

1° La magnésie native non-seulement n'est pas contraire à la germination, à la végétation et à la fructification des plantes, mais elle paraît, au contraire, favorable à ces fonctions ;

2° La magnésie, étant soluble dans un excès d'acide carbonique, exerce dans la végétation une action analogue à celle de la chaux, et lorsqu'un terrain contient de la magnésie non suffisamment carbonatée, on remédie à ce défaut par une addition d'engrais qui, par sa décomposition, fournit l'acide carbonique nécessaire ; l'amélioration sera surtout plus efficace, si on remue bien le terrain, parce qu'alors l'air pourra mieux faire sentir son action.

3° Lorsque dans les terres arables, il se trouve de

la chaux et de la magnésie, la première est absorbée de préférence par les plantes, parce qu'elle a une plus grande affinité pour l'acide carbonique ;

4° Dans les terrains magnésiens stériles, ce n'est pas à la magnésie qu'il faut attribuer la stérilité, mais bien à l'état de cohésion de leurs parties, au manque d'engrais, d'argile ou des autres composants, à la grande quantité d'oxyde de fer, etc. ;

5° Les terrains magnésiens stériles peuvent être fertilisés au moyen de substances calcaires, comme des plâtras, de la craie, des résidus de cendre, de la marne, etc., pourvu que les autres conditions soient remplies.

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

OCTOBRE 1838.

De l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur le chlorure d'aldéhyde ; par M. V. REGNAULT, ingénieur des mines.

Dans un précédent mémoire sur l'action que le chlore, le brome et l'iode exercent sur l'hydrogène bicarboné, j'avais annoncé qu'en exposant au soleil dans une ampoule fermée un mélange de brome et de bromure d'aldéhyde, celui-ci se changeait en un liquide présentant beaucoup de ressemblance par ses caractères physiques avec l'hydrobromate de bromure d'aldéhyde. Une analyse faite sur une petite quantité de matière, et que je ne pouvais pas considérer comme pure, me donna des nombres s'éloignant beaucoup de la composition de cette dernière substance. Je me proposais de revenir sur cet objet et d'étudier avec soin l'action que le chlore exerce sur cette classe de composés et sur la liqueur des Hollandais. Depuis cette époque, M. Auguste Laurent fit remarquer, dans une note insérée dans les Annales de Physique et de chimie, que l'analyse que j'avais donnée du produit résultant de l'action du brome sur le bromure d'aldéhyde, s'accordait avec la composition d'une substance qui correspondrait, dans la série de l'hydrogène bicarboné, à un des produits qