléiopie* l'état d'un œil entièrement normal sous le rapport de la réfraction et de l'accommodation, c'est-à-dire à la fois emmétrope et mésope.

Séance du 20 décembre 1875.

Présidence de M. DELBOS.

Membres présents : MM. Bach, Delbos, Friant, Gross, Hecht, Humbert, Alph. Herrgott, Monoyer, Oberlin, Ritter.

Le procès-verbal de la séance du 13 décembre est lu et adopté.

Dépouillement de la correspondance, consistant en publications périodiques des Sociétés correspondantes et en journaux.

Renouvellement du bureau et du conseil d'administration.

Le vice-président de l'année 1875, M. le professeur HECHT, passe de droit à la présidence pour l'année 1876.

Le scrutin pour la nomination d'un vice-président et d'un secrétaire général donne les résultats suivants :

Vice-Président : M. Fliche, 4 voix ; M. Forthomme, 2 ; M. Monoyer, 2 ; M. Humbert, 1.

Secrétaire général : M. Monoyer, 5 voix ; M. Engel fils, 3 ; M. Gross, 1.

M. Monoyer, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé secrétaire général pour une période de 3 ans à partir du 1^{er} janvier 1876.

Aucun des candidats à la vice-présidence n'ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un scrutin de ballottage qui donne :

5 voix à M. Fliche ; 4 à M. Forthomme.

En conséquence, M. Fliche est nommé vice-président pour l'année 1876.

Le scrutin pour la nomination d'un secrétaire annuel et d'un trésorier, donne l'unanimité des voix, moins une, à M. Engel fils, comme secrétaire, et 7 voix à M. Oberlin, comme trésorier.

M. Bach, administrateur sortant, est réélu à l'unanimité des votants, moins une voix.

COMMUNICATIONS.

Mécanique. — Appareils de Peaucellier sur la transformation réciproque des mouvements rectilignes et circulaires. — M. BACH expose la théorie de ces appareils ingénieux et fait fonctionner sous les yeux de la Société des modèles qui réalisent les cas les plus simples de cette transformation de mouvements. Il insiste sur ce fait que la solution du problème, imaginée par M. Peaucellier, est mathématiquement exacte en théorie et d'une application facile, tandis que les solutions proposées jusqu'ici par d'autres savants n'étaient qu'approchées, notamment les parallélogrammes de Watt. Cependant, il se rappelle que Sarrus avait aussi trouvé une solution du problème, mais moins simple que celle de Peaucellier.

Le Secrétaire général,
MONOYER.

NOTE

SUR UNE

SUBSTANCE COLORANTE NOUVELLE

(SOLANORUBINE)

DÉCOUVERTE DANS LA TOMATE

Par A. MILLARDET

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

(Note communiquée à la Société des sciences naturelles de Nancy, au mois de mai 1874)

Si l'on examine au microscope les cellules d'une tomate mûre, on y découvre, en outre d'un pigment jaune qui présente les caractères généraux de l'anthoxanthine (Clamor-Marquart), une foule d'aiguilles cristalloïdes de couleur pourpre et d'une petitesse extrême. Ces aiguilles ont échappé jusqu'ici à l'attention des nombreux observateurs qui ont étudié les pigments de la tomate. C'est à leur présence que ce fruit doit sa couleur si vive. La suite démontrera que le pigment qu'elles constituent est entièrement nouveau. Je lui donnerai dès maintenant le nom de solanorubine.

Mais la nouveauté n'est pas le seul titre que le pigment dont je parle ait à l'attention des physiologistes. Sa propriété la plus remarquable est d'être capable de cristallisation. J'ai indiqué déjà qu'il se présente à l'état cristalloïde dans les cellules de la tomate; il n'est point difficile de le dissoudre et de le faire cristalliser de nouveau, d'une façon plus nette, dans l'intérieur même de la cellule; enfin on peut en obtenir une solution qui, purifiée par les moyens convenables, laisse déposer des aiguilles d'une forme suffisamment géométrique pour que l'on soit en droit de compter sur la pureté de la substance qui les constitue. — J'ajouterai, pour faire ressortir l'importance de cette propriété, que la

solanorubine, par toutes ses réactions, se montre être très-voisine de la chlorophylle. Or, les physiologistes savent combien cette dernière substance est mal connue relativement à ses propriétés chimiques. L'incertitude qui règne encore à ce sujet tient surtout à l'impossibilité de la faire cristalliser ou de faire cristalliser les deux principes qui semblent la constituer (cyanophylle, xanthophylle; Kraus). De toutes les substances colorantes de la même série (leucophylle, anthoxanthine, xanthophylle, cyanophylle, phycoxanthine), nous n'en connaissons aucune qui ait été obtenue à l'état cristallin, aucune, par conséquent, dont l'analyse offre quelques garanties. Je dois dire, toutefois, qu'en traitant la chlorophylle par la baryte, M. Fremy a obtenu un produit cristallin (phylloxanthine) qui rentre certainement dans la même série, mais dont il a négligé de donner l'analyse.

Il m'a donc paru que la solanorubine mérite une attention toute spéciale, non pas autant pour elle-même qu'à cause de ses affinités pour la chlorophylle. Déterminer sa formule d'une manière certaine sera avancer d'un pas vers la connaissance de la composition de la chlorophylle et des pigments de la même série.

Je regrette de ne pouvoir donner, pour le moment, qu'un essai sur cette substance intéressante. J'ai dû me borner, pour commencer, à faire l'étude de son développement, de sa préparation et de ses principales propriétés. Peut-être, après la campagne prochaine, serai-je en mesure d'en faire connaître d'une façon certaine la composition centésimale (*); j'espère, en tout cas, que d'autres observateurs dirigeront leur attention sur ce point intéressant qui échappe à ma compétence.

(*) A ma prière, M. Grandeau, mon collègue, professeur de chimie agricole à la Faculté des sciences de Nancy, a bien voulu se charger de faire un essai sur 145 milligrammes de solanorubine, tout ce que j'avais pu extraire de huit douzaines de tomates. Il m'écrit : « La solanorubine que vous m'avez laissée contient carbone, « hydrogène, azote, oxygène et une notable quantité de soufre. Il me paraît difficile, « quant à présent, de savoir si le soufre en fait partie intégrante ou s'il ne vient « pas plutôt du sulfure de carbone employé comme dissolvant. »

Je saisis avec empressement cette occasion de témoigner à M. Grandeau ma gratitude pour l'amitié avec laquelle il a mis son laboratoire à ma disposition. Cette faveur m'était d'autant plus précieuse qu'à la Faculté des sciences de Nancy le professeur de botanique n'a d'autre laboratoire qu'un grenier où sont les herbiers et les allées du Jardin des Plantes.

A. — Développement de la Solanorubine.

A la maturité complète de la tomate, toutes les cellules de ce fruit présentent un nombre plus ou moins grand d'aiguilles de solanorubine. Dans un âge plus jeune, et avant que cette dernière ait apparu, toutes ces mêmes cellules, sans exception, contiennent des grains de chlorophylle. Ceux-ci se modifient insensiblement, à mesure que la solanorubine fait son apparition. Avant de faire l'histoire de ce dernier pigment, il sera donc nécessaire de dire quelques mots de la chlorophylle.

Au moment où la tomate, complètement verte, va changer de couleur, on trouve dans ses cellules un très-grand nombre de grains de chlorophylle disséminés dans la substance du protoplasma, soit dans le revêtement que ce dernier forme au nucléus, soit dans les cordons qui vont du nucléus à l'utricule primordial, soit surtout dans l'épaisseur de ce dernier. Chacun de ces grains renferme de un à quatre granules d'amidon souvent très-gros. Dans ce dernier cas, la substance verte ne forme plus qu'une enveloppe très-mince au grain d'amidon. Outre ces grains d'amidon, on en trouve un très-grand nombre d'autres qui sont complètement libres de matière verte, et dont la plupart, sinon la totalité, ne sont qu'un état plus avancé des précédents. Tel est, en général, l'état des cellules au moment où la chlorophylle va faire place aux autres pigments.

C'est l'amidon qui donne le signal de ce changement; il disparaît rapidement; les plus petits granules les premiers, les gros ensuite. En très-peu de temps, on ne trouve plus de ces derniers que des débris à peine appréciables. Ce phénomène est le signal d'autres changements plus importants pour nous.

Les grains de chlorophylle pâlissent tout à coup (*), leur couleur vert-émeraude se change en un vert indécis; en même temps, on voit naître, sur un ou plusieurs points de leur épaisseur, une coloration jaune qui s'étend de plus en plus et augmente en intensité. C'est de cette façon qu'apparaît le pigment jaune ou anthoxanthine.

(*) J'ai négligé de rechercher si le développement de l'acidité des tissus coïncide avec ce phénomène; cela me semble très-probable.

A peu près au moment où l'anthoxanthine fait sa première apparition, mais cependant habituellement un peu plus tard, se manifeste également la solanorubine. Ce sont, dès cette première origine, de petites baguettes très-courtes, d'apparence rigide, à contour très-net, d'une couleur violâtre. Elles mesurent environ $0^{\text{mm}},0025$ sur $0^{\text{mm}},0012$. On en trouve une ou deux par chaque granule pigmentaire.

A cette époque la chlorophylle a généralement disparu de ces derniers. Ils offrent une teinte jaune orangé avec des taches pourpres plus ou moins distinctes, dues à la présence de quelques bâtonnets de solanorubine. Leur substance est finement granulée, mais cependant beaucoup moins que ne l'était celle des grains de chlorophylle. Un peu plus tard, les bâtonnets de solanorubine se sont multipliés et ont augmenté de dimension, de façon à percer par leurs extrémités les grains pigmentaires qui les contenaient d'abord tout entiers. La plupart ont pris l'apparence d'aiguilles très-allongées, aiguës d'un côté, mousses de l'autre, sur lesquelles nous aurons à revenir incessamment. — A ce moment les grains pigmentaires offrent le plus souvent une coloration jaune variant du pâle à l'orangé; rarement ils sont incolores; leur substance est encore notablement granuleuse, sa réfringence a diminué. Ils renferment généralement à la fois quelques petits bâtonnets de solanorubine et une, quelquefois deux aiguilles de la même matière, dont les extrémités pointent au dehors.

Les granules pigmentaires arrivés à cette période ont terminé leur évolution; dès lors ils ne laissent plus observer, aussi bien que la cellule, que des phénomènes de désorganisation que quelques mots suffiront à décrire.

Peu de temps après la disparition de la chlorophylle, les grains pigmentaires s'étaient déjà plus ou moins déformés; à cette heure, le plus grand nombre d'entre eux se sont allongés et sont devenus irréguliers; en même temps ils ont perdu leur cohérence et se montrent comme diffluent et visqueux. Un peu plus tard ils se gonflent, s'agglutinent quelquefois et forment de petites masses plus ou moins irrégulières qui se creusent de vacuoles. Ainsi prennent naissance ces vésicules chromulifères auxquelles on a fait jouer, à tort, un rôle important dans le développement

des matières colorantes. La formation de ces masses vésiculaires est encore favorisée par les changements que subissent en même temps le protoplasma et tout le reste de la cellule.

En effet, jusqu'alors l'aspect et l'arrangement général du protoplasma et des grains pigmentaires étaient restés sensiblement les mêmes que pendant les stades précédents : on trouvait dans la cellule, l'utricule primordial tapissant régulièrement la membrane, un amas de protoplasma autour du nucléus et les cordons protoplasmiques étendus de l'utricule primordial au nucléus. Les grains pigmentaires, comme ceux de chlorophylle précédemment, se trouvaient englobés dans la substance du protoplasma, soit autour du nucléus, soit dans les cordons, soit surtout dans l'utricule primordial. Une fois que l'anthoxanthine et la solanorubine ont atteint tout leur développement, le protoplasma subit des changements profonds, aussi bien dans son aspect que dans sa distribution. Il devient spumeux ; l'utricule primordial se détache de la membrane et s'agglomère en plusieurs masses ; les cordons se désorganisent et se rétractent ; dès lors la cellule ne présente plus qu'un mélange de grains pigmentaires et d'aiguilles de solanorubine qui nagent pêle-mêle avec des vésicules chromulifères, des vésicules incolores et le nucléus. A cette période, les membranes cellulaires, dissoutes en partie, se sont décollées sur plusieurs points ; sur d'autres, elles ont cédé à la pression du liquide cellulaire, et celui-ci s'est épanché dans les méats.

Maintenant que nous connaissons les traits généraux du développement de la solanorubine, voyons s'ils nous permettent de répondre à cette question importante : A quelle matière préexistante dans la cellule la solanorubine emprunte-t-elle les matériaux constitutifs de sa propre substance ?

Un fait que nous avons relevé plus d'une fois, nous donne à cet égard des indications très-précises : la chlorophylle disparaît des cellules à mesure que le pigment jaune et la solanorubine s'y produisent, et, à l'époque du développement complet de ces deux matières colorantes, elle fait complètement défaut. Il est probable, d'après cela, que la chlorophylle est la substance qui fournit les matériaux nécessaires à la formation de l'anthoxanthine et de la solanorubine.

Cette présomption acquiert plus de vraisemblance encore par le fait que le siège de l'élaboration des deux pigments que je viens de nommer en dernier lieu est ce même granule pigmentaire dans le sein duquel la chlorophylle elle-même s'était formée avant eux. J'ajouterai que la quantité de solanorubine et d'anthoxanthine que contiennent les cellules de la tomate mûre est proportionnelle à la quantité de chlorophylle que ces mêmes cellules contenaient dans le fruit vert. Ainsi, c'est dans les cellules placées du côté où la lumière est le plus intense et dans celles qui forment l'enveloppe gélatineuse des graines, que la solanorubine et l'anthoxanthine se montrent en plus grande quantité; c'est également dans ces cellules que se trouve, à un âge antérieur, la plus forte proportion de chlorophylle.

Ces considérations nous permettent donc d'établir, avec la plus grande probabilité, que la solanorubine est un dérivé de la chlorophylle. Un dernier ordre de faits donne à cette conclusion le caractère de la certitude la plus absolue : les propriétés chimiques de la solanorubine offrent avec celles de la chlorophylle la plus grande ressemblance. On trouvera plus loin la démonstration de cette proposition.

Une autre question du plus haut intérêt est celle qui a trait aux rapports de la solanorubine et de l'anthoxanthine. On sait que ce dernier pigment est lui-même voisin de la chlorophylle. Ne serait-il pas un produit intermédiaire entre cette dernière et la solanorubine? En d'autres termes, la solanorubine, au lieu de se former directement de la chlorophylle, ne s'en formerait-elle pas indirectement, c'est-à-dire aux dépens de l'anthoxanthine. L'ordre de succession des phénomènes que nous avons passés en revue serait pour cette dernière hypothèse; en effet, nous avons vu que l'anthoxanthine apparaît généralement avant la solanorubine dans les granules pigmentaires. Mais il ne faut pas oublier que dans quelques cas où l'on trouve déjà des corpuscules de solanorubine dans un grain pigmentaire, celui-ci a une couleur verte encore très-intense et qu'on n'y peut pas distinguer nettement la teinte jaune de l'anthoxanthine. Mais en laissant de côté ces faits qui n'offrent pas une netteté suffisante, il me semble qu'on est suffisamment autorisé à admettre que la solanorubine n'emprunte pas les

matériaux de sa substance à l'anthoxanthine, par cette seule considération que la quantité d'anthoxanthine ne décroît pas d'une façon bien positive à mesure que celle de solanorubine augmente.

En résumé, la solanorubine me semble se former directement de la chlorophylle; l'influence que l'anthoxanthine exerce sur son élaboration n'est très-probablement que d'ordre secondaire.

B. — Caractères et propriétés de la Solanorubine à l'état naturel.

Dans la tomate, le pigment dont nous parlons se présente sous trois formes principales :

1° Celle de petites plaques ou lamelles à contours assez régulièrement polygonaux. Cette forme est la plus rare.

2° Celle de corps bacillaires très-minces, quelquefois très-courts, souvent au contraire d'une grande longueur relativement au diamètre et constituant, dans ce cas, des prismes très-allongés. Leurs bords longitudinaux sont extrêmement marqués. Avec un peu d'attention on s'assure que cette apparence tient à ce que ces prismes sont creux. Sur la coupe, ils ont une forme irrégulièrement ovale ou indistinctement polygonale, peut-être, quelquefois, triangulaire. Cette deuxième forme est presque aussi fréquente que la suivante.

3° Des aiguilles effilées à une extrémité en pointe aiguë, tronquées à l'autre. Ces aiguilles, semblables en cela à la forme précédente, ont les bords longitudinaux déterminés par des lignes très-accentuées. La cause de cette apparence est la même que précédemment : ces aiguilles sont en réalité des pyramides creuses. On peut s'assurer de ce fait sur les fragments transversaux qui ont un certain diamètre. La plupart du temps la coupe de ces derniers présente une forme ovale ; il est rare qu'on y distingue des contours nettement polygonaux ; souvent tout un côté fait défaut. D'une manière générale ces corpuscules rappellent pour la forme des cornets de papier très-effilés, plus ou moins fendus ou incomplets d'un côté. Cette troisième forme est la plus commune.

Il me paraît certain que ces petits corps, malgré les variations

et les irrégularités de forme qu'ils présentent, sont de nature cristalline ; tout au moins, s'ils ne sont pas des cristaux véritables, doivent-ils être regardés comme appartenant à la classe des corps désignés par les botanistes sous le nom de cristoïdes. Les irrégularités dont je viens de parler doivent être attribués, vraisemblablement, à la présence, dans le protoplasma, de substances dont le mélange à la solanorubine, au moment de sa précipitation, entrave la cristallisation régulière de cette dernière. Je ferai connaître plus tard un procédé au moyen duquel il est possible de dissoudre intégralement ces aiguilles et de les faire cristalliser de nouveau dans leur cellule mère. Les cristaux que l'on obtient ainsi ne laissent rien à désirer quant à la régularité géométrique ; leur volume est beaucoup plus considérable que celui des cristaux naturels, et peut-être il sera possible d'en déterminer le système.

Voici les réactions principales qui caractérisent les cristaux naturels de solanorubine.

L'eau distillée ne les altère ni à froid ni à l'ébullition.

L'acide sulfurique monohydraté les colore instantanément en bleu-indigo, sans déformation préalable. On voit apparaître aussitôt des gouttelettes de même couleur sur toute la longueur du cristal, qui disparaît à mesure qu'elles se forment ; enfin ces dernières se mélangent à l'acide en le colorant en bleu intense.

L'acide chlorhydrique fumant ne les attaque pas d'une manière sensible, même après une demi-heure de contact. Au contraire, il colore très-rapidement l'anthoxanthine en vert bleuâtre ou en vert sale.

L'acide acétique concentré ne les altère pas à froid, et les attaque à peine à l'ébullition.

La solution de potasse caustique, même concentrée (1 de potasse pour 3 d'eau, en poids), ne semble pas agir sur eux à froid, même après un contact de quarante-huit heures.

La solution d'iode dans l'iodure de potassium les colore en brun. Cette teinte augmente d'intensité par l'addition d'un peu d'acide sulfurique.

L'alcool du commerce (36°) ne les attaque pas à froid, très-légerement à l'ébullition.

L'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, les

dissolvent facilement et en totalité à la température ambiante. Le meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

Ils résistent très-longtemps à la fermentation et à la putréfaction du fruit.

C. — Extraction et préparation de la Solanorubine.

La constatation des propriétés précédentes m'a permis d'extraire la solanorubine de la tomate, et d'en préparer quelques centigrammes à l'état de pureté. Voici le procédé auquel je me suis arrêté après plusieurs essais.

Les tomates bien mûres sont mondées et débarrassées, avec le plus grand soin, de leurs graines. Cette dernière mesure est absolument indispensable, car celles-ci contiennent, en outre d'une huile volatile, une matière grasse fixe dont il est impossible, par la suite, de débarrasser les matières colorantes. Ces précautions prises, on fait bouillir les tomates, pendant une demi-heure, dans l'eau distillée, on presse dans un linge et l'on fait sécher rapidement à l'étuve, entre 50 et 60 degrés. Une fois que la pulpe est bien sèche et cassante, on la passe au moulin jusqu'à ce qu'elle soit réduite en poudre fine ; on laisse ensuite digérer à l'obscurité, dans trois volumes de sulfure de carbone, pendant quarante-huit heures. Après ce temps, le liquide est filtré. La pulpe, lavée avec une petite quantité de sulfure de carbone que l'on réunit à la solution, se montre presque entièrement décolorée.

Le liquide ainsi obtenu est d'une magnifique couleur pourpre ; on le distille lentement au bain-marie, et lorsqu'il n'en reste plus dans la cornue que quelques centimètres cubes, on le verse dans un cristalliseur que l'on abandonne à l'obscurité. Au bout de quelque temps, il ne reste dans le cristalliseur qu'un enduit brunâtre nuancé de jaune, surtout sur les bords. Cette dernière coloration tient à la présence de l'anthoxanthine. Afin d'écarter celle-ci, on lave à l'alcool à 36° et à la température de 45° à 50°, en ayant soin de renouveler l'alcool aussitôt qu'il a pris une teinte jaune foncé. Cette opération doit se faire aussi rapidement que possible et dans l'obscurité ; aussi est-il nécessaire que la couche de solanorubine qui est au fond du vase soit très-mince, de façon que l'alcool

exerce plus facilement son action dissolvante sur l'anthoxanthine. Dans le but de multiplier les contacts, je verse la solution sulfo-carbonatée sur un filtre plissé, étalé au fond du cristalliseur. Après l'évaporation du sulfure de carbone, je retiens le filtre dans cette position au moyen d'une baguette de verre, après quoi j'y verse l'alcool. En gardant ces précautions, il est de règle qu'après quarante-huit heures, à peu près, de digestion dans l'alcool plusieurs fois renouvelé, ce dernier ne se colore plus que d'une façon insensible, c'est là l'indice que l'anthoxanthine mélangée à la solanorubine a été éliminée. On laisse sécher et on reprend par quelques centimètres cubes de sulfure de carbone ; après avoir laissé évaporer cette solution, on reprend par l'éther ou la benzine et l'on fait cristalliser à l'obscurité.

On obtient ainsi des aiguilles de 1 à 3 millimètres de long, excessivement fines, souvent disposées à la manière de dendrites sur les parois du vase. Leur quantité est, en tout cas, extrêmement faible ; j'ai dit déjà que dans une expérience je n'avais pu retirer de huit douzaines de tomates, soit 99 grammes de substance desséchée à l'étuve, que 145 milligrammes de solanorubine. Cependant l'extraction du pigment était complète.

Ces cristaux, lorsqu'ils sont minces, se montrent être d'un beau violet à la lumière transmise ; s'ils sont plus épais, d'un rouge orangé ; les plus gros ont une nuance d'un rouge brun.

Exposés à la lumière solaire directe pendant toute une journée (juillet), ils se décolorent complètement sans que leur forme paraisse notablement changée à la première vue ; à l'obscurité ils se décolorent également, mais beaucoup plus lentement.

Ils sont fusibles entre 135° et 145° C. Le liquide est d'abord d'une couleur orangée ; en quelques minutes il devient d'un blanc sale.

L'eau n'a d'action sur eux ni à froid ni à chaud.

L'acide sulfurique monohydraté les colore instantanément en bleu-indigo. Ensuite ils se contournent souvent un peu, puis des gouttelettes d'une couleur bleu foncé se forment sur divers points de leur longueur et se dissolvent dans le liquide ambiant avec une magnifique coloration bleue d'une grande intensité.

Ils se dissolvent, à froid, dans les liquides suivants, qui sont rangés par ordre décroissant de pouvoir dissolvant :

Sulfure de carbone; chloroforme; benzine et éther; essence de térébenthine; huiles grasses (de ricin entre autres). La solubilité est assez grande à froid.

Ils sont insolubles dans l'alcool absolu au-dessous de 25° C. Plus haut, ils deviennent insensiblement solubles. Dans l'alcool à 90° ils ne deviennent légèrement solubles que vers le point d'ébullition. La présence de l'anthoxanthine dans l'alcool augmente leur solubilité.

La solution de potasse caustique concentrée (1 pour 2 d'eau) n'exerce sur eux aucune action.

On voit que ces propriétés offrent avec celles de la chlorophylle la plus grande analogie. J'ajouterai que, comme cette dernière après qu'elle a été décolorée par l'action de la lumière, la solanorubine décolorée par le même agent se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge brun.

La solanorubine jouit d'un pouvoir colorant très-intense. Une tomate de moyenne grosseur en contient environ un milligramme et demi. Si cette faible quantité, au lieu d'être à l'état cristallin, comme dans ce fruit, se trouvait à l'état de solution, nul doute qu'elle ne pût colorer d'une façon très-appreciable deux à trois litres de liquide.

La solution de solanorubine dans le sulfure de carbone varie, suivant la concentration, du rose tendre au pourpre; dans l'éther et la benzine, de l'orangé au rouge orangé.

A l'état de solution, la solanorubine possède un pouvoir absorbant très-considérable pour la lumière. Ses bandes d'absorption sont éminemment caractéristiques. En voici la description sommaire pour la solution dans la benzine :

En couche mince :

Dans le vert, une bande dont le milieu coïncide presque avec la raie *b* (1), et une autre bande dont le milieu coïncide presque exactement avec la raie F.

(1) Je me suis servi pour ces déterminations du spectroscope microscopique de Sorby.

Dans le bleu, une bande dont le milieu coïncide presque exactement avec le milieu de l'espace qui sépare F de G.

Dans l'indigo, un obscurcissement très-léger qui coïncide à peu près avec G.

Les raies H sont encore distinctes ; à leur droite, la lumière est très-faible.

Le reste du spectre est normal.

Toutes ces bandes vont en diminuant d'intensité de gauche à droite.

En faisant augmenter l'épaisseur de la couche, les bandes d'absorption s'élargissent ; la lumière dans la partie droite du spectre diminue insensiblement ; enfin il y a absorption totale depuis l'extrême violet jusqu'à la région moyenne du jaune.

Dissoute dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther et la benzine, la solanorubine ne présente pas de fluorescence appréciable.

Toutes ces solutions se décolorent assez rapidement sous l'influence de la lumière.

DU SOL

DES ENVIRONS DE FONTAINEBLEAU

ET DE

SES RELATIONS AVEC LA VÉGÉTATION.

PAR

M. P. FLICHE

PROFESSEUR A L'ÉCOLE FORESTIÈRE.



Dans le chapitre de l'*Essai de phytostatique* de Thurmann consacré à la revue et à l'interprétation des faits relatifs à la dispersion des espèces, signalés par les principaux observateurs, on trouve le paragraphe suivant : « Les environs de Paris, bien qu'ils n'aient pas jusqu'à présent été étudiés au point de vue qui nous occupe, fournissent un exemple que nous recommandons à l'attention du lecteur. Nous en puiserons les données dans la *Flore* de MM. Germain et Cosson. Nous voulons parler de la contrée de Fontainebleau. La forêt située auprès de cette ville repose sur les grès et sables supérieurs du terrain parisien. Ils y forment de nombreuses collines où les sables quartzeux purs et meubles alternent avec des grès d'une parfaite compacité. Les uns et les autres sont entièrement siliceux. Or, tandis que les espèces hygrophiles psammiques y abondent dans les parties sableuses, les xérophiles prospèrent tout à côté sur les grès les plus compacts. Ainsi on a en même temps les *Mænchia*, *Hypericum Elodes*, *Melilotus leucantha*, *Orobis tuberosus*, *Herniaria glabra*, *Illecebrum*, *Scleranthus perennis*, *Sedum villosum*, *Jasione*, *Hieracium*



boreale, *Exacum filiforme*, *Exacum pusillum*, *Digitalis purpurea*, *Betula*, *Euphorbia Gerardiana*, *Juncus squarrosus*, *Carex ericetorum*, *Aira flexuosa*, *Dianthus deltoïdes*; puis les *Thalictrum montanum*, *Hutchinsia petræa*, *Helleborus fœtidus*, *Helianthemum fumana*, *Geranium sanguineum*, *Trifolium rubens*, *Orobus vernus*, *O. niger*, *Aronia*, *Rosa pimpinellifolia*, *Sorbus aria*, *Trinia vulgaris*, *Buplevrum falcatum*, *Cynanchum*, *Veronica prostrata*, *Teucrium montanum*, *Globularia vulgaris*, *Anacamptis pyramidalis*, *Himantoglossum hircinum*, *Ophrys myodes*, *Aceras antropophora*, *Cephalanthera rubra*, *Ruscus*, *Anthericum ramosum*, *Carex humilis*, *Stipa pennata*, *Sesleria cœrulea*, *Scolopendrium*, c'est-à-dire, sur un petit district tout siliceux, les contrastes les plus extrêmes qu'on voit entre les sables de Haguenau et les calcaires portlandiens du Jura, les hygrophiles et les xérophiles les plus caractéristiques à quelques pas les uns des autres, selon que les grès sont désagrégés ou compactes. Il est probablement peu de points qui fournissent une démonstration aussi claire de l'importance capitale des propriétés physiques des roches et de l'action minime, sinon nulle, de leur composition chimique sur la dispersion des prétendues espèces calcaires ou siliceuses. C'est ce mélange de végétation psammique et dysgéogène qui fait signaler la richesse botanique de Fontainebleau par MM. Germain et Cosson, bien que, comme l'observe Rabelais, dont ils se plaisent à rapporter la pittoresque expression, « la terre y soit si maigre que les os (ce sont roc) lui percent la peau. » On y reconnaît bien, en outre, l'aptitude à la diversité végétale que nous avons annoncée dans les sols eügéogènes qui prédominent encore à Fontainebleau, malgré les interruptions de roches compactes (1). »

Si les faits avancés dans le passage que nous venons de transcrire intégralement étaient exacts, ils seraient extrêmement remarquables. Non-seulement ils constitueraient un argument presque irréfutable contre l'opinion de ceux qui accordent aux propriétés chimiques des sols une influence sur la répartition des espèces végétales, mais ils offriraient un exemple à peu près

(1) THUBMANN. *Essai de phytostatique appliqué à la chaîne du Jura et aux contrées voisines*, etc. Berne, 1849. Tome I, pages 393, 394.

unique de grès se comportant exactement, au point de vue de leur désagrégation, comme des roches calcaires, et se couvrant par suite, suivant les idées émises dans l'*Essai de phytostatique*, d'une végétation semblable. A quelque point de vue qu'on se place, il était donc fort intéressant de vérifier l'exactitude des assertions de Thurmann; c'est ce que nous avons eu occasion de faire il y a deux ans, dans une saison malheureusement un peu avancée (fin de septembre). Nous allons exposer ici les résultats de nos observations. Elles nous semblent offrir quelque intérêt, bien que M. J. E. Planchon (1) ait déjà montré que plusieurs des plantes indiquées par Thurmann comme se trouvant sur un sol siliceux, croissent en réalité sur un sol calcaire. La mention faite incidemment par ce botaniste éminent est en effet fort succincte et elle laisse si bien place pour une étude plus approfondie que M. Contejean, dans le remarquable travail qu'il vient de consacrer à l'influence du terrain sur la végétation (2), donne la forêt de Fontainebleau comme une des localités sur lesquelles de nouvelles observations seraient désirables.

Il est inutile de dire que d'avance nous savions devoir rencontrer les espèces végétales signalées plus haut, la science et l'exactitude de MM. Germain et Cosson sont trop connues pour que leur autorité ne fût pas pour nous la meilleure de toutes. Il s'agissait seulement de savoir sur quel sol elles se trouvaient, et si la présence de plantes aussi dissemblables, quant à ce qu'elles exigent du sol qui les supporte et les nourrit, pouvait en effet s'expliquer par des modes de désagrégation différents des grès. Ici le doute était des plus légitimes; les auteurs de la *Flore des environs de Paris*, n'ayant point en vue l'étude de l'influence exercée par des terrains de compositions chimiques différentes, accompagnent l'indication des localités de mentions très-vagues à cet égard. C'est par la voie dangereuse de déductions tirées de renseignements incomplets sur la structure géologique du pays de Fontainebleau que Thurmann arrive à ses conclusions, car il ressort du

(1) *Sur la Végétation des terrains siliceux dans les départements du Gard et de l'Hérault.* (Bull. Soc. bot., tome I, page 354.)

(2) *De l'Influence du terrain sur la végétation.* (Ann. sc. nat. Botanique, 5^e série, tome XX.)

passage cité qu'il n'avait jamais vu par lui-même cette petite contrée, qu'il n'avait pu y appliquer son grand esprit d'observation.

Les questions à examiner étaient donc les suivantes : le district environnant Fontainebleau est-il *tout siliceux*; les grès qui constituent le terrain géologique présentent-ils deux modes de désagrégation essentiellement différents; s'il en est ainsi, existe-t-il une relation évidente entre ce fait et la répartition des espèces végétales dans la contrée; quelles sont en définitive les raisons qui ont motivé celle-ci ?

Nous n'avons pas besoin de nous rendre à Fontainebleau pour résoudre la première question; tout le monde sait que le calcaire n'y fait pas complètement défaut, puisqu'il n'est pas de collection minéralogique qui ne renferme, provenant de cette localité, des échantillons de sables agglutinés par le carbonate de chaux suivant les formes cristallines propres à cette espèce minérale. Mais il est en outre connu depuis longtemps qu'il existe dans les environs de Fontainebleau de véritables bancs calcaires. Voici en effet ce qu'on lit dans un ouvrage élémentaire, remontant déjà à un certain nombre d'années et dû à un homme compétent : « Sur ces grès reposent des dépôts lacustres formant tantôt les meulière coquillères remplies de hymnées, de planorbes, de graines de chara ou gyrogonites, tantôt des calcaires plus ou moins purs. La meulière se trouve en amas sur toutes les hauteurs des environs de Paris, au-dessus des sables jaunes et en relation avec des dépôts argileux; le calcaire se montre autour de Fontainebleau et dans un grand nombre d'autres lieux (1). » Ce passage avait évidemment échappé à Thurmann; sans cela, il n'aurait pas écrit que la forêt de Fontainebleau constituait un petit district *tout siliceux*; toutefois, on pourrait se demander ce que Beudant entendait exactement par l'expression « autour de Fontainebleau »; s'il faut la prendre à la lettre; si en outre ces calcaires ne seraient pas accidentellement recouverts par des sables de manière à ne pas constituer un sol spécial. Le passage cité du mémoire de M. Planchon répond déjà à ces questions. Voici en outre ce que nous avons observé.

(1) *Géologie*, par M. P. S. Beudant. 5^e édition. Paris, 1851, page 248.

Dans notre visite malheureusement incomplète de la forêt, nous y avons constaté en trois points l'existence de ces calcaires : au carrefour des Hêtres (monts Gérard), au mont Pierreux et au Mail de Henri IV; de plus, nous avons vu qu'ils présentent des surfaces libres suffisantes pour constituer des taches d'un sol tout spécial. Nous avons trouvé aussi dans les sables, indépendamment des sables agglutinés suivant des formes cristallines, des concrétions analogues renfermant un grand nombre de grains quartzeux, mais faisant fortement effervescence avec les acides; elles contiennent une forte proportion de carbonate de chaux, sont dépourvues de l'apparence de cristaux, et adhèrent plus ou moins solidement aux grès. Elles sont parfois en quantité considérable sur le même point.

Quant à la roche siliceuse, elle se compose de sables généralement blancs, qui constituent le sol de la plus grande partie de la contrée, et de grès plus ou moins agrégés. Ceux-ci forment les rochers, les gorges qui ont donné une si grande et si légitime célébrité au paysage de Fontainebleau. Nous les avons étudiés avec soin dans les gorges de Franchard, du Houx, d'Apremont, au rocher Bouigny : partout nous leur avons trouvé le même mode de désagrégation. Plus résistants que beaucoup de grès, ils constituent plus facilement qu'eux des rochers. Cependant la manière dont ils se détruisent et les débris qu'ils forment présentent la plus grande analogie avec ce que l'on observe partout pour de semblables roches; ils nous ont rappelé ce que nous avons souvent eu occasion d'observer dans les Vosges, par exemple. Les variétés de grès à très-forte agrégation, relativement rares, n'apportent pas de modifications sensibles à cet état de choses. Il faut donc rejeter toute idée de grès présentant la désagrégation des calcaires, et contrastant complètement avec d'autres grès à mode de destruction normale. C'est une conception *à priori* imaginée au cabinet et que l'étude des faits ne confirme pas. Au point de vue des sols siliceux, le contraste est, dans la forêt de Fontainebleau, entre les sables et les grès; il est considérable, mais il n'en existe pas d'autre.

Nous venons de constater en résumé, dans notre champ d'études, l'existence de trois sols ou stations absolument différents au point de vue physique et en partie par leur composition chimique :

1° les sols calcaires; 2° les sables; 3° les grès. En outre, on trouve parfois dans ces derniers sols, en nombre plus ou moins considérable, des concrétions en partie calcaires. Celles-ci doivent influencer surtout les sables, car nous ne les avons jamais trouvées à la surface du grès faisant saillie à la surface du sol, mais bien sur ceux recouverts par les sables.

Voyons maintenant comment les plantes sont réparties dans la forêt de Fontainebleau. Nous chercherons ensuite quelle relation on peut établir entre leur distribution et les sols sur lesquels elles croissent. Elles offrent quatre groupements différents :

1° L'ensemble de la végétation qui couvre le sol se compose exclusivement de plantes silicicoles;

2° Ce même ensemble se compose exclusivement de plantes calcicoles;

3° Il se compose de plantes indifférentes; les plantes caractéristiques des sols de composition chimique déterminée, surtout les silicicoles, font défaut;

4° Au milieu d'un ensemble de plantes silicicoles, on aperçoit çà et là, en petite quantité, des espèces franchement calcicoles.

Nous avons constaté le premier en plusieurs endroits, notamment au mont Fessas le long de la route du Cèdre-Montaigu, dans les fonds de la gorge de Franchard, au canton du Fourneau-David, au delà de la route d'Arbonne en venant de Franchard, aux cantons du Mail de Henri IV et du Rocher-Boulogny, au-dessous du calcaire lacustre dont il a été question plus haut. Dans la première localité, sous un perchis de chênes rouvres mêlés de quelques châtaigniers, le tapis végétal est composé notamment par les *Ilex aquifolium*, L., *Sarothamnus scoparius*, Koch, *Erica cinerea*, L., *Calluna erica*, D. C., *Molinia caerulea*, Moench., *Pteris aquilina*, L. Les mousses abondent; parmi elles, plusieurs caractéristiques des sols siliceux, par exemple : *Leucobryum glaucum* fructifié, diverses *Polytrichacées*. A la gorge de Franchard, le tapis végétal est constitué essentiellement par les *Calluna erica*, D. C., et *Erica cinerea*, L.; le *Sarothamnus scoparius*, Koch, est rare, le *Rumex acetosella*, L., est plus commun sans l'être extrêmement; il est vrai que la saison est un peu avancée; on rencontre le *Genista anglica*, il est rare. La forêt n'existe pas; elle est représentée seulement par des arbres et

de grands arbustes épars, parmi lesquels, en première ligne, le genévrier et le bouleau. Au Fourneau-David, sous un haut perchis, le tapis végétal, formé de plantes silicicoles, renferme en abondance le *Pteris aquilina*, L.

Quant à la végétation exclusivement calcicole, nous l'avons constatée au canton du mont Pierreux, le long de la route du Roi, dès que l'on commence à descendre franchement en venant de la route de Paris, et au Mail de Henri IV, sur la butte du côté faisant face au parc. Dans la première localité, la forêt est formée d'un mauvais perchis de chênes, ressemblant complètement à ceux que l'on observe sur tous les terrains calcaires secs; au-dessous de lui, on trouve, ce que l'on voit aussi habituellement sur ces sols, un sous-bois abondant formé de nombreux arbustes. Parmi eux on peut citer : *Acer campestre*, *Prunus spinosa*, divers *Rosa*, parmi lesquels notamment l'*arvensis*; les *Crataegus monogyna* et *oxyacantha*; *Ligustrum vulgare* en abondance. Quant au tapis végétal proprement dit, les plantes silicicoles y font absolument défaut. Il est constitué en grande partie par des graminées, notamment le *Dactylis glomerata*, et renferme une forte proportion de plantes calcicoles. Voici une liste des végétaux recueillis par nous dans cette localité; presque tous se rencontrent de préférence sur les sols calcaires, quelques-uns en sont éminemment caractéristiques :

- Viola hirta*, L.;
- Arabis sagittata*, D. C.;
- Hypericum montanum*, L.;
- Geranium sanguineum*, L.;
- Trifolium medium*, L.;
- Hippocrepis comosa*, L.;
- Rosa pimpinellifolia*, Ser.;
- Sorbus domestica*, L.;
- Peucedanum parisiense*, D. C.;
- Seseli montanum*, L.;
- Pimpinella saxifraga*, L.;
- Origanum vulgare*, L.;
- Melittis melissophyllum*, L.;
- Calamintha officinalis*, Mœench.;

Brunella vulgaris, Moench. ;
Euphorbia amygdaloïdes, L. ;
Quercus sessiliflora, Sm. var. *Pubescens* ;
Anthericum ramosum, L. ;
Carex humilis, Leyss.

Au Mail de Henri IV, la forêt est représentée par un mauvais perchis de chênes, en partie sur souches, mélangés de quelques pins. Au-dessous de ces arbres, on voit en général des pelouses analogues à celles qu'on rencontre dans les mêmes conditions sur les calcaires de la formation jurassique; les *Brachypodium*, les *Sesleria*, les *Carex* xérophiles y jouent un rôle important, et on y trouve en abondance les végétaux les plus calcicoles. La végétation buissonnante est aussi largement représentée par l'*Acer campestre*, le *Prunus spinosa*, les *Cratægus*, divers *Rosa*, *Rubus*, *Sorbus*. Sur la pente on rencontre çà et là, et surtout vers le sommet ou vers la base, quelques bruyères et genêts chétifs; réciproquement, au bord des bruyères, en haut et en bas, on trouve, entourés par celles-ci, quelques végétaux xérophiles ou calcicoles, les plus faiblement caractéristiques d'ailleurs, tels que *Asclepias vincetoxicum*, *Teucrium chamædrys*. A partir du sommet, la végétation devient exclusivement silicicole. Comme au mont Pierreux, nous avons recueilli et étudié un certain nombre d'espèces; en voici la liste :

Thalictrum minus, L. ;
Viola hirta, L. ;
Arabis sagittata, D. C. ;
Hypericum perforatum, L. ;
Hypericum montanum, L. ;
Hippocrepis comosa, L. ;
Trifolium rubens, L. ;
Spiræa filipendula, L. ;
Sorbus latifolia, Pers. ;
Amelanchier vulgaris, Moench ;
Carlina vulgaris, L. ;
Solidago virga aurea, L. ;
Serratula tinctoria, L. ;

Asclepias vincetoxicum, L. ;
Lithospermum officinale, L. ;
Teucrium chamædrys, L. ;
Thymus serpyllum, L. ;
Clinopodium vulgare, L. ;
Melitis melissophyllum, L. ;
Anthericum ramosum, L. ;
Carex humilis, Leyss. ;
Sesleria cærulea, An. ;
Poa compressa, L.

Tout botaniste au courant des questions de répartition des végétaux sur la terre reconnaîtra facilement combien la plupart de ceux-ci sont caractéristiques des sols calcaires. Dans son ensemble, cette liste offre même cette particularité à un degré plus élevé que la précédente.

Les stations où le tapis végétal est constitué par des plantes indifférentes, avec tendance même à présenter un caractère calcicole, sont assez nombreuses. Ainsi à l'entrée de la forêt, dans le Petit-Franchard, au bord de la route de Milly, sous un perchis de pins de 70 ans environ, on trouve en sous-étage les arbustes suivants disposés par taches :

Prunus spinosa, L., abondant ;
Ligustrum vulgare, L., id. ;
Crataegus monogyna, Jacq., rare ;
Acer campestre, L., id. ;
Juniperus communis, L.

Le tapis végétal proprement dit (plantes herbacées) présente les espèces suivantes :

Viola hirta, L. ;
Spiræa filipendula, L. ;
Asclepias vincetoxicum, L. ;
Euphorbia amygdaloïdes, L. ;
Polygonatum vulgare, Desf. ;
Dactylis glomerata, L. ;
Brachypodium sylvaticum, R. et Sch.

Les plantes franchement silicicoles (bruyères, genêts, etc.) font absolument défaut.

Un peu plus loin, sous un perchis de chênes rouvres du type normal, la végétation devient encore moins caractéristique. Celles des plantes signalées plus haut qu'on rencontre plus habituellement sur les calcaires font complètement défaut. Sur certains points les arbustes, sauf le genévrier, qui devient plus commun, disparaissent complètement; on voit apparaître le *Sarothamnus vulgaris*, représenté par quelques pieds chétifs, l'*Erica cinerea*, L. le *Pteris aquilina*, qui est même assez abondant.

Au canton des Ventes de Franchard, le long du chemin du Carrefour du Grand-Duc, à la Croix de Franchard, sous un peuplement forestier en fort mauvais état, très-clairié, on rencontre en abondance : *Erica cinerea*, L., *Pteris aquilina*, L. Le *Sarothamnus* est rare. Au milieu de ces plantes on rencontre des taches où les graminées reprennent leur prépondérance et sont représentées principalement par le *Dactylis glomerata* et le *Brachypodium pinnatum*. En mélange on voit l'*Euphorbia amygdaloides*, L. Ça et là aussi le *Prunus spinosa* et des *Cratægus*.

Nous avons observé des faits analogues à ceux que nous venons de signaler, soit pour le Petit-Franchard, soit pour les Ventes de Franchard, aux endroits suivants : entre la Croix de Franchard et la route d'Arbonne; entre la route de Médicis et la dérivation de la Vanne, dans la vallée entre les rochers de Bouigny et le mont Merle.

Enfin ça et là nous avons rencontré quelques pieds de plantes calcicoles disséminées au milieu de la végétation silicicole la plus accusée. C'est ce qui nous est arrivé pour le *Teucrium chamaedrys* près de la Croix de Franchard, pour le *Fumana vulgaris* dans la gorge de Franchard.

Voyons maintenant quelle relation existe entre la nature du sol et les plantes qui le recouvrent. Les végétaux silicicoles se rencontrent toujours sur les sols siliceux, que ceux-ci d'ailleurs proviennent des sables meubles (mont Fessas, Fourneau-David, etc.) ou de la désagrégation des grès (gorge de Franchard, rocher Bouigny, etc.); traitées par l'acide azotique, ces terres ne manifestent pas la moindre trace d'effervescence.

Lorsque l'ensemble de la végétation est calcicole, le sol est toujours franchement calcaire ; il renferme en abondance des fragments de calcaire lacustre qui peuvent se trouver mélangés à des sables provenant de parties supérieures. Ainsi au mont Pierreux, dont le nom même fait allusion à la nature du sol, celui-ci est fortement mélangé de pierrailles et ressemble complètement à ceux que l'on observe dans les régions formées par les calcaires jurassiques. Au Mail de Henri IV, le sol est également rocailleux sur la pente escarpée, exposée au nord (1), comme on le voit très-bien dans les déblais de l'avenue ; sur le sommet et en redescendant au sud vers le rocher Boulligny, les sables recouvrent le calcaire, mais en même temps la végétation prend le type silicicole, les bruyères notamment deviennent extrêmement abondantes.

Les pierrailles recueillies dans les deux localités, essayées par l'acide azotique, se sont montrées être du calcaire à peu près pur. Elles peuvent fournir directement de la chaux assimilable par les végétaux (2). Toutefois, à raison de l'intérêt présenté par cette question, nous ne nous en sommes pas tenu à ce simple essai, nous avons cherché à savoir ce que la terre végétale proprement dite, abstraction faite des pierrailles qui lui sont mélangées, renferme de chaux. Voici les résultats de l'analyse (3) :

Mont Pierreux, chaux, 2.80 p. 100.

Mail de Henri IV, — 7.34 p. 100.

Comme on le voit, ces proportions sont élevées et justifient amplement, même sans tenir compte des fragments de roches, la qualification de sols calcaires que nous avons attribuée à ces terres.

Les stations peuplées de plantes indifférentes se trouvent exclusivement sur les *sables meubles*. Rien dans les propriétés physiques du sol ne semble, à première vue, expliquer la disparition plus ou

(1) Notons en passant qu'au Mail de Henri IV la végétation calcicole, autrement dite xérophile, occupe la pente nord, c'est-à-dire l'exposition la moins chaude, et cela à raison de la présence du calcaire, tandis qu'à l'exposition sud, pour la raison inverse, elle fait totalement défaut.

(2) Voir Sachs : *Physiologie végétale*.

(3) Nous devons cette analyse quantitative, comme celle qui sera donnée plus loin, à l'obligeance de notre collègue M. Grandeau, directeur de la Station agronomique de Nancy et professeur à l'École forestière.

moins complète des végétaux silicicoles, et leur remplacement par des plantes indifférentes, quelques-unes même à préférences calcicoles. Pour voir si la composition chimique nous conduirait mieux à la solution du problème, nous avons prélevé un échantillon de terre végétale au bord de la route Médecis, entre le rocher Bouligny et le mont Merle, où le tapis végétal nous offrait les caractères signalés plus haut. L'analyse y a démontré la présence de 0.36 p. 100 de chaux; cette proportion, plus forte que celle observée chez d'autres sols siliceux, n'a rien d'exagéré cependant, et elle ne paraît pas habituellement entraîner la disparition des végétaux silicicoles, notamment des bruyères, qui se montreraient tant que la terre végétale ne contient pas 1.5 p. 100 de chaux (1).

Le problème reste donc indéterminé quant à présent; des circonstances toutes locales et qu'un séjour plus long que celui fait par nous à Fontainebleau permettrait d'observer, doivent en fournir la solution; tout ce que nous pourrions dire aujourd'hui serait pure hypothèse: nous préférons donc nous abstenir. Qu'il nous suffise de noter que, dans tous les cas, le mode de désagrégation de la roche et une exposition plus chaude n'y sont pour rien, puisque la terre provient de sables meubles, et que ces stations sont en terrain horizontal ou très-faiblement incliné.

Quant aux plantes calcicoles que l'on rencontre çà et là au milieu de la végétation silicicole, elles se trouvent aussi de préférence sur les sables; tantôt ceux-ci auprès d'elles sont purs, tantôt ils renferment, en nombre plus ou moins grand, des concrétions en grande partie calcaires, fortement effervescentes dans les acides que nous avons signalés plus haut. Nous avons trouvé le *Fumana vulgaris* dans ces deux conditions à Franchard. Notre opinion est que, dans certains cas, elles peuvent devoir leur présence à ce calcaire, que souvent aussi elles peuvent accidentellement exister à raison d'apports sans cesse renouvelés de graines provenant des stations calcaires. Dans tous les cas elles ne sont nombreuses, ni comme espèces, ni comme individus, et quelquefois elles sont de croissance assez chétive, ce que l'on remarque pour le *Teucrium chamædryis*, par exemple.

(1) Voir Ad. CHATIN. *Le Châtaignier*, etc. (Bullet. Soc. bot., 8 avril 1870, p. 194.)

Résumant le travail qui précède, nous espérons avoir démontré les faits suivants :

1° Les grès de Fontainebleau ne se désagrègent pas d'une façon sensiblement différente des autres grès offrant des variétés dures.

2° Dans tous les cas, les différences de végétation qu'on observe dans cette région, notamment la présence d'un certain nombre de plantes xérophiles ou calcicoles, ne tiennent point au mode de désagrégation de la roche.

3° La végétation silicicole la plus pure se rencontre aussi bien sur les grès que sur les sables.

4° La végétation exclusivement calcicole ou xérophile existe seulement sur les sols calcaires.

5° Les endroits où la végétation ne présente pas un type parfaitement accusé sont situés sur les sables; il n'est pas possible quant à présent de déterminer sûrement la cause qui élimine la végétation franchement silicicole de ces localités.

6° On rencontre çà et là, au milieu de la végétation silicicole la plus caractérisée, et cela de préférence sur les sables, quelques xérophiles. Leur présence paraît due tantôt à la présence accidentelle d'une notable quantité de chaux dans le sol, tantôt à un apport renouvelé de leurs graines.

NOTE
SUR UNE VÉGÉTATION BIENNALE
DES FRONDES

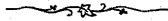
OBSERVÉE

Chez l'ASPLENIUM TRICHOMANES, L.,

PAR

M. P. FLICHE

PROFESSEUR A L'ÉCOLE FORESTIÈRE



Un des caractères les plus constants qui séparent les organes appendiculaires, les feuilles en particulier, des axes, consiste dans l'absence, à leur extrémité, d'un bourgeon terminal, leur permettant de s'allonger l'année suivante. Aussi leur développement est-il borné normalement à une seule période de végétation. On sait déjà que, sous ce rapport, les feuilles des fougères, distinctes à plus d'un égard, de celles des végétaux cotylédonnés, ce qui leur a fait donner le nom de frondes, font quelquefois exception (1) chez des fougères exotiques, les *Gleichenia* et les *Merlensia*. On observe entre les branches des frondes dues à une ramification dichotome de véritables bourgeons, qui tantôt ne se développent pas, tantôt donnent naissance à de nouvelles frondes, qui continuent les rachis primaires, secondaires, etc., de la première.

D'autres fougères, également étrangères à notre pays, présentent des phénomènes plus ou moins semblables. Dans notre

(1) Voir SACHS, *Lehrbuch der Botanik. Dritte Auflage.* 1873, p. 350.

flore indigène, les frondes du *Pteris aquilina* mettent trois années à se développer, mais pendant deux ans elles restent souterraines et fort rudimentaires ; lorsqu'au printemps de la troisième année elles font leur apparition hors de terre, leur développement devient complètement normal. Après avoir rempli leurs fonctions, ces frondes, à l'automne, sèchent et meurent.

Les frondes de plusieurs autres Polypodiacées, en donnant à ce mot son sens le plus large, périssent également chez nous après une saison de végétation. Celles d'un assez grand nombre d'espèces traversent l'hiver en restant vertes et vivantes. On n'a jamais signalé chez ces dernières, à ma connaissance, un développement se poursuivant pendant la seconde année de leur vie, ou, pour mieux dire, après une interruption hivernale, c'est ce qui me semble donner quelque intérêt aux faits que j'ai observés chez l'*Asplenium trichomanes*, L., petite fougère fort commune dans toute la France, et connue vulgairement sous les noms de Polytrich ou Capillaire ordinaire.

Le pied sur lequel ont porté mes observations, provient d'un semis en pot fait chez moi au printemps 1872 ; il a été repiqué seul dans un vase spécial le 9 mai 1874. Il est vigoureux, mais à raison des recherches auxquelles il devait me servir, il a été élevé dans des conditions un peu spéciales. Il n'a jamais reçu la lumière solaire directe ; pendant l'hiver, la nuit ou le jour, lorsque le thermomètre restait au-dessous de zéro, il était rentré dans une chambre sans feu, mais où cependant la température, même pendant les plus grands froids de l'hiver dernier, n'est pas descendue plus bas que zéro.

Le 10 avril dernier, après une absence de quelques jours, qui ne m'avait pas permis de suivre la végétation de la plante, je remarquai à l'extrémité de deux frondes, les dernières produites l'année dernière, autant que j'en pus juger sans endommager le pied, une portion d'un vert tendre, encore couverte des glandes qui plus tard se dessèchent et disparaissent en grande partie. Il y avait eu évidemment développement nouveau. Il serait intéressant de savoir quel était auparavant l'état de l'extrémité de la fronde. Mais mon attention n'étant point encore éveillée sur ces faits, j'ai le regret de ne l'avoir point étudié. Le 12 avril, j'ai mesuré une

des frondes, elle avait 3 cent. de longueur depuis la pinnule inférieure de la seconde paire, la partie nouvelle, 4 millim., le lobe terminal 1^{mm},03. Les nouvelles pinnules décroissaient de taille régulièrement à partir des anciennes, comme sur les frondes normales.

Le même jour, la seconde fronde avait 26 millim., à partir de la pinnule inférieure de la première paire, la partie nouvelle 5 millim., le lobe terminal 1^{mm},5; les pinnules récemment développées étaient très-réduites, elles ne se raccordaient pas aux précédentes.

Aujourd'hui 26 avril, les dimensions de la première fronde n'ont pas varié, celles de la seconde se sont accrues : longueur totale 28 millim., partie nouvelle 7 millim., lobe terminal 2 millim. Les nouvelles pinnules restent notablement plus petites que les anciennes.

Le fait que j'ai observé est-il exceptionnel chez l'*Asplenium trichomanes*? Je suis porté à penser que non. En effet, j'ai déjà élevé dans des conditions à peu près semblables un pied de cette espèce, transplanté du bois de Liverdun chez moi le 9 mai 1868; à la fin de l'hiver 1868-1869, laissé à l'air libre, il a eu à souffrir du froid qui a endommagé l'extrémité de ses frondes; il n'y a donc pas eu d'observation possible, mais le 27 avril 1870, je trouve dans mes notes qu'une fronde a continué son développement interrompu par l'hiver.

Lorsque l'espèce croît à l'état sauvage, le phénomène ne paraît pas se produire; cela tient, je pense, à ce que les extrémités des jeunes frondes sont assez sensibles aux grands froids; que, par suite, elles sont détruites avant de pouvoir recommencer leur développement.

En résumé, il me semble que :

1^o Le développement des dernières frondes d'*Asplenium trichomanes* est suspendu par les froids de l'hiver ;

2^o Dans le cas où ces froids n'ont pas été assez rigoureux pour en détruire l'extrémité, ce développement peut s'achever après un long repos, dès que la température s'élève suffisamment, c'est-à-dire vers 11 à 12 degrés ;

3^o Cette nouvelle végétation se manifeste exclusivement à l'ex-

trémité de la fronde, la portion de celle-ci formée l'année précédente restant sans aucune modification, ce qui est conforme à toutes les observations antérieures faites sur les fougères.

Depuis l'époque où la note précédente a été soumise à la Société des sciences, j'ai pu vérifier et compléter les observations qui y sont exposées.

Au mois de novembre 1875, le pied d'*A. trichomanes*, sur lequel elles ont été faites, portait plusieurs frondes non encore développées ; l'extrémité de la plupart périt pendant le rude et long hiver que nous venons de subir ; mais au printemps, dès que la température fut suffisamment élevée, celles que la gelée n'avait point atteintes continuèrent leur développement entièrement suspendu depuis les premiers froids. Ces frondes avaient, au moment de la reprise de la végétation, leur extrémité normalement enroulée en crosse, comme cela s'observe chez toutes celles qui ne sont pas encore développées. Cette disposition, qu'il était facile de prévoir, établit une différence importante entre les faits observés chez l'*A. trichomanes* et ceux constatés chez les *Gleichenia* et les *Mertensia*.

OBSERVATIONS

SUR LA DISPOSITION DES

ORGANES DE LA FÉCONDATION

DANS LES ESPÈCES DU GENRE PRIMULA

NOUVELLE FORME HYBRIDE DE CES ESPÈCES POUR NOTRE FLORE LOCALE

PAR

LE D^r HUMBERT



La genre *Primula* est représenté dans la circonscription de notre flore par trois espèces, qui sont : *Primula vulgaris* Huds., *Primula elatior* Jacq. et *Primula officinalis* Jacq. ; elles donnent lieu entre elles à trois formes hybrides, dont une seule, *Primula vulgari-officinalis* Gren., a été jusqu'ici rencontrée chez nous ; les autres ont été signalées dans le Jura et probablement encore ailleurs.

En examinant les localités qu'habitent ces espèces, on voit que *Primula vulgaris* Huds. végète dans un sol très-élaboré, sous le couvert des bois, dans les ondulations et vers le sommet des escarpements de l'oolithe inférieure de ces coteaux du voisinage de Nancy, qui ont été si maltraités et si disloqués à l'époque quaternaire, où les mers ont creusé la vallée de la Meurthe à travers ces récifs de coraux. *Primula officinalis* habite, sans distinction de terrain, les sommets de nos coteaux sous le couvert des bois, et s'accommode de la lumière du soleil dans les prairies médiocrement sèches. *Primula elatior* a besoin, au contraire, d'un sol

très-humide et du couvert des grands bois ; car il souffre et même périt s'il est exposé à une lumière trop vive.

La première et la deuxième de ces espèces se rencontrent vivant en société, et produisent entre elles de nombreuses formes hybrides ; leur fécondation s'opère même à de grandes distances, comme dans le fait que j'ai signalé l'année dernière à la Société, et que j'ai de nouveau observé, dans les mêmes conditions, au premier printemps de cette année. La première et la troisième, dont l'habitat est si différent, ne se rencontrent pas ensemble chez nous. La deuxième et la troisième ne s'y montrent que très-rarement, ou plutôt qu'accidentellement, et ne donnent lieu qu'à de rares hybrides.

Examinés au point de vue de la disposition des organes de la fécondation, tous les individus de ces espèces présentent : ou des styles courts, avec des étamines placées au sommet du tube de la corolle ; ou des styles longs, égalant ou dépassant le tube, avec des étamines placées à son fond. Sauf quelques rares interversions sur les mêmes individus ou sur des individus isolés, la même disposition a lieu d'ordinaire par localité, et elle semble favoriser, la première, la fécondation naturelle ; la seconde, une fécondation artificielle.

J'ai fait des recherches sur un grand nombre d'individus et par localité, afin de déterminer les causes de ces irrégularités ; elles m'ont démontré que *Primula vulgaris* se rencontrant toujours dans ses habitats, que nous connaissons et que j'ai indiqués, en compagnie de *Primula officinalis*, est indifféremment *brevistyla* ou *longistyla*. J'ajouterai que sa floraison plus précoce et que les fécondations de son congénère isolé permettent de lui assigner le rôle de père dans l'hybridité. Dans ces localités, ainsi qu'au bois de Maxéville, où il se trouve seul avec la forme hybride, *Primula officinalis* est exclusivement *longistyla* ; il est au contraire *brevistyla* dans les prairies sèches des alluvions siliceuses de la Moselle à Bayon, et dans les bois du plateau de la forêt de Haye, qui s'étend sur le territoire des communes de Laxou, de Villers, de Vandœuvre et de Houdemont, où le diluvium n'a qu'une couche de très-mince épaisseur, et où la plante végète pour ainsi dire sur le calcaire ; mais il est *longistyla* dans les prairies des alluvions

variées qui s'étendent de Nancy à Maréville, et en général dans les escarpements boisés de l'oolithe inférieure.

L'année dernière, j'ai rencontré *Primula elatior* et *Primula officinalis* vivant en nombreuse société dans la bande étroite de prairie tourbeuse des fonds Saint-Barthélemy, où, malgré des recherches minutieuses, je n'ai pu récolter que quelques maigres spécimens de leur hybride. Une nouvelle exploration, faite cette année en compagnie de M. le docteur Godron, nous a donné à peu près le même résultat. On remarque que les individus de ces espèces végètent péniblement dans cette localité; ils fleurissent mal et ne fructifient qu'en partie; ils sont évidemment descendus des bois voisins. Le sol tourbeux de cette prairie convient à *Primula officinalis* sous le rapport de la qualité, mais non sous celui de l'humidité; il convient aussi à *Primula elatior*; mais il y est soumis à une lumière vive qui nuit à son évolution. Aussi tous sont-ils *brevistylæ*, tandis que dans le bois qui longe ce pré et généralement sous le couvert des bois humides, *Primula elatior* est *longistyla*.

De ce qui procède on peut conclure que : les *longistylæ* sont l'expression d'une végétation forte, déterminée par l'action de tous les agents physiques et chimiques qui doivent concourir à l'exécution complète de leurs fonctions; que les *brevistylæ* sont l'expression d'une végétation faible, due soit à la mauvaise qualité du sol, soit à son trop grand degré de sécheresse ou d'humidité, ou même à l'action d'une lumière trop vive.

Primula elatiori-officinalis Muret, *Ap. Rap.*, Guid. 1862; Gren., *Fl. de la chaîne jur.*, p. 500. Fleurs de *P. elatior*, feuilles de *P. officinalis*; calice vert, à dents aiguës, égalant le tiers de la longueur du tube; fleurit en avril.

Rec. parmi ses parents aux fonds Saint-Barthélemy.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE

DES GLYCOCOLLES

ET DE LEURS DÉRIVÉS

PAR

M. R. ENGEL

DOCTEUR EN MÉDECINE ET DOCTEUR ÈS SCIENCES

INTRODUCTION.

Dans l'étude de la chimie biologique, j'ai été frappé de ce fait que les substances azotées qui se trouvent dans les tissus et dans les liquides de l'économie appartiennent à peu près exclusivement à la classe des acides amidés ou glycocoles et à leurs dérivés.

Ainsi la leucine, la butalanine, l'alanine, la tyrosine se trouvent dans l'organisme animal. On y rencontre aussi de la sarkosine, de la taurine qui, comme je le démontrerai, est un acide amidé.

Parmi les dérivés des glycocoles que l'on trouve dans l'économie, je citerai en première ligne les composés qui en proviennent par la substitution d'un radical acide à un atome d'hydrogène. Ces composés ont la propriété de se dédoubler sous l'influence de l'ébullition avec les acides étendus ou les bases, en un glycocole et en un acide organique. L'acide hippurique est un composé de cette nature. Il existe en petites quantités dans l'urine de l'homme et en proportions beaucoup plus considérables dans celle des herbivores. La majeure partie des matériaux organiques de la bile est formée par des sels d'acides analogues par leur constitution à l'acide hippurique. Ce sont, chez l'homme,

les acides glycocholique et taurocholique, chez les animaux, soit les mêmes acides, soit des composés analogues, savoir : les acides hyoglycocholique, hyotaurocholique, chénoglycocholique, chénotaurocholique, batracholique, etc. — Des composés de cette nature, qui n'existent pas normalement dans l'organisme animal, peuvent y prendre naissance après l'ingestion de substances diverses. Ainsi, si l'on introduit de l'acide salicylique dans l'économie, il en est éliminé à l'état d'acide salicylurique dont la constitution est absolument analogue à celle de l'acide hippurique.

La créatine, que l'on trouve dans la chair des animaux, est un produit d'addition d'un glyocolle, la sarkosine, et de cyanamide. En perdant une molécule d'eau, elle donne naissance à une base puissante, la créatinine, qui existe en petite quantité dans l'urine.

Lorsqu'on introduit un glyocolle dans l'organisme, il fixe les éléments de l'acide cyanique et se transforme en un acide uramique analogue à l'acide hydantoïque.

L'acide urique lui-même, dont la constitution n'est pas encore connue d'une façon certaine, donne naissance au glyocolle lorsqu'on le traite par l'acide iodhydrique. Il semble donc également dériver du glyocolle.

Enfin, les travaux de M. Schützenberger ont amené récemment cet habile chimiste à envisager l'albumine et ses congénères comme des combinaisons d'urée ou d'oxamide avec des acides amidés saturés et des acides amidés non saturés. On comprend facilement, si telle est la constitution des matières albuminoïdes, pourquoi les acides amidés et leurs dérivés sont si abondamment répandus dans l'organisme animal, où s'effectue constamment la décomposition de matières albuminoïdes.

L'étude des glyocolles et de leurs dérivés est donc des plus importantes. J'exposerai dans ce travail les résultats des recherches que j'ai entreprises jusqu'à présent sur les propriétés de ces corps. La connaissance approfondie des propriétés des corps que l'on trouve dans l'économie peut, en effet, seule mener à la vérité dans l'étude des problèmes si complexes de la chimie physiologique, et les résultats contradictoires auxquels on arrive en biologie n'ont le plus souvent d'autres causes qu'une connaissance incomplète de ces propriétés.

CHAPITRE PREMIER.

MODES DE PRODUCTION DES GLYCOCOLLES.

Les modes de production des glycolles sont absolument les mêmes que ceux des amines en général. Pour obtenir un glycolle par l'un des procédés de préparation des amines, il suffit de remplacer le radical alcoolique par un radical que je vais définir.

L'acide glycolique a pour formule $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. C'est un acidealcool.

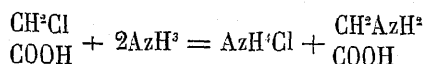
Nous y trouvons deux radicaux. L'un, le radical glycolyle $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CO} \end{matrix}$

qui est un radical d'acide; l'autre, le radical que je nommerai

oxacétyle, $\begin{matrix} \text{CH}^2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ qui est un radical d'alcool. C'est en remplaçant

par ce radical d'alcool et ses homologues, les radicaux alcooliques simples dans les modes de production des amines, que l'on obtient des glycolles.

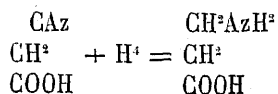
Exemple :



Le chlorure de ce radical oxacétyle n'est autre que l'acide monochloracétique.

2° En traitant un cyanure de radical d'alcool par l'hydrogène naissant, on obtient, comme on sait, une amine dont le radical alcoolique est l'homologue supérieur du radical alcoolique du cyanure.

Par analogie, je devais obtenir l'alanine en traitant par l'hydrogène naissant le cyanure d'oxacétyle, c'est-à-dire l'acide cyanacétique, d'après la formule :



L'expérience a justifié mes prévisions. L'acide cyanacétique est difficile à préparer. Pourtant Van't Hoff a annoncé qu'il est parvenu à obtenir, en traitant l'acide monochloracétique par le cyanure de potassium, l'acide cyanacétique en quantité presque théorique.

On pourra donc obtenir facilement de notables quantités d'alanine lorsque le mode de préparation de l'acide cyanacétique, qui a réussi à Van't Hoff, sera connu.

D'autres glycocoles seront certainement obtenus d'après le même procédé.

Voici comment j'ai opéré pour obtenir l'alanine par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanacétique. Une dissolution de cet acide fut versée sur de la grenaille de zinc ; puis on ajouta, par petites portions, de l'acide sulfurique étendu. Au bout de quatre à cinq jours, le liquide fut traité par de la baryte. Le liquide filtré fut débarrassé par un peu d'acide sulfurique de l'excès de baryte et soumis à l'évaporation. J'obtins ainsi des cristaux à saveur sucrée, qui ne perdirent pas d'ammoniaque par l'ébullition avec une dissolution de potasse, mais qui en perdirent sous l'influence de la calcination avec de la chaux sodée. La solution de ces cristaux donna un précipité par l'alcool. Enfin, traitée par l'oxyde de cuivre, elle donna une belle liqueur bleue qui, par évaporation, laissa déposer des cristaux renfermant 26,4 p. 100 de cuivre. Théorie, 26,5.

3° Pour achever de montrer l'identité des modes de production des amines et des glycocoles, je rappellerai que de même qu'on obtient l'aniline en traitant par l'hydrogène naissant la nitrobenzine, de même il se forme de l'acide amidobenzoïque par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide nitrobenzoïque.

4° Quant au procédé de Wurtz, il sera certainement applicable à la préparation des glycocoles. Mais on n'a pas pu jusqu'à présent obtenir le cyanate d'oxacétyle.

Saytzeff (*Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 350), en chauffant l'éther monochloracétique avec du cyanate de potassium, a obtenu de l'éther allophanique et un nouvel acide qu'il nomme *oxéthylglycolyl-allophanique*.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS DES GLYCOCOLLES.

1° *Action des agents d'oxydation.* — Les formules du glycolle CH^2AzH^2 et de l'acide oxamique COAzH^2 ne diffèrent que par la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène, ou inversement. Il m'a donc semblé possible de passer de l'une à l'autre de ces deux substances.

Du glycolle en solution aqueuse fut traité par un poids double de permanganate de potassium, que j'y ajoutai par petites portions, de façon à éviter une trop grande élévation de température. L'action terminée, je soumis le liquide filtré à l'analyse et je pus y constater, à côté de carbonate et d'oxalate de potassium, de fortes proportions d'oxamate de potassium, qu'il est aisé de caractériser par sa transformation en acide oxalique sous l'influence de l'ébullition de sa solution. Cette transformation se fait surtout rapidement en présence d'un peu de potasse caustique; dans ce cas, il se dégage en même temps de l'ammoniaque.

Pour démontrer la présence de l'acide oxamique, je dus d'abord me débarrasser de l'acide oxalique et de l'acide carbonique, en ajoutant au mélange un léger excès de chlorure de calcium, de façon à précipiter l'acide carbonique et l'acide oxalique à l'état de carbonate et d'oxalate de calcium. Après 24 heures de repos, ce précipité fut recueilli sur un filtré, et je pus constater dans le liquide filtré la présence d'un corps qui, par l'effet de l'ébullition avec une solution de potasse, dégageait de l'ammoniaque, en même temps qu'il se formait, sous l'influence de l'excès du chlorure de calcium ajouté précédemment, un précipité blanc d'oxalate de calcium insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide chlorhydrique, et se transformant par la calcination en carbonate de calcium.

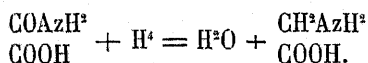
Je pus, du reste, isoler l'acide oxamique en versant du sous-acétate de plomb dans le liquide débarrassé d'acide oxalique par

le chlorure de calcium. J'obtins ainsi de l'oxamate basique de plomb, qui fut mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide, débarrassé par la filtration du sulfure de plomb, évaporé dans le vide de la machine pneumatique, me donna de l'acide oxamique qui, en solution étendue, ne précipite pas le chlorure de calcium, mais qui, comme je l'ai déjà dit, se transforme, par une longue ébullition, en oxalate acide d'ammonium, et donne avec le chlorure de calcium un précipité d'oxalate de calcium.

L'ammoniaque produit, dans les solutions très-concentrées d'acide oxamique, un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide, d'oxamate d'ammonium.

Horsford, dans un travail sur le glyocolle (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LX, p. 1), a étudié l'action des oxydants sur ce corps. Il n'avait pas remarqué la formation d'acide oxamique, et dit avoir trouvé un acide auquel il attribue la formule $C^3H^6O^7$. Laurent et Gerhardt ont déjà fait remarquer combien l'obtention d'un semblable corps, par l'oxydation du glyocolle, est peu probable. Ils ont pensé que l'acide obtenu par Horsford était de l'acide glycolique; mais je ferai remarquer que l'auteur dit que le sel de calcium de cet acide (et c'est précisément ce sel qui a été analysé) est insoluble dans l'eau, même bouillante, ce qui n'est pas le cas pour le glycolate de calcium; le sel de calcium a été obtenu à l'état de précipité, par Horsford, en traitant par le chlorure de calcium le liquide contenant en dissolution les produits d'oxydation du glyocolle. J'ai déjà dit que le précipité que j'avais obtenu était un mélange de carbonate et d'oxalate de calcium.

Réciproquement, l'hydrogène naissant, en agissant sur l'acide oxamique, pouvait donner du glyocolle.



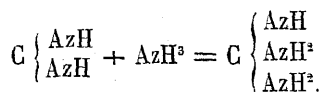
L'expérience n'a pas confirmé cette manière de voir. L'acide oxamique en solution aqueuse traité soit par l'amalgame de potassium, soit par le zinc et l'acide sulfurique, ne m'a jamais donné que de l'acide glycolique.

L'acide oxalique, l'acide oxamique et l'oxamide donnent donc

tous trois, sous l'influence de l'hydrogène naissant, de l'acide glycolique.

2° Les propriétés chimiques des glycolles sont, en général, celles des amines. Je n'insisterai ici que sur la manière dont les glycolles et les amines se comportent sous l'influence de la cyanamide, de l'acide cyanique et du cyanogène. J'aurai, plus loin, à m'appuyer sur ces analogies de propriétés.

a. La cyanamide, en s'unissant à l'ammoniaque, donne naissance à la guanidine. (Erlenmeyer, *Bull. Soc. chim.*, 1871, p. 91.)

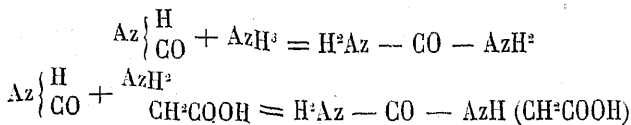


On obtient de même la méthylguanidine, la phénylguanidine, etc., en faisant agir la cyanamide sur la méthylamine, la phénylamine, etc.

a'. Mais les glycolles sont des amines dont le radical alcoolique jouit de la fonction acide. Ils se combinent comme les amines ordinaires à la cyanamide. Les corps qui résultent de cette combinaison sont les créatines.

b. En combinant l'acide cyanique à l'ammoniaque, on obtient l'urée, et en remplaçant l'ammoniaque par une monamine primaire, on obtient des urées composées : éthyl-urée, amyl-urée, etc.

b'. En combinant l'acide cyanique aux glycolles, on obtient encore une urée composée dans laquelle un hydrogène est remplacé par le radical alcoolique du glycolle (oxacétyle et homologues). Ce radical jouissant encore de la fonction acide, l'urée composée jouira elle-même de cette fonction. Les corps obtenus par la combinaison de l'acide cyanique et des glycolles sont donc des acides uramiques. Le premier terme connu est l'acide hydantoïque. (Wislicenus, *Ann. der Chem.*, t. CLXV, p. 103.) On connaît en outre l'acide lacturamique (Urech, *Ann. der Chem.*, t. CLXV, p. 99), l'acide taurocarbamique (Salkowski), l'acide méthylhydantoïque, etc.



c. Le cyanogène s'unit directement à l'ammoniaque.

On obtient ainsi l'hydrazulmine de Jacobsen et Emmerling. (*Bull. Soc. chim.*, 1872, I, 49.)

Il s'unit aussi à l'aniline en donnant naissance à la cyananiline de Hoffmann et à d'autres amines.

c'. Griess est arrivé à unir le cyanogène à l'acide amidobenzoïque. En faisant passer dans le glyocolle en solution aqueuse un courant de cyanogène, on voit se passer les mêmes phénomènes que Hoffmann et Griess ont décrits dans l'action du cyanogène sur l'aniline et l'acide amidobenzoïque. Le liquide brunit rapidement et s'échauffe notablement. Le même phénomène se présente lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène dans une dissolution de leucine.

Au bout d'un certain temps, la dissolution qui primitivement donnait un précipité abondant de glyocolle lorsqu'on l'additionnait d'alcool, n'est plus précipitée par ce réactif. En ajoutant de grandes quantités d'alcool et d'éther, on n'obtient pas de glyocolle; mais au bout de quelques jours il se dépose sur les parois du vase un corps qui se présente sous forme de mamelons isolés les uns des autres. Ce corps est très-dur. La cassure est cristalline. Lorsqu'on le chauffe dans un tube, il se forme un charbon qui occupe au moins 50 fois le volume du corps employé.

Malheureusement, je ne suis pas parvenu à purifier ce corps. Lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on le traite par du noir animal, la solution, primitivement brune, se décolore. Mais par l'évaporation on n'obtient qu'une masse incristallisable.

Je reprendrai l'étude de cette combinaison.

3^o *Réaction.* — La leucine (1) et le glyocolle ordinaire sont les seuls glyocolles qu'il importe de pouvoir caractériser. La diagnose du premier de ces deux corps est facile. Il n'en est pas de même de celle du second.

D'après les ouvrages de chimie, on pourrait reconnaître le glyocolle à trois caractères :

(1) D'après les ouvrages de chimie, la leucine serait plus légère que l'eau. Elle surnage, en effet, lorsqu'on la projette sur ce liquide. Mais cela tient aux bulles d'air adhérentes. J'ai déterminé, avec l'aide de M. Willemin, la densité de ce corps. Nous l'avons trouvée égale à 1,298.

1° *Bouilli avec une solution concentrée de potasse ou de baryte, le glyocolle donnerait une coloration rouge de sang.*

Cette réaction serait d'une exécution facile et ne permettrait pas de confondre le glyocolle avec beaucoup d'autres substances. Mais je n'ai jamais pu l'obtenir.

Je me vois donc dans la nécessité de donner quelques détails sur cette réaction et de chercher quels sont les chimistes qui l'ont obtenue.

Les ouvrages les plus récents et les plus spéciaux, par exemple, le livre de Heppe : *Die Chemischen Reactionen*, nous apprennent que ce fait a été observé par Horsford, par Cahours et par Kraut et Hartmann. Les autres ouvrages citent les mêmes autorités et donnent les mêmes indications bibliographiques.

En recourant aux sources, j'ai pu constater que Cahours, lorsqu'il étudie l'action de la baryte sur le glyocolle, ne parle pas de coloration rouge qu'il aurait observée, et cela quoique les ouvrages citent la page où ce savant chimiste aurait indiqué le fait. (Cahours, *Annal. de Chim. et de Phys.*, (3) 53, p. 322; cité dans Heppe, p. 167.)

J'ai, du reste, consulté à ce sujet M. Cahours lui-même qui ne comprend pas « que des ouvrages, qui devraient être bien renseignés, lui attribuent des faits dont il n'a jamais parlé. » Kraut et Hartmann, qui auraient constaté que le glyocolle chauffé avec de l'oxyde de plomb donne la coloration rouge indiquée, n'en parlent pas à l'endroit cité par les ouvrages. (*Annal. Chem. und Pharm.*, CXXXIII, p. 99.) Il y a plus, outre Cahours, Kraut et Hartmann, d'autres auteurs ont traité le glyocolle par des alcalis et n'ont pas observé de coloration rouge dans cette action. Je citerai Boussingault (*Compt. rend.*, t. VII, p. 493), qui purifie le glyocolle en le faisant bouillir avec une solution de baryte caustique; Mulder (1), qui obtient le glyocolle en faisant bouillir la gélatine avec une solution de potasse caustique; Schwartz (cité dans Gerhardt), qui a cherché vainement à obtenir cette coloration rouge, etc. Horsford est le seul chimiste qui ait constaté la réaction dont je parle. Il est probable qu'il a opéré sur une substance

(1) *Journal für prakt. Chem.*, t. XVI, p. 290, et t. XXXVIII, p. 294.

impure. Quant à moi, j'ai fait bouillir plus de trente fois, et dans toutes les conditions, du glyocolle avec de la potasse, sans jamais avoir pu obtenir de coloration. Je crois donc pouvoir conclure que *jamais* on n'obtient de coloration rouge en chauffant le glyocolle avec des solutions concentrées de potasse ou de baryte.

Les deux autres réactions citées par les auteurs ne suffisent pas pour caractériser le glyocolle. Ces réactions sont les suivantes :

2° Le glyocolle, traité par du sulfate de cuivre, puis par de la potasse, empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre. Il se forme dans ce cas une belle coloration bleue ; ce fait est attribué à Horsford. Mais Boussingault déjà avait constaté que le glyocolle dissout l'oxyde de cuivre, et avait donné la formule du glyocolate de cuivre ;

3° Le glyocolle réduit déjà à froid, surtout à chaud, l'azotate mercureux.

A ces deux réactions, j'ajouterai les deux suivantes. Isolée, aucune de ces réactions ne suffit pour affirmer qu'un corps est du glyocolle ; mais l'ensemble des quatre me paraît tout à fait caractéristique de cette substance :

1° Le glyocolle donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge intense. L'acide acétamique se comporte donc avec le perchlorure de fer comme les acétates alcalins. Cette coloration ne disparaît pas sous l'influence de l'ébullition, mais disparaît sous l'influence des acides ; elle reparait lorsqu'on neutralise avec précaution l'acide ajouté par de l'ammoniaque (1).

2° On sait que lorsqu'on traite l'aniline par un peu de phénol, puis par un excès d'hypochlorite de sodium, on obtient une belle coloration bleue. (Jacquemin, *Compt. rend.*, 30 juin 1873.) Cotton (*Bull. de la Soc. chim.*, 1874, t. XXI, p. 8) a constaté que l'ammoniaque se comporte en présence du phénol et d'un excès d'hypochlorite alcalin comme l'aniline. Ce fait avait déjà été constaté par Berthelot. (*Rép. de Chimie pure*, 1859.) Mais la coloration obtenue avec l'aniline est beaucoup plus intense. D'une façon générale, l'ammoniaque, la méthylamine (Jacquemin), la

(1) La leucine se comporte comme le glyocolle.

phénylamine, donnent, lorsqu'on les traite par le phénol et un excès d'hypochlorite alcalin, une coloration verte ou bleue. Or, les glycolles sont des amines. Aussi suffit-il de traiter un peu de glycolle en solution par une goutte de phénol et d'ajouter au mélange de l'hypochlorite de sodium pour obtenir, après quelques instants, une coloration bleue.

Ces quatre réactions sont très-sensibles. Il m'a suffi de dissoudre 25 milligrammes de glycolle dans 8 centimètres cubes d'eau et de diviser cette solution en quatre parties égales pour obtenir les quatre réactions dont je viens de parler. Les phénomènes de coloration étaient très-intenses et la réduction de l'azotate mercurieux très-nette. On pourrait donc caractériser une quantité beaucoup moindre de glycolle en opérant sur quelques gouttes seulement pour chaque réaction, au lieu d'employer pour chacune d'elles deux centimètres cubes de la solution, comme je l'ai fait.

CHAPITRE III.

CYANAMIDE. — DICYANODIAMIDE. — CRÉATINE. DÉRIVÉS MÉTALLIQUES.

Strecker est arrivé le premier, en 1861, à unir la cyanamide au glycolle. Il a obtenu ainsi un composé ayant avec la créatine des analogies remarquables, la *glycocylamine* (*Compt. rend.*, t. LII, p. 1212).

La découverte de Strecker, restée d'abord à l'état de fait isolé, a été généralisée dans ces derniers temps.

Volhard, en 1868 (*Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 264), a réalisé la synthèse de la créatine par l'union de la cyanamide et du méthylglycolle (sarkosine); Salkowski et Baumann ont, en 1873, obtenu simultanément le produit d'addition de la cyanamide et de l'alanine. (*Isocréatine*. Salkowski, *Bericht. deuts. Chem. Ges.*, t. VI, p. 535. — *Alacréatine*. Baumann, *Annal. der Chem.*, t. CLXVII, p. 77.) Griess a obtenu une créatine aromatique par fixation de la cyanamide sur l'acide amidobenzoïque (1874. *Ber. deuts. Chem. Ges.*, t. VII, p. 574). Enfin, j'ai moi-même obtenu une cinquième créatine, la taurocréatine, en faisant agir la cyanamide sur la tau-

rine, qui est un glycoColle et non de l'iséthionamide, comme on l'admet généralement.

La créatine est donc le type de toute une classe de corps résultant de l'union de la cyanamide avec les glycoColles.

Des idées tout à fait opposées ont été émises sur la constitution de la créatine. Certains auteurs la considèrent comme une amide, d'autres comme un acide. L'étude des dérivés métalliques de la créatine et de ses congénères semblait donc particulièrement intéressante. Aucun dérivé métallique de la créatine n'avait été obtenu lorsque j'ai commencé ces recherches. Strecker (*loc. cit.*) avait obtenu, en faisant bouillir la glycoCyanamine avec de l'acétate de cuivre, un précipité bleu auquel il assigna la formule $(C^3H^3Az^3O^3)^2Cu$. J'ai cherché à obtenir par ce moyen le dérivé cuivrique de la créatine, mais je n'ai pas réussi. La créatine est en effet beaucoup moins stable que la glycoCyanamine. La solution s'altère déjà sous l'influence de l'ébullition. Aussi, en faisant bouillir une solution de créatine avec de l'acétate de cuivre, je n'ai pas obtenu de précipité, mais bien une réduction partielle du sel de cuivre.

Dessaignes (*Compt. rend.*, t. XXXVIII, p. 839, et t. XLI, p. 1258) a étudié avec soin la créatine. Dans le cours de cette étude, il a été amené à faire agir l'oxyde de mercure sur la créatine pour en déterminer l'oxydation. Il a remarqué que la créatine dissolvait un peu d'oxyde de mercure, mais n'a pas cherché à obtenir de composé défini.

Mulder (*Bericht. deuts. Chem. Ges.*, t. VI, p. 655), après avoir étudié les dérivés métalliques de la cyanamide, a essayé d'obtenir les dérivés métalliques des produits d'addition de la cyanamide et des glycoColles, c'est-à-dire des créatines. Mais, dit-il, la créatine ne donne avec l'argent aucun précipité jaune, avec le cuivre pas de précipité noir comme la cyanamide. L'étude des dérivés métalliques de la cyanamide ayant permis à Mulder de montrer que le corps connu sous le nom de cyanamide, était en réalité de la carbodiimide, ce chimiste regrette de ne pouvoir s'appuyer sur des dérivés métalliques de la créatine pour en fixer la constitution.

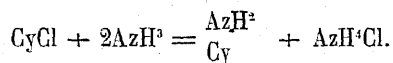
Je suis arrivé à préparer les dérivés métalliques de la créatine,

de la glycoeyamine et de la taurocréatine. Je n'ai étudié, jusqu'à présent, que ces trois créatines, qui toutes trois m'ont donné des résultats analogues. Cette étude m'a conduit à celle des dérivés métalliques de la dicyanodiamide. On ne connaissait qu'un dérivé monoargentique étudié par Haag, et mes expériences m'ont amené à d'autres résultats que ceux obtenus par ce chimiste. Enfin, j'ai complété l'étude des dérivés métalliques de la cyanamide.

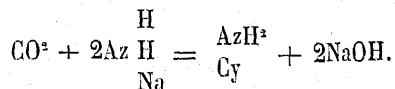
Je suivrai, dans l'exposé de mes recherches, l'ordre inverse, c'est-à-dire que j'étudierai d'abord les dérivés métalliques de la cyanamide, puis ceux de la dicyanodiamide, enfin ceux de la créatine et de la glycoeyamine (1).

Je terminerai ce chapitre par quelques considérations critiques sur la constitution de la créatine.

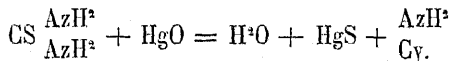
a. Cyanamide. Dérivés métalliques. — La cyanamide découverte par Bineau (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVII, p. 334), a été obtenue à l'état de pureté par Cloez et Cannizzaro (*Comptes rend. de l'Ac. des sc.*, t. XXXII, p. 62). Elle résulte de l'action du chlorure de cyanogène sur l'ammoniaque.



Beilstein et Geuther (*Ann. der Chem.*, t. CVIII, p. 90) obtinrent la cyanamide par l'action de l'acide carbonique sur la monosodamide.



Enfin la découverte de la sulfurée par Reynolds (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, 1869, 44) ne tarda pas à nous donner un procédé rapide de préparation de la cyanamide par désulfuration de la sulfurée.



Reynolds avait cru obtenir de l'urée ordinaire par cette désulfuration. Hoffmann (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, 1869, 600) obtint

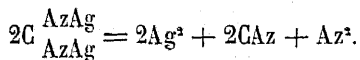
(1) L'étude de la taurocréatine et de ses dérivés métalliques sera faite plus loin.

de la dicyanodiamide et montra qu'on n'obtenait pas trace d'urée ordinaire. Baumann (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, 1873, 1873) fit voir que la dicyanodiamide obtenue par Hoffmann était le résultat de la polymérisation de la cyanamide et parvint à isoler cette dernière; enfin Volhard (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, 1874, 100) fit de la désulfuration de la sulfurée par l'oxyde de mercure un procédé rapide de préparation de la cyanamide.

Toute la cyanamide dont j'ai eu besoin, tant pour préparer la dicyanodiamide que pour obtenir la glycoeyamine, la taurocréatine, etc., a été préparée par le procédé de Volhard. On obtient très-facilement de grandes quantités de cyanamide en suivant exactement le procédé décrit par l'auteur.

1° *Cyanamide argentique.* — La cyanamide argentique a été obtenue par Beilstein et Geuther (*loc. cit.*) en traitant une dissolution de cyanamide par l'azotate d'argent ammoniacal. On obtient aussi ce composé en traitant la cyanamide par l'azotate d'argent, mais la précipitation est incomplète. En effet, lorsqu'on ajoute au liquide filtré un peu d'ammoniaque, on obtient une nouvelle quantité de cyanamide argentique. Il a été étudié également par Mulder (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, VI, 655).

Le composé obtenu ainsi est un corps amorphe, jaune serin, très-peu soluble dans l'eau. Un excès d'ammoniaque n'en dissout aussi que de petites quantités. Lorsqu'on le chauffe brusquement il détone. Chauffé avec précaution dans un tube, il donne un mélange de cyanogène et d'azote, d'après la formule :



On peut le porter à la température de 220° sans qu'il s'altère. L'acide azotique le dissout; l'ammoniaque le reprécipite de sa solution azotique. La potasse bouillante ne l'altère que très-peu. Sous l'influence d'une solution très-concentrée de potasse bouillante, il brunit légèrement.

Analyses. Le composé CAz^2Ag^2 renferme 84,37 p. 100 d'argent. Les quantités d'argent trouvées sont :

1° 81,34	} (Beilstein et Geuther).
2° 80,68	
3° 82,9	(Mulder).

Les formules CAz^3HAg et $\text{CAz}^2\text{H}^2\text{Ag}^2\text{O}$ exigeraient respectivement 72,4 et 78,8 d'argent.

2° *Cyanamide cuivrique*. — La cyanamide cuivrique a été obtenue par Beilstein et Geuther en traitant une dissolution de cyanamide par un sel de cuivre et ajoutant au mélange un peu de potasse.

Il se précipite un composé brun noirâtre. Lorsqu'on met ce corps en suspension dans l'eau et qu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, on le décompose. Il se forme du sulfure de cuivre, et le liquide surnageant renferme de la cyanamide qui ordinairement se polymérise lorsqu'on soumet la solution à l'évaporation.

Ce composé n'a pas été analysé. Son analyse peut se faire très-simplement. Il suffit, en effet, de calciner à l'air un poids donné de la substance, de traiter le résidu par un peu d'acide azotique, de recalculer et de peser l'oxyde de cuivre ainsi obtenu. La seule précaution à prendre est de chauffer très-modérément la substance au début. En effet, la masse entre brusquement en ignition lorsqu'on la chauffe, et si à ce moment la chaleur était trop forte, il pourrait y avoir des pertes par projection.

Résultats $\left\{ \begin{array}{l} 1^\circ 60,52 \\ 2^\circ 60,71 \end{array} \right\}$ p. 100 de cuivre.

Les composés CAz^2Cu et $(\text{CAz}^2\text{H})^2\text{Cu}$ exigent respectivement 61,35 et 43,64 p. 100 de cuivre.

La cyanamide cuivrique a donc pour formule CAz^2Cu .

3° *Cyanamide plombique*. (Drechsel., *Journ. für prakt. Chem.*, 1873, t. VIII, p. 327.) — Ce composé a été obtenu en traitant une solution aqueuse de cyanamide par l'acétate de plomb ammoniacal. On obtient ainsi un précipité qui devient rapidement cristallin. Si les solutions sont étendues, on obtient des aiguilles microscopiques. Ce précipité est soluble dans les acides. L'ammoniaque le reprécipite de ces solutions. La chaleur le décompose.

Il a pour formule CAz^2Pb .

4° *Cyanamide mercurique*. — Lorsqu'on traite la cyanamide par du sublimé corrosif, puis par un peu de potasse, on obtient un précipité blanc. J'ai également obtenu la cyanamide mercurique par l'action de l'oxyde de mercure récemment précipité sur

une dissolution de cyanamide. Déjà à froid, plus rapidement, lorsqu'on élève légèrement la température, la couleur jaune de l'oxyde mercurique disparaît et l'on obtient un précipité blanc de cyanamide mercurique.

Ce fait explique pourquoi, lorsqu'on prépare la cyanamide par le procédé de Volhard, en désulfurant la sulfurée par l'oxyde de mercure, on n'obtient que la moitié environ de la quantité théorique de cyanamide. Voici du reste ce que Volhard lui-même dit à ce sujet: « En reprenant le résidu de l'évaporation (du liquide provenant de la désulfuration de la sulfurée) par l'éther, celui-ci dissout la cyanamide et ne laisse qu'un *faible résidu* de dicyanodiamide. Par évaporation de la solution étherée, on obtient de la cyanamide complètement pure. Trente grammes de sulfurée ont donné dans différents essais 8-10^{gr},5 de cyanamide. La quantité théorique est 16 grammes. » Que sont devenus les 6 à 8 grammes de cyanamide qui manquent? La petite quantité de dicyanodiamide formée ne saurait expliquer cette perte que j'attribue à la formation de cyanamide mercurique pendant la désulfuration de la sulfurée. Surtout vers la fin de l'opération, alors que la liqueur renferme beaucoup de cyanamide et peu de sulfurée, cette formation de cyanamide mercurique est très-notable. On peut s'en assurer en lavant le sulfure de mercure provenant de la désulfuration, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace de cyanamide. Si maintenant on soumet ce sulfure de mercure, mis en suspension dans l'eau, à un courant d'hydrogène sulfuré, on constatera de nouveau la présence de cyanamide dans le liquide filtré, la cyanamide mercurique ayant été décomposée par l'hydrogène sulfuré.

La cyanamide mercurique est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. La potasse la reprécipite de cette solution.

Les analyses que j'ai faites de ce composé m'ont donné les résultats suivants :

1° 81,82 p. 100 de mercure.

2° 82,30 p. 100 —

Les composés $(CAz^2H)^2Hg$ et CAz^2Hg exigent respectivement 70,92 et 83,33 p. 100 de mercure.

La cyanamide mercurique a donc pour formule CAz^2Hg .

Ainsi, en résumé, on connaît maintenant quatre composés métalliques de la cyanamide. La cyanamide argentique et la cyanamide plombique ont été analysées, la première, par Beilstein et Geuther et par Mulder; la seconde, par Drechsel. J'ai analysé la cyanamide cuivrique et la cyanamide mercurique. Les deux analyses de cette dernière portent, la première, sur le composé obtenu par le sublimé corrosif et la potasse; la seconde, sur le composé obtenu par l'action de l'oxyde de mercure sur la cyanamide. Ces deux composés sont donc identiques.

D'une façon générale, les dérivés métalliques de la cyanamide ont donc pour formule $CAz^2M'^2$, c'est-à-dire que les deux hydrogènes de la cyanamide peuvent être remplacés, avec une égale facilité, par des métaux.

Constitution de la cyanamide. — Mulder (*loc. cit.*) se basant sur la formule de la cyanamide argentique, considère la cyanamide comme de la carbodiimide et la formule $C \begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases}$. En effet,

dit Mulder, si la cyanamide avait pour formule $C \begin{cases} AzH^2 \\ Az \end{cases}$, on devrait

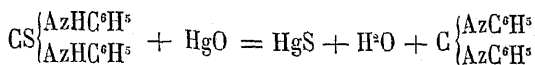
obtenir un dérivé $C \begin{cases} Az \\ Az \end{cases} \begin{matrix} H \\ Ag \end{matrix}$ monoargentique. Or, on n'obtient

qu'un dérivé diargentique. Ce fait avait déjà frappé Beilstein et Geuther.

Mulder avait basé sa conclusion sur l'analyse d'un seul dérivé métallique de la cyanamide, la cyanamide argentique. Les autres dérivés dont j'ai donné les analyses viennent à l'appui de l'idée de Mulder.

Du reste, d'autres preuves peuvent encore être données en faveur de la formule $C \begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases}$.

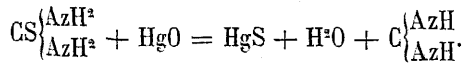
Weilh, en 1874 (*Bericht der deuts. Chem. Ges.*, p. 8 et 16), a obtenu en désulfurant la diphenyl sulfurée, de la carbodiphénylimide :



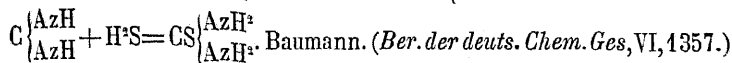
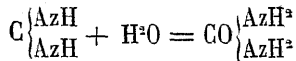
Il a montré que le corps ainsi obtenu était bien de la carbodi-

phénylimide, et pas son isomère la diphénylcyanamide. Pour ne laisser aucun doute, il a, dans un second travail (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, 1874, p. 843), étudié la diphénylcyanamide, isomère de la carbodiphénylimide.

Si, par désulfuration de la diphénylsulfurée on obtient de la carbodiphénylimide, n'est-on pas conduit à conclure, par analogie, que par désulfuration de la sulfurée ordinaire on obtient de la carbodiphénylimide ?



La formule $\text{C} \begin{Bmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{Bmatrix}$ rend aussi facilement compte de la transformation de la cyanamide en urée et en sulfurée :



Enfin Mulder (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, t. IX, p. 1634) a obtenu une combinaison de cyanamide avec deux molécules d'acide chlorhydrique. En considérant la cyanamide comme carbodiimide, la formule de ce composé pourra s'écrire $\text{C} \begin{Bmatrix} \text{AzH.HCl} \\ \text{AzH.HCl} \end{Bmatrix}$ (L'azote trivalent dans la carbodiimide devenant pentatomique en fixant HCl.)

b. Dicyanodiamide. — Dérivés métalliques. — La dicyanodiamide a été découverte en 1858 par Beilstein et Geuther (*loc. cit.*). Ces chimistes lui avaient donné le nom de *param* (abréviation de paracyanamide).

En 1862, Haag (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXII, p. 22) prenant pour point de départ une observation de Strecker, qui avait remarqué que lorsqu'on abandonne à une douce température une solution de cyanamide additionnée d'un peu d'ammoniaque, on obtient un corps nouveau moins soluble dans l'eau que la cyanamide, a étudié le corps ainsi obtenu, a reconnu son isomérisation avec la cyanamide et lui a donné le nom de dicyanodiamide qu'il porte maintenant. Haag a fait une étude très-intéressante de la dicyanodiamide, mais la découverte de ce corps ne

lui appartient pas, quoique les auteurs la lui attribuent généralement.

Je dois relever, en passant, une erreur de certains ouvrages français qui font du param et de la dicyanodiamide deux corps distincts. Voici, par exemple, ce que dit l'un d'eux : « Le param fond à 100° et bout vers 180°... Ses propriétés sembleraient indiquer que c'est une cyanamide condensée; toutefois elle ne se confond ni avec la cyanodiamide, ni avec la mélamine. » Et plus loin : « La dicyanodiamide fond à 200°. » Il est évident que deux corps, dont l'un fond à 100° et bout à 180° et dont l'autre ne fond qu'à 200° et n'entre pas en ébullition, ne sauraient être confondus. Mais Beilstein et Geuther fixent à 190° le point de fusion du param et non pas à 100°, et ils ne disent pas que ce corps entre en ébullition à 180°, alors que son point de fusion est à 190°.

Du reste, l'identité du param et de la dicyanodiamide a été mise hors de doute par un nouveau travail de Beilstein et Geuther (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIII, p. 241). Ces chimistes montrent dans ce travail que le corps découvert par Haag et nommé par lui dicyanodiamide n'est autre chose que leur param. Deux noms différents avaient été donnés au même corps. L'histoire du param, comme corps distinct, doit disparaître des ouvrages de chimie. Nous garderons le nom de dicyanodiamide, généralement adopté aujourd'hui.

La dicyanodiamide s'obtient facilement en abandonnant à une douce chaleur une solution de cyanamide à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'ammoniaque. Lorsqu'on conserve longtemps la cyanamide desséchée, elle se transforme aussi, presque intégralement, en dicyanodiamide.

1° *Dicyanodiamide argentique.* — La dicyanodiamide argentique a été étudiée par Haag (*loc cit.*). En traitant la dicyanodiamide par l'azotate d'argent, ce chimiste a obtenu des cristaux soyeux enchevêtrés, très-longs, assez peu solubles dans l'eau froide. Aussi la précipitation a-t-elle lieu avec la dicyanodiamide même en solution assez étendue. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'acide azotique, très-solubles dans l'eau chaude, d'où ils cristallisent par le refroidissement. Ils noircissent à l'air.

Leur composition est exprimée par la formule ($C^2Az^4H^6 + AgAzO^3$). Tous les auteurs qui ont étudié ce corps sont d'accord sur cette formule : Haag (*loc. cit.*); Hoffmann (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, II, 600); Beilstein et Geuther (2^e trav., *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIII, p. 24).

C'est en décomposant la solution de ces cristaux par un peu d'ammoniaque que Haag a obtenu la dicyanodiamide argentique sous forme d'un précipité blanc soluble dans un excès d'ammoniaque. Cette solubilité de la dicyanodiamide a empêché Beilstein et Geuther d'obtenir ce corps. Ils ont, en effet, traité leur param par de l'azotate d'argent ammoniacal dans le but de constater s'ils obtiendraient encore un précipité jaune, comme avec la cyanamide. Ils n'ont rien obtenu. S'ils n'avaient pas eu un excès d'ammoniaque avec leur azotate d'argent, ils auraient constaté la formation d'un précipité blanc de dicyanodiamide argentique.

La composition de la dicyanodiamide est représentée, d'après Haag, par la formule $C^2Az^4H^3Ag$.

Analyse. Trouvé 57,6 p. 100 d'argent.

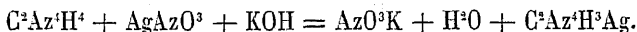
La formule $C^2Az^4H^3Ag$ exige 56,5 p. 100 d'argent.

Comme on le voit, Haag a trouvé 1,1 p. 100 d'argent de plus que ne l'exige la formule qu'il donne du composé. On trouve ordinairement un peu moins. Comme je le démontrerai, la dicyanodiamide argentique n'a pas la formule que lui a donnée Haag. Une seule analyse de ce composé, celle que j'ai donnée plus haut, a été faite par Haag, et depuis aucun chimiste n'a repris cette analyse. Une erreur quelconque a donc pu se glisser dans le travail de ce chimiste.

Il faut d'abord remarquer que Haag est obligé de décomposer ses cristaux de dicyanodiamide et d'azotate d'argent par très-peu d'ammoniaque. S'il met trop d'ammoniaque, il redissout le précipité qu'il a obtenu. Aussi est-il avantageux de remplacer l'ammoniaque par de la potasse ou de la baryte qui ne redissolvent pas le précipité.

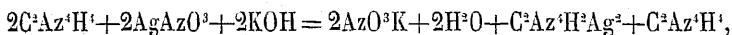
Voici comment on peut s'assurer, par différentes expériences, que la dicyanodiamide n'a pas la composition que lui attribue Haag, et surtout qu'il est impossible d'obtenir un tel composé, du moins par le procédé employé par ce chimiste :

1° Je fais une solution titrée de dicyanodiamide et une solution titrée d'azotate d'argent. Dans un certain nombre de c.c. de la solution de dicyanodiamide, je verse de l'azotate d'argent, de telle sorte qu'il y ait pour une molécule de dicyanodiamide une molécule d'azotate d'argent (1). Puis je traite le mélange par un peu d'ammoniaque ou mieux, comme je l'ai dit, par un peu de potasse. J'obtiens ainsi un précipité blanc qui, selon Haag, se serait formé d'après la formule



Dans la liqueur filtrée, il ne devrait donc plus y avoir de dicyanodiamide. Or, si dans ce liquide on neutralise, par une goutte d'acide acétique, l'excès de potasse qu'on a ajouté, on peut constater la présence de dicyanodiamide, et de plus on peut constater qu'on peut verser dans le liquide une quantité d'azotate d'argent égale à celle qu'on y avait déjà versée sans qu'on obtienne par la potasse de précipité olive d'oxyde d'argent; il se forme, au contraire, une nouvelle quantité de dicyanodiamide argentine.

L'interprétation de ces faits est facile. Prenons, dans notre formule, deux molécules de dicyanodiamide et deux molécules d'azotate d'argent et nous aurons :



c'est-à-dire une molécule de dicyanodiamide libre. Pour la précipiter, il faudra encore deux molécules d'azotate d'argent, c'est-à-dire une quantité égale à celle ajoutée en premier lieu.

2° Les mêmes faits s'observent si, au lieu de mélanger molécule à molécule la dicyanodiamide et l'azotate d'argent, on prend une solution des cristaux préalablement purifiés par cristallisation, de la combinaison de dicyanodiamide et d'azotate d'argent.

3° En ajoutant directement deux molécules d'azotate d'argent à une molécule de dicyanodiamide, puis traitant le mélange par un peu de potasse, il se forme un précipité parfaitement blanc. Le

(1) Les liqueurs doivent être assez étendues pour qu'il n'y ait pas précipitation. S'il y avait précipitation, on ajouterait un peu d'eau et l'on élèverait la température à environ 80°.

liquide filtré ne contient plus de dicyanodiamide. Mais si l'on dépasse, même très-peu, le rapport de deux molécules d'azotate d'argent pour une molécule de dicyanodiamide, la potasse détermine dans le mélange un précipité olivâtre qui indique l'excès d'azotate d'argent.

4° Si on abandonne à lui-même ce mélange de deux molécules d'azotate d'argent et d'une molécule de dicyanodiamide, dans lequel la potasse ne donnait qu'un précipité blanc, il ne tarde pas à se former une cristallisation du composé ($C^2Az^4H^4 + AgAzO^3$). Aussitôt que la cristallisation a commencé, la potasse donne dans les eaux-mères un précipité olive, ce qu'il est facile de comprendre. En effet, dans ces eaux-mères le rapport ne sera plus de deux molécules d'azotate d'argent pour une molécule de dicyanodiamide, puisque la dicyanodiamide qui s'est déposée n'a enlevé à la liqueur qu'une molécule d'azotate d'argent. Il y aura dans le liquide surnageant excès d'azotate d'argent par rapport à la dicyanodiamide, d'où la précipitation en vert olive par la potasse.

Enfin, j'ai fait l'analyse directe de la dicyanodiamide argentique. Quantité d'argent trouvée pour 100 :

1° 71,1

2° 70,7

La formule $C^2Az^4H^3Ag$ exige 56,5 p. 100 d'argent, et la formule $C^2Az^4H^2Ag^2$ en exige 72,48.

La formule de la dicyanodiamide argentique est donc bien $C^2Az^4H^2Ag^2$. J'ai été amené à reprendre ce point du travail de Haag parce que l'étude que j'ai faite du dérivé mercurique, qui n'avait pas été obtenu par ce chimiste, m'a montré que ce dérivé avait pour formule $C^2Az^4H^2Hg$. Dans un cas, un seul hydrogène de la dicyanodiamide aurait donc été remplacé par de l'argent ; dans l'autre, deux hydrogènes auraient été remplacés par du mercure.

Une dernière remarque. Lorsqu'on traite la dicyanodiamide en solution moyennement concentrée par de l'azotate d'argent, on obtient immédiatement un précipité cristallin de la combinaison de ces deux corps. Si l'on recueille les eaux-mères où cette combinaison s'est précipitée et qu'on y verse la plus légère quantité

d'acide azotique, immédiatement une nouvelle et abondante cristallisation a lieu. Il suffit de plonger une baguette, dont on a trempé l'extrémité dans de l'acide azotique, dans 100 c. c. de ces eaux-mères, pour qu'une abondante cristallisation ait aussitôt lieu. Le liquide se transforme en une véritable bouillie.

2° *Dicyanodiamide mercurique.* — Lorsqu'on traite une solution de dicyanodiamide par du sublimé corrosif et qu'on ajoute au mélange un peu de potasse, on obtient un précipité blanc très-abondant de dicyanodiamide mercurique.

Ce corps est insoluble dans l'eau même bouillante, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; la potasse le reprécipite de sa solution chlorhydrique.

Il peut être porté à une température de 140° sans qu'il subisse d'altération.

Les analyses que j'ai faites de ce composé m'ont donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{l} 1^{\circ} 70,71 \\ 2^{\circ} 71,3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1^{\circ} \\ 2^{\circ} \end{array}} \right\} \text{p. 100 de mercure.}$$

Les composés $(C^2Az^4H^3)^2Hg$ et $C^2Az^4H^2Hg$ exigent respectivement 54,64 et 70,92 p. 100 de mercure.

La formule de la dicyanodiamide mercurique est donc $C^2Az^4H^2Hg$.

Le sublimé corrosif ne précipite pas la dicyanodiamide. Pour obtenir le dérivé mercurique, il faut ajouter de la potasse au mélange de dicyanodiamide et d'oxyde de mercure. Il n'en est plus de même de l'azotate mercurique. Ce sel précipite directement la dicyanodiamide, et la précipitation est complète si l'on a soin de neutraliser l'acide mis en liberté par un peu de carbonate de sodium, sans qu'il soit nécessaire d'amener la liqueur à l'alcalinité.

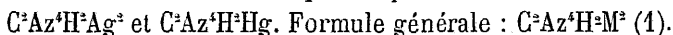
Il y a donc une différence d'action entre le sublimé corrosif et l'azotate mercurique. Nous retrouvons ce même fait pour l'urée que le sublimé corrosif ne précipite pas. La cyanamide aussi est précipitée par l'azotate mercurique et ne l'est pas par le sublimé. Ce fait semble assez général.

On peut donc aussi très-facilement s'assurer, à l'aide de liqueurs titrées de dicyanodiamide et d'azotate mercurique, de la

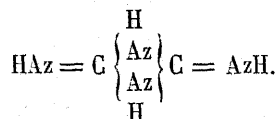
formule de la dicyanodiamide mercurique. On peut également doser la dicyanodiamide volumétriquement, comme on dose l'urée par la méthode de Liebig.

Je me suis assuré ainsi qu'il fallait ajouter à une solution renfermant une molécule de dicyanodiamide une molécule d'azotate mercurique pour obtenir un précipité blanc. La liqueur filtrée ne jaunit pas sous l'influence d'un excès de carbonate de sodium et ne renferme plus de dicyanodiamide en dissolution. Si l'on dépasse cette quantité d'azotate mercurique, le carbonate de sodium en excès détermine dans la liqueur filtrée une teinte jaune ou même un précipité abondant d'oxyde de mercure. Si on met moins d'azotate mercurique, on retrouve de la dicyanodiamide dans le liquide filtré.

En résumé, on connaît deux dérivés métalliques de la dicyanodiamide : un dérivé argentique et un dérivé mercurique. La composition de ces dérivés est exprimée par les formules :



Constitution. Mulder (*Ber. der deuts. Chem. Ges.*, VI, 656), après avoir établi la formule de constitution de la cyanamide, attribuée à la dicyanodiamide la formule suivante :



Cette formule avait déjà été proposée par Strecker (*Lehrb. der org. Chem.* 5 Aufl., § 637). Nous y voyons quatre groupes AzH entre lesquels on ne constate aucune différence. Si donc l'hydrogène d'un de ces groupes est remplaçable par un métal, celui de tous les autres devrait l'être. Nous avons vu que dans la cyanamide, par exemple, l'hydrogène des deux groupes AzH était remplaçable par des métaux. Dans la formule donnée par Strecker et

(1) Je trouve une preuve des doutes que laissait la formule de la dicyanodiamide argentique donnée par Haag dans l'article cyanamide de Gautier. (*Dict. de Würtz.*) Ce chimiste dit, à propos de la cyanamide argentique : « Ne serait-ce pas le composé que l'on obtient quand on ajoute de l'ammoniaque au sel d'argent formé avec la dicyanodiamide et le nitrate d'argent? » L'un des composés a pour formule $C^2Az^2Ag^2$; l'autre $C^2Az^4H^2Ag^2$. On ne saurait donc les confondre.

Mulder, les quatre hydrogènes devraient pouvoir être remplacés par des métaux, et la formule générale des dérivés métalliques de la dicyanodiamide devrait être $C^2Az^4M^4$.

Or, nous avons vu que cette formule générale est $C^2Az^4H^2M^2$.

Deux hydrogènes seulement peuvent être remplacés dans la dicyanodiamide par des métaux. La formule donnée ci-dessus ne rend pas compte de ces faits.

Kolbe (*Journ. für Prakt. Chem.* 1870, I, 296) avait donné

à la dicyanodiamide la formule $Az \begin{Bmatrix} CAz \\ Az \\ H \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CAz \\ H^2 \end{Bmatrix}$. La dicyanodiamide

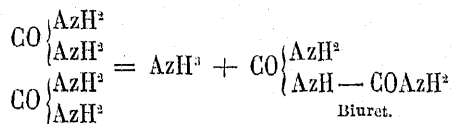
est, dit Kolbe, une ammoniaque secondaire dont un hydrogène est remplacé par du cyanogène et l'autre par du cyanure ammoniaque. Je ne mentionne la formule donnée par Kolbe qu'au point de vue bibliographique. En effet, Kolbe donne à la cyana-

amide la formule $Az \begin{Bmatrix} CAz \\ H \\ H \end{Bmatrix}$, c'est là son point de départ. Nous avons

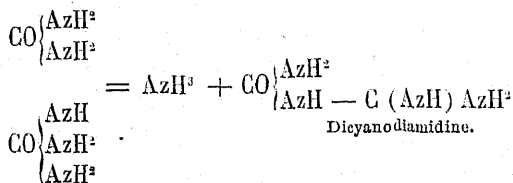
vu que cette formule n'est pas la vraie formule de la cyanamide.

M. Grimaux, se basant sur la synthèse récemment réalisée de la dicyanodiamidine et sur les faits de substitution que j'ai signalés, a posé la véritable formule de la dicyanodiamide (communication verbale).

De même que deux molécules d'urée, en perdant de l'ammoniaque, donnent le biuret :

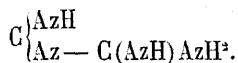


de même l'urée et la guanidine, en perdant de l'ammoniaque, donnent la dicyanodiamidine. (Synthèse de Baumann. *Ber. der deuts. Chem. Ges.*, VIII, 446.)



Mais la dicyanodiamidine, en perdant de l'eau, donne la dicyanodiamide comme l'urée, en perdant de l'eau, donne la cyanamide.

On en déduit, pour la dicyanodiamide, la formule :



Nous voyons que cette formule ne renferme plus que deux groupes (AzH). Elle explique donc ce fait d'expérience, que deux hydrogènes de la dicyanodiamide sont remplaçables par des métaux et que, dans les mêmes conditions, les deux autres ne le sont plus.

CRÉATINE. — DÉRIVÉS MÉTALLIQUES.

1° *Créatine mercurique.* — On obtient la créatine mercurique en ajoutant du sublimé corrosif à une solution saturée de créatine en excès et traitant le mélange par un peu de potasse. On n'obtient pas de précipité jaune d'oxyde de mercure, mais au bout de peu de temps, plus rapidement par l'agitation, il se forme un précipité blanc d'apparence soyeuse tant qu'il est dans le liquide où il a pris naissance. On peut également ajouter d'abord la potasse à la créatine et verser ensuite une solution de sublimé corrosif jusqu'à ce que le précipité jaune d'oxyde de mercure commence à se former et ne disparaisse plus que lentement. J'opérais ainsi au début de mes recherches, alors que j'ignorais la quantité de sublimé que je pouvais ajouter à la créatine sans que cette dernière cessât d'être en excès.

Ce précipité s'altère rapidement déjà à la température de 15° à 20°. La réduction a lieu immédiatement à chaud. On sait que Dessaignes a oxydé la créatine à l'aide de l'oxyde de mercure. Aussi faut-il préparer cette combinaison à une température comprise entre 0° et 5°. La réduction n'a pas lieu à cette température. Le précipité est alors jeté sur un filtre, lavé et desséché sous le vide de la machine pneumatique. Lorsque la substance a été bien lavée et grossièrement desséchée, on peut la porter à 95° sans qu'elle s'altère. La dessiccation complète en est donc assez facile.

On peut l'opérer ou sous le vide de la machine pneumatique, ou dans un courant d'air sec à 80-90°.

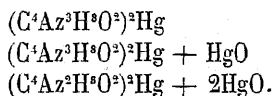
La créatine mercurique est une substance blanche, très-facilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; en neutralisant sa solution dans l'acide chlorhydrique, le précipité se reforme. L'acide acétique étendu la dissout moins facilement.

Pour doser le mercure qu'elle renferme, je l'ai mise en suspension dans un peu d'eau, et, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, j'ai fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de mercure, recueilli sur un filtre taré, fut pesé.

Voici les résultats obtenus :

1° 70,23	} de sulfure de mercure pour 100.
2° 70,41	
3° 70,1	

Les combinaisons possibles me semblaient être les suivantes :



Ces combinaisons exigent respectivement, en sulfure de mercure, la première, 50,43 ; la deuxième, 68,64 ; la troisième, 88,11.

Je n'avais évidemment à faire ni à la première, ni à la troisième de ces combinaisons. D'un autre côté, les quantités de sulfure de mercure trouvées étaient constamment supérieures à celles qu'exigerait la formule $(\text{C}^4\text{Az}^2\text{H}^2\text{O}^2)^2\text{Hg} + \text{HgO}$. Il était possible que la matière sur laquelle avaient porté les analyses renfermât un peu d'oxyde de mercure à l'état de mélange, malgré la précaution que j'avais prise de constater qu'après la précipitation du composé, il y avait encore de la créatine en dissolution dans le liquide. En effet, l'oxyde de mercure, une fois formé, se dissout plus difficilement dans la créatine. J'ai donc cru devoir recommencer une nouvelle série d'analyses, en ayant soin de débarrasser ma substance de l'oxyde de mercure qui pouvait la souiller. Pour cela, je l'ai traitée par un peu d'acide acétique, qui dissout immédiatement l'oxyde de mercure et ne dissout qu'un peu du précipité blanc. Si le composé de créatine et d'oxyde de mercure renferme de l'oxyde de mercure à l'état de mélange et qu'on le traite par un peu d'a-

cide acétique étendu, il est facile de constater la présence de l'oxyde de mercure qui s'y trouvait mélangé. En effet, la liqueur filtrée donne, lorsqu'on la neutralise avec de la potasse, un précipité jaune d'oxyde de mercure. Si, au contraire, la substance est pure, ce liquide ne donne, lorsqu'on le neutralise, qu'un précipité blanc. J'ai pu constater ainsi que la substance que j'avais analysée ne renfermait pas d'oxyde de mercure. Du reste, deux analyses du précipité blanc, préalablement lavé avec un peu d'acide acétique étendu, m'ont donné une moyenne de 70,32 p. 100 de sulfure de mercure.

De fait, outre les trois combinaisons qui me semblaient possibles, il y en a une quatrième à laquelle je n'avais pas songé tout d'abord, parce que je considérais la créatine exclusivement comme un acide monobasique, c'est la combinaison $C^4Az^3H^7O^2Hg$ dans laquelle deux atomes d'hydrogène de la créatine sont remplacés par un atome de mercure.

Cette combinaison exige 70,50 p. 100 de sulfure de mercure, quantité excessivement voisine de celles trouvées dans les analyses. La formule de la créatine mercurique est donc $C^4Az^3H^7O^2Hg$. Nous verrons plus loin quelle est la formule rationnelle de ce composé.

Créatine argentique. — La créatine n'est précipitée ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate d'argent ammoniacal. Mais si l'on traite la créatine en excès par de l'azotate d'argent et qu'on ajoute au mélange un peu de potasse étendue, voici ce que l'on observe : La potasse ne détermine plus, dans la solution argentique, de précipité brun d'oxyde d'argent ; on obtient, au contraire, un précipité blanc. Si l'on continue l'addition de potasse, le précipité blanc se redissout ; on obtient ainsi un liquide citrin qui, au bout de quelques instants, se prend en une masse gélatineuse assez consistante pour qu'il soit possible de renverser le vase dans lequel s'est faite l'expérience. Si l'on abandonne cette gelée à elle-même, elle brunit rapidement et, au bout de quelques heures, elle devient complètement noire. Cette réduction s'opère instantanément à chaud. Lorsqu'on chauffe cette gelée, elle redevient d'abord liquide et puis noircit très-rapidement. Les meilleures conditions pour obtenir le précipité gélatineux sont les suivantes :

Dans deux centimètres cubes d'une solution saturée à froid de créatine, on verse 5-7 gouttes d'une solution d'azotate d'argent au cinquième, puis on ajoute goutte à goutte de la potasse (sol. au $\frac{1}{10}$). On s'arrête aussitôt que le précipité blanc, qui s'était formé d'abord, se soit redissout, et, dans ces conditions, la formation de la gelée est presque instantanée. J'ai dit plus haut que, sous l'influence d'une douce chaleur, cette gelée redevenait liquide. Il y a donc avantage à refroidir le vase dans lequel on fait la réaction. L'ammoniaque dissout facilement et le précipité blanc et le précipité gélatineux. Cela nous explique pourquoi l'azotate d'argent ammoniacal ne précipite pas la créatine.

Ces faits peuvent servir à caractériser la créatine. Je reviendrai plus loin sur les caractères de ce corps.

Je ne suis pas parvenu, malgré de nombreuses tentatives, à laver et à dessécher ce composé sans qu'il s'altère. Je n'ai donc pu en faire l'analyse directe. Mais il est facile, à l'aide de liqueurs titrées, de savoir combien il faut d'azotate d'argent pour une quantité donnée de créatine. Dans une quantité connue de créatine en solution, on verse goutte à goutte de l'azotate d'argent en solution titrée. On prélève de temps en temps une goutte du mélange, que l'on met sur un verre de montre en contact avec une goutte de potasse étendue. Lorsqu'il y a excès d'azotate d'argent, on obtient immédiatement une teinte brune. Je me suis assuré, par ce moyen, qu'il fallait ajouter deux molécules d'azotate d'argent à une molécule de créatine pour arriver à la limite à laquelle la potasse donne encore dans le mélange un précipité blanc.

La créatine argentique a donc une composition analogue à la créatine mercurique. Formule : $C^4Az^3H^7O^2Ag^2$.

2° *Glycocyamine. Dérivés métalliques.* — La glycocyamine se comporte absolument comme la créatine lorsqu'on la traite par de l'azotate d'argent et qu'on ajoute un peu de potasse au mélange. On obtient un précipité blanc, soluble dans un excès de potasse. Cette solution ne tarde pas à se prendre en une masse gélatineuse. Lorsqu'on chauffe cette gelée, elle se liquéfie d'abord, se réduit ensuite très-rapidement. La réduction a lieu même à froid. On le voit, ces faits sont tout à fait semblables à ceux que nous avons décrits pour la créatine.

Comme pour la créatine, on peut ajouter à une molécule de glycoxyamine deux molécules d'azotate d'argent avant d'obtenir par la potasse du précipité brun.

Lorsqu'on traite la glycoxyamine par du sublimé corrosif et de la potasse, on obtient, comme avec la créatine, un précipité blanc. Lorsqu'on ajoute à une solution titrée de glycoxyamine de l'azotate mercurique, également en solution titrée, et qu'on neutralise l'acide mis en liberté par du carbonate de sodium, on obtient un précipité blanc. Si on jette ce précipité sur un filtre, on constate que dans le liquide filtré l'azotate mercurique détermine une nouvelle quantité du précipité tant qu'on n'a pas ajouté une molécule d'azotate mercurique pour une molécule de glycoxyamine. Lorsque ce rapport est atteint, l'azotate mercurique ne détermine plus de précipité dans le liquide filtré. Mais la potasse ne donne pas immédiatement de précipité jaune d'oxyde de mercure dans ce liquide, où pourtant l'azotate mercurique est en excès. Il reste en solution un peu de glycoxyamine mercurique qui empêche la précipitation immédiate de l'oxyde de mercure. D'autres corps, même inorganiques, le chlorure de sodium, par exemple, empêchent également cette précipitation. Aussi ne peut-on doser exactement la créatine ou la glycoxyamine comme on dose l'urée. Les résultats obtenus par les liqueurs titrées seraient donc insuffisants pour établir la composition de la créatine ou de la glycoxyamine mercurique. Mais la composition de la créatine mercurique a été établie par de nombreuses analyses directes. Les analogies donnent plus de valeur aux résultats obtenus par les liqueurs titrées, résultats qui sont les mêmes qu'il s'agisse de créatine ou de la glycoxyamine.

La glycoxyamine mercurique semble moins stable que la créatine mercurique. J'ai deux fois échoué dans les tentatives que j'ai faites pour l'isoler à l'état de pureté. Toutefois, je ne doute pas qu'on ne puisse y arriver comme pour la créatine, en ayant soin de laver et de dessécher la substance à une température aussi basse que possible. Le peu de glycoxyamine que je possédais m'a empêché de continuer ces essais. Ce que je tenais à constater et qui est hors de doute, c'est que la glycoxyamine se comporte comme la créatine; qu'il faut pour précipiter une molé-

cule de glycocyamine et une molécule de créatine, les mêmes quantités d'azotate d'argent et d'azotate mercurique.

La glycocyamine mercurique et la glycocyamine argentine ont donc respectivement pour formules : $C^3H^5Az^3O^2Hg$ et $C^3H^5Az^3O^2Ag^2$.

NOTE — Pour doser le mercure par le procédé de H. Rose, on ajoute à la solution mercurielle de l'acide chlorhydrique et un *grand excès* d'acide phosphatique.

Or, j'ai remarqué, que l'acide phosphatique renferme constamment un peu d'acide hypophosphoreux. L'acide phosphatique réduit, en effet, après un certain temps, les sels de cuivre. Si on neutralise une certaine quantité d'acide phosphatique par de la baryte, on trouve dans le liquide filtré de notables quantités d'hypophosphite de baryum.

L'acide hypophosphoreux réduit, on le sait, les sels mercuriques à l'état métallique. Il était donc possible que la présence de l'acide hypophosphoreux dans l'acide phosphatique soit une cause d'erreurs dans le dosage du mercure.

Pour résoudre la question, j'ai fait des mélanges, en proportions connues, de sublimé corrosif et d'acide hypophosphoreux. Tant que ce dernier n'est pas en excès par rapport au sublimé corrosif, il ne se forme que du calomel, même à la température de 60°. Mais si après la transformation du sublimé en calomel, il reste dans la liqueur de l'acide hypophosphoreux non transformé en acide phosphoreux ou phosphorique, la réduction à l'état métallique a lieu.

Les quantités d'acide hypophosphoreux qui se trouvent dans l'acide phosphatique, sont assez faibles pour que l'acide hypophosphoreux ne se trouve pas en excès par rapport au sel mercuriel. Toutefois, lorsque la quantité de mercure à précipiter est faible, il faudra éviter avec soin un trop grand excès d'acide phosphatique.

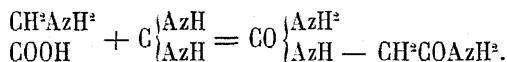
La préparation de cet acide par le moyen ordinaire est très-longue. Ayant eu besoin de grandes quantités d'acide phosphatique, j'en ai obtenu très-rapidement de la manière suivante. Des bâtons de phosphore étroits sont introduits dans un flacon. On verse par-dessus de l'acide phosphorique pur, en solution concentrée et on abandonne à la température de 30°. Au bout de quatre à cinq jours, le liquide jouit de propriétés réductives aussi énergiques que celles de l'acide phosphatique obtenu en abandonnant des bâtons de phosphore à l'air. Je n'ai pas trouvé d'acide hypophosphoreux dans l'acide phosphatique ainsi préparé. Il est probable pourtant qu'après un temps plus long il s'en formerait également de petites quantités.

Constitution de la créatine. — Weltzien, Strecker, Kolbe,

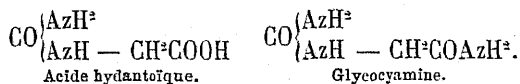
Erlenmeyer, se sont successivement occupés de la formule rationnelle de la créatine et de la glycoxyamine.

Deux opinions restent en présence.

1° D'après Kolbe ces corps seraient des urées, et la cyanamide s'unirait au glycolle en prenant la place de l'oxyhydre, et non par l'azote. La formule suivante rend compte de la manière de voir de Kolbe :



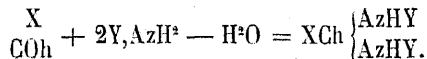
On voit, d'après cette formule, que la glycoxyamine serait l'amide de l'acide hydantoïque.



a. La formule de Kolbe suppose, comme il est facile de le voir, une transposition moléculaire très-complexe dans l'union du glycolle et de la cyanamide.

b. Sous l'influence de la potasse, la glycoxyamine se dédouble en urée et en glycolle. Ce dédoublement ne saurait s'expliquer avec la formule de Kolbe que par une nouvelle migration d'atomes.

c. On sait que, d'après un travail de Strecker, les aldéhydes s'unissent aux amides (*Zeits, für Chem.*, t. IV, p. 650) d'après la formule générale :



Or, Mulder et Mouthaan (*Zeits. für Chem.*, t. V, p. 341) ont montré que les aldéhydes acétique, valérique, benzoïque, n'agissent pas sur la créatine, comme cela devait arriver dans le cas où la créatine aurait la constitution que lui assigne Kolbe.

d. L'idée de Kolbe a été soutenue tout récemment par Baumann. Ce chimiste veut démontrer que la cyanamide s'unit aux glycolles, grâce à l'oxyhydre. Il prévoit qu'on lui objectera que la cyanamide s'unit à l'ammoniaque et aux amines qui ne renferment pas d'oxyhydre, et il écarte cette objection en disant que l'éthylamine, par exemple, ne renfermant pas d'oxyhydre, la cyana-

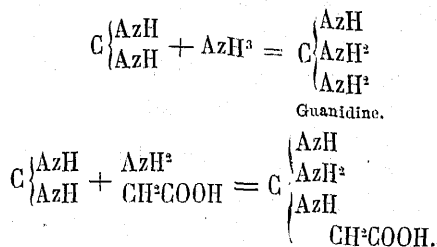
mide est forcée de s'unir à l'azote. Nous retiendrons que, d'après Baumann lui-même, la cyanamide s'unit aux amines ordinaires par l'azote.

Pour prouver l'exactitude de sa manière de voir, l'auteur traite l'uréthane par la cyanamide et n'obtient pas de combinaison. Or, dit-il, l'uréthane ne renferme pas d'oxydyle, donc c'est bien grâce à l'oxydyle des glycolles que ceux-ci s'unissent à la cyanamide. Mais si l'uréthane ne renferme pas d'oxydyle, elle renferme de l'azote comme l'ammoniaque, comme l'éthylamine et, d'après Baumann lui-même, force serait alors à la cyanamide de s'unir à l'azote.

Pourquoi la combinaison ne se fait-elle pas? C'est parce que l'acide carbamique n'est pas une amine acide, mais bien une amide acide. Un hydrogène de l'ammoniaque est remplacé dans l'acide carbamique, non par un radical alcoolique, à fonction acide comme dans les glycolles, mais bien par un radical acide à fonction acide.

L'expérience de Baumann est donc loin d'être concluante.

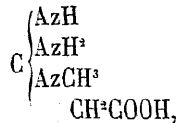
2° Strecker, au contraire, considère la créatine comme une guanidine substituée. Cette opinion a été soutenue par Erlenmeyer, qui a montré que les amines s'unissaient à la cyanamide comme les glycolles, et par Grimaux (Cahours, *Chimie organique*), qui a encore étendu les analogies entre la manière de se comporter des amines et des glycolles. J'ai déjà insisté sur ces analogies. Les formules suivantes rendent compte de la formule de la glycocyanamine d'après Strecker :



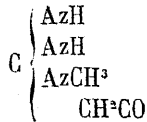
a. Les produits de décomposition des guanidines et des créatines sont, du reste, absolument identiques. La glycocyanamine, sous l'influence des bases, se décompose en glycolle et en urée, la guanidine en ammoniaque et en urée.

b. La formule de Kolbe n'explique pas les dérivés métalliques de la créatine que j'ai obtenus; la formule de Strecker en rend très-bien compte. Nous trouvons, en effet, dans la formule de Strecker un groupe COOH dont l'hydrogène est évidemment remplaçable par un métal, et un groupe AzH provenant de la cyanamide, dont nous avons pu remplacer l'hydrogène par des métaux dans la cyanamide et dans la dicyanodiamide. Deux hydrogènes de la glycoxyamine et des créatines en général seront donc facilement remplaçables par des métaux.

La créatine ayant pour formule :



la formule de la créatinine sera



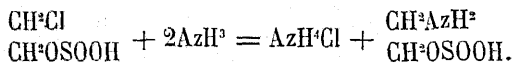
CHAPITRE IV.

TAURINE ET TAUCRÉATINE.

La taurine, considérée généralement comme de l'iséthionamide $\begin{array}{l} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OSOAzH}^2 \end{array}$, n'est pas, en réalité, une amine, mais bien un véritable glycocole, c'est-à-dire une amine acide $\begin{array}{l} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ \text{CH}^2\text{OSOOH}. \end{array}$

En effet :

1° On obtient de la taurine en faisant agir l'ammoniaque sur l'acide chloréthylsulfureux, comme on obtient le glycocole en faisant agir l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique :



Ce mode de production fait de la taurine l'acide iséthionamique et non l'iséthionamide (Kolbe).

2° Strecker, en chauffant l'iséthionate d'ammonium, a obtenu un corps qu'il croyait être la taurine. Le composé qu'il a obtenu n'est qu'un isomère de la taurine, comme la glycolamide, qu'on obtient en chauffant le glycolate d'ammonium, est un isomère du glyocolle (Dessaignes). Strecker a obtenu l'iséthionamide, qui diffère de la taurine par son point de fusion et par l'action que la potasse exerce sur elle. L'iséthionamide, en effet, lorsqu'on la fait bouillir avec une dissolution de potasse, dégage de l'ammoniaque (Seyberth). La taurine, au contraire, comme les glyocolles, reste inaltérée sous l'influence de l'ébullition avec une dissolution de potasse.

3° La constitution de l'acide taurocholique et son dédoublement en acide cholalique et en taurine ne peuvent être compris qu'en considérant la taurine comme un glyocolle. En effet, si la taurine était une amide, l'acide taurocholique serait une amide

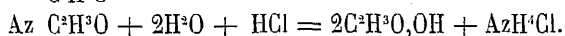


secondaire Az OSOC^HOH, c'est-à-dire de l'ammoniaque dans la

H

quelle deux hydrogènes seraient remplacés, l'un par le radical de l'acide iséthionique, l'autre par le radical de l'acide cholalique.

Or, on sait que les acides bouillants dédoublent les amides secondaires en acides correspondants et en sel ammoniacal.



H

L'acide taurocholique devrait donc, dans cette hypothèse, se dédoubler, sous l'influence de l'ébullition avec les acides, en acide iséthionique et en acide cholalique.

Si, au contraire, on considère la taurine comme une amine acide, l'acide taurocholique devient une alcalamide secondaire



Az C^HOSO^{OH} et devra se dédoubler, sous l'influence de l'ébul-

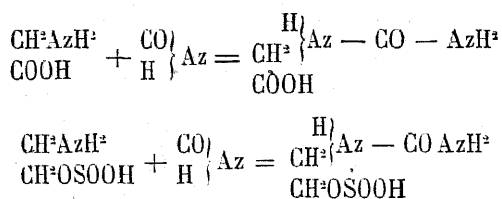
H

lition avec les acides, comme les alcalamides secondaires, en un acide et en une amine, c'est-à-dire en acide cholalique et en taurine (amine acide). On sait que ce sont là, en effet, les produits de décomposition de l'acide taurocholique.

L'acide taurocholique devient donc comparable aux acides glycocholique et hippurique.

4° Nous avons vu que les glyocolles peuvent fixer l'acide cyanique pour donner naissance à un acide uramique, dont l'acide hydantoïque est le type. Ici encore la taurine se comporte comme les glyocolles et s'unit à l'acide cyanique en donnant naissance à l'acide taurocarbamiqne (Salkowski).

Les formules suivantes font ressortir la similitude des deux réactions :



De même que l'acide hydantoïque se décompose en anhydride carbonique, ammoniacque et glyocolle, en fixant une molécule d'eau, de même l'acide taurocarbamiqne se dédouble en acide carbonique, ammoniacque et taurine.

Il était donc naturel de penser que l'on pourrait arriver à obtenir des sels de la taurine et aussi à unir ce corps à la cyanamide, et à donner ainsi naissance à un composé analogue aux créatines. Je me suis occupé de ces deux séries de recherches.

A. *Taurine mercurique.* — Kolbe avait en vain cherché à préparer des sels de la taurine, mais il avait remarqué que ce corps n'était pas absolument indifférent à l'action des bases. Ainsi, tandis qu'une dissolution saturée de taurine est précipitée par l'alcool, elle ne l'est plus lorsque cet alcool tient de l'ammoniacque ou de la potasse en dissolution. Je suis arrivé à préparer, avec la taurine, un sel basique de mercure très-net.

Pour cela, je traite une dissolution de taurine par de l'oxyde de mercure récemment précipité, et je chauffe le mélange au bain-marie. La couleur jaune de l'oxyde de mercure disparaît très-rapidement, en même temps qu'il se précipite un corps parfaitement blanc. Je recueille le précipité sur un filtre et je le lave. Ce composé est à peu près complètement insoluble dans l'eau, même bouillante; il est peu soluble dans l'acide acétique étendu. Il est

un peu plus facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Mis en suspension dans l'eau et traité par de la potasse, il est décomposé avec formation d'oxyde mercurique. Il est très-stable. Une partie du précipité, après avoir été chauffée à 100-103°, fut portée pendant plusieurs heures à la température de 140° sans qu'il y eut perte de poids. Chauffé plus fortement, il se décompose; du mercure se volatilise et il reste un charbon très-volumineux. Mis en suspension dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, il donne un précipité de sulfure de mercure, et la taurine se retrouve en dissolution dans le liquide.

Dans un premier travail sur ce sujet, j'avais traité l'oxyde de mercure par de la taurine en grand excès. Depuis, j'ai essayé l'action de l'oxyde de mercure en excès sur la taurine. L'action terminée, j'ai enlevé l'excès d'oxyde de mercure par de l'acide acétique étendu, qui, comme je l'ai dit, dissout très-peu de taurine mercurique. Les corps ainsi obtenus furent soumis à l'analyse voici les résultats obtenus :

Corps obtenu par l'action de la taurine en excès sur l'oxyde de mercure.

Quantité de substance analysée.		Poids du mercure p. 100.
1° 0,676	} Précipitation par l'hydrogène sulfuré; le mercure est déduit de la quantité de sulfure obtenu.	} 59,47
2° 0,568		
3° 1,318	—	59,30
4° 0,748	—	59,28

Corps obtenu par l'action de l'oxyde de mercure en excès sur la taurine.

5° 0,7135	(Précipitation du mercure à l'état de calomel.)	59,58
6° 0,965	—	60,25

Le composé $(\text{CH}^2\text{AzH}^2 \text{CH}^2\text{OSO})^2\text{Hg}$ exige 44,64 p. 100 de mercure.

Le composé $(\text{CH}^2\text{AzH}^2 \text{CH}^2\text{OSO})^2\text{Hg}$ HgO exige 60,24 p. 100 de mercure. C'est donc cette dernière combinaison que j'ai obtenue. Par

les chiffres qui précèdent, on voit que le produit est le même, qu'il soit préparé avec un excès de taurine ou avec un excès d'oxyde de mercure.

Dans le premier cas, toutefois, les résultats diffèrent plus du chiffre théorique que dans le second, quoique les erreurs ne dépassent pas 1 p. 100 alors que la quantité de mercure contenue dans les deux seules combinaisons possibles diffère de plus de 15 p. 100. Il est probable que le précipité obtenu en présence d'un excès de taurine renferme de très-petites quantités du composé $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ \text{CH}^2\text{OSO} \end{smallmatrix}\right)^2\text{Hg}$, difficile à enlever complètement par les lavages. L'insolubilité du corps analysé n'étant pas absolue, il est difficile de s'assurer que le lavage est parfait.

Lorsqu'on traite la taurine en excès par du sublimé corrosif et un peu de potasse, on n'obtient pas de précipité d'oxyde de mercure, ou s'il se forme de l'oxyde de mercure pendant un instant, il se redissout immédiatement. On n'obtient pas non plus le précipité blanc dont je viens de parler. J'avais pensé d'abord que le composé $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{AzH}^2 \\ \text{CH}^2\text{OSO} \end{smallmatrix}\right)^2\text{Hg}$ prenait naissance dans ces circonstances.

J'ai remarqué depuis que la taurine mercurique était très-facilement soluble dans le chlorure de sodium. On comprend donc qu'on n'obtienne pas de précipité en traitant la taurine par du sublimé corrosif et de la potasse; je dois toutefois faire remarquer qu'on n'obtient pas non plus de précipité en remplaçant le sublimé par de l'azotate mercurique.

Lorsqu'on traite la taurine en solution par de l'azotate d'argent et un peu de potasse, on n'obtient pas de précipité d'oxyde d'argent. La liqueur reste parfaitement limpide. A la longue il y a réduction. La taurine forme donc aussi une combinaison avec l'oxyde d'argent. Je ne suis pas encore arrivé à l'isoler.

B. *Tauro-crétine*. — En traitant une dissolution de taurine par de la cyanamide on obtient au bout d'un certain temps un corps nouveau, la taurocrétine. Les conditions qui m'ont le mieux réussi pour la préparation de ce corps sont les suivantes : Dans un tube de verre j'introduis une solution de taurine saturée à l'ébullition et j'y ajoute une solution concentrée de cyanamide.

Il est bon que la cyanamide soit en léger excès. Le tout est additionné de quelques gouttes d'ammoniaque. On ferme alors le tube à la lampe, ou bien on le bouche hermétiquement, on le dispose dans un bain-marie à niveau constant et on le maintient à la température de 100° pendant cinq à six jours. La taurocréatine se dépose par le refroidissement.

La combinaison se fait également à froid, mais beaucoup plus lentement.

Quelquefois, lorsqu'il y a grand excès de cyanamide, la cristallisation n'a pas lieu; on évapore alors au bain-marie à consistance sirupeuse. Même après le refroidissement, le sirop ne se prend pas en cristaux. On traite alors ce résidu par de l'éther, qui dissout la cyanamide en excès et détermine la solidification de la masse. Au moment où cette solidification a lieu, il se dégage une grande quantité de chaleur.

La substance brute ainsi obtenue est soumise à deux ou trois cristallisations successives. Les eaux mères servent à une préparation ultérieure. Elles renferment un peu de cyanamide, quelquefois de la taurine non transformée et de petites quantités d'une substance que je n'ai pas encore étudiée.

Le corps ainsi purifié par cristallisation et desséché à 105° a été soumis à l'analyse :

Trouvé :		Calculé pour la formule :
C.....	21,3	21,55 p. 100
H.....	5,6	5,32 —
S.....	19,7	19,16 —
Az....	24,3	25,15 —
O.....	29,1	28,72 —
	<hr/> 100,0	

La taurocréatine est un corps blanc qui cristallise avec ou sans eau de cristallisation, suivant les conditions dans lesquelles se fait la cristallisation. En abandonnant une dissolution de taurocréatine à l'évaporation spontanée, on obtient des lamelles cristallines enchevêtrées les unes dans les autres et formant ainsi des

groupes de cristaux. Ces masses cristallines sont transparentes tant qu'elles sont dans le liquide d'où elles se sont déposées, mais lorsqu'on veut les dessécher, ces cristaux s'effleurissent et tombent en une poussière impalpable. Ce phénomène a lieu non-seulement dans le vide et dans une atmosphère desséchée, mais même lorsqu'on abandonne les cristaux à l'air. Ils semblent donc renfermer de l'eau de cristallisation comme la créatine. Seulement il est très-difficile de déterminer exactement combien d'eau renferment ces cristaux, car les plus superficiels commencent à s'effleurir alors que les cristaux situés plus profondément dans la masse sont encore imprégnés d'eau d'interposition. En exprimant ces cristaux entre des doubles de papier à filtre, puis les étalant et les abandonnant ainsi jusqu'à ce que l'efflorescence commence, je suis arrivé à déterminer assez exactement combien ils renfermaient d'eau de cristallisation. Aussitôt que l'efflorescence eut commencé, j'en ai pesé une certaine quantité, et après l'avoir soumise à une température de 103-104°, j'ai constaté une perte de poids de 10,6 p. 100. En supposant que la taurocréatine cristallise avec une molécule d'eau, la perte théorique serait 9,72 p. 100.

On sait que la créatine ordinaire cristallise avec une molécule d'eau, qu'elle perd à 100°. Mais ce n'est pas seulement dans ces conditions que la créatine perd son eau de cristallisation. Si elle se conserve à l'air sans perdre de poids, il n'en est plus de même sous le vide de la machine pneumatique. Enfin, même dans une atmosphère desséchée, la créatine finit par s'effleurir à la température ordinaire.

Lorsque la taurocréatine cristallise par le refroidissement d'une solution chaude et saturée, les cristaux sont tout différents. Ils sont durs, opaques, même dans le liquide, ne s'effleurissent plus à l'air et ne perdent plus d'eau, même à 105°. Ils sont donc anhydres.

La taurocréatine est beaucoup moins soluble dans l'eau que la taurine. Il faut 25,6 parties d'eau pour en dissoudre une partie à la température de 21°.

(On sait que la créatine est moins soluble que la sarkosine; que la glycoyamine est moins soluble que le glycoColle.)

Elle est tout à fait insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Mais lorsque l'alcool est aqueux, il dissout de petites quantités de taurocréatine, surtout à l'ébullition. Cette solubilité devient de plus en plus forte, au fur et à mesure qu'on ajoute de l'eau à l'alcool.

Soumise à l'action de la chaleur, la taurocréatine entre en fusion vers 260° , avant la taurine. On peut facilement observer le fait en plaçant sur une lame de platine un cristal de taurocréatine et à côté un cristal de taurine. En chauffant alors avec précaution la lame de platine, on verra la taurocréatine entrer en fusion avant la taurine. De plus, la taurocréatine reste assez longtemps à l'état de fusion sans qu'on remarque de décomposition; la taurine commence à se décomposer en même temps qu'elle entre en fusion.

D'après tout ce qui précède, on voit que les propriétés physiques de la taurocréatine présentent de grandes analogies avec celles de la créatine ordinaire.

Les propriétés chimiques de ces deux corps sont également tout à fait semblables.

La taurocréatine est neutre aux papiers réactifs comme la créatine.

La potasse en solution bouillante la décompose en taurine ammoniacque et acide carbonique. La baryte agit comme la potasse. Il se précipite du carbonate de baryum et il se dégage de l'ammoniacque. La réaction est moins prompte, toutefois, avec la baryte qu'avec la potasse. On sait que dans les mêmes conditions la créatine se décompose en sarkosine, ammoniacque et acide carbonique.

L'hypobromite de potassium décompose la taurocréatine comme il décompose la créatine ordinaire. Il se dégage de l'azote. Toutefois, dans les deux cas, la totalité de l'azote n'est pas dégagée, du moins avec le réactif de Knop et Hüffner. La taurine et le glycolle ne dégagent pas d'azote sous l'influence de l'hypobromite.

Lorsqu'on traite la taurocréatine par de l'azotate d'argent et qu'on ajoute un peu de potasse au mélange, on obtient comme avec la créatine un précipité blanc, soluble dans un excès de potasse. On peut ajouter à une molécule de taurocréatine deux

molécules d'azotate d'argent sans que la potasse détermine dans le mélange de précipité brun. Lorsqu'on dépasse ce rapport, on obtient un précipité brun sous l'influence de la potasse. Il y a toutefois une légère différence dans la manière dont la taurocréatine et la créatine se comportent vis-à-vis de l'oxyde d'argent. Ainsi, tandis que le précipité formé par cette dernière ne devient gélatineux qu'après redissolution par la potasse, celui formé par la taurocréatine l'est tout de suite.

Traitée par du sublimé corrosif et de la potasse en excès, la taurocréatine donne un précipité blanc comme la créatine, mais ce précipité devient gélatineux. Lorsqu'on le jette sur un filtre, on obtient des grumeaux semblables à de la silice précipitée. Je ne suis pas parvenu à le laver de manière à pouvoir l'analyser.

Tels sont les faits que j'ai étudiés jusqu'à présent. Je me réserve de continuer l'étude de ce corps.

Ainsi donc, la taurine se comporte comme un véritable glyco-colle, s'unit comme les glycocolles à la cyanamide pour donner naissance à un corps analogue aux créatines.

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

ET OUVRAGES REÇUS PAR LA SOCIÉTÉ

Depuis le 21 juin 1875 (1).

- AMIENS. — Bulletin de la Société linnéenne du Nord de la France. Bulletins mensuels de mai à décembre 1875.
- ANGERS. — Bulletin de la Société industrielle et agricole d'Angers et du département de Maine-et-Loire. XLVI^e année. (3^e s., XVI.) 1875, 1^{er} trim.
- BERLIN. — Monatsberichte der Königl. preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Mars à octobre 1875.
- COPENHAGUE. — Bulletin de l'Académie royale danoise des sciences. (Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandling.) Mars à septembre 1874.
- DANTZIG. — Schriften der naturforschenden Gesellschaft in Dantzig, 1874.
- GÜRLITZ. — Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Görlitz. Bd. XV.
- LIÈGE. — Bulletin de la Société géologique de Belgique. T. I. Liège, 1874.
- MONTBÉLIARD. — Mémoires de la Société d'émulation de Montbéliard. 2^e série, VII^e vol. 1873-1874.
- MUNICH. — Monographie der Sapindaceen-Gattung von L. Radlkofer. (Mémoire couronné, prix quinquennal de Candolle.) In-4^o, 392 pages. Munich, 1875.
- NANCY. — Annales de la Société des sciences, agriculture et arts de Nancy. Vol. LIV.
— Revue médicale de l'Est. Numéros du 1^{er} juillet au 31 décembre 1875.
— Une année de la clinique chirurgicale du professeur Simonin, de Nancy. (1873-1874.)
— Rapport sur le service départemental de l'assistance médicale et de la vaccine dans le département de Meurthe-et-Moselle en 1874, par le Dr Simonin. Nancy, 1875.
- PARIS. — Bulletin hebdomadaire de l'Association scientifique de France. Numéros parus du 10 juin au 20 décembre 1875.
— Mouvement médical. Numéros parus du 12 juin au 18 décembre 1875.
- TOULOUSE. — Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse. 9^e année, 1874-1875. 3^e fasc.
- TOURS. — Annales de la Société d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres du département d'Indre-et-Loire. Juillet-décembre 1875.
- VIENNE. — Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. LXX. April, Mai, Juni, Juli 1874.
- WASHINGTON. — G. K. Warren. An essay concerning important physical Textures exhibited in the valley of the Minnesota river, and upon their signification. In-8^o avec pl. Washington, 1874.

(1) A partir du 21 juin 1875, les publications périodiques et ouvrages reçus par la Société ne seront plus mentionnés dans les procès-verbaux des séances.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Liste des membres titulaires	I
Liste des membres associés	III

I. — PROCÈS-VERBAUX.

<i>Cyanamide</i> . Histoire des produits d'addition de la cyanamide, par M. R. Engel	8
<i>Dentalides</i> . Sur la famille des dentalides, par M. Delbos	6
<i>Eaux</i> . Analyse des eaux de puits de Nancy (examen microscopique), par M. L. Engel	18
<i>Fontainebleau</i> . Du sol des environs de Fontainebleau ; ses relations avec la végétation, par M. Fliche	15
<i>Glycocolle</i> . Caractères du glycocolle, par M. Rod. Engel	18
<i>Lumière</i> . Calcul de la quantité de lumière transmise par les piles de lames colorées sous l'incidence normale, par M. Monoyer	18
<i>Lunettes</i> . Extension, à toutes les anomalies de la réfraction et de l'accommodation, d'une formule rationnelle pour calculer le numéro des lunettes correctrices. Nouvelle classification des anomalies de l'accommodation, par M. Monoyer	19
<i>Nitrobenzine</i> . Nouveau mode de réduction de la nitrobenzine, par M. Jaquemin	10
<i>Peaucellier</i> . Appareils de Peaucellier pour la transformation réciproque des mouvements rectilignes et circulaires, par M. Bach	20
<i>Phosphore</i> . Sur la cristallisation du phosphore, par MM. Blondlot et Rod. Engel	1
<i>Presbytie</i> . Nouvelle formule destinée à calculer la force réfringente ou le numéro des lunettes qui conviennent le mieux dans la presbytie, par M. Monoyer	2
<i>Salivation</i> due au suc du <i>Calladium odoratum</i> , par M. Ritter	17
<i>Temporal</i> . Rôle du temporal dans la constitution du crâne des vertébrés, par M. Friant	12
<i>A. Trichomanes</i> . Observations sur certaines frondes d' <i>Asplenium trichomanes</i> , par M. Fliche	13
<i>Urée</i> . Élimination de l'urée par la salive, par M. Ritter	17
<i>Veronica</i> . Sur un hybride des espèces <i>Veronica chamædryx</i> et <i>montana</i> , par M. Godron	15

II. — MÉMOIRES.

Note sur la solanorubine ou nouvelle matière colorante rouge de la tomate, par M. Millardet	21
Du sol des environs de Fontainebleau et de ses relations avec la végétation, par M. P. Fliche	33
Note sur une végétation biennale des frondes, observée chez l' <i>Asplenium tri-</i> <i>chomanes</i> , L., par M. P. Fliche	47
Observations sur la disposition des organes de la fécondation dans les espèces du genre <i>Primula</i> . Nouvelle forme hybride de ces espèces pour notre flore locale, par M. le D ^r Humbert	51
Contribution à l'étude des glycocoles et leurs dérivés, par M. R. Engel . . .	55
Liste des publications périodiques et ouvrages reçus par la Société depuis le 21 juin 1875.	97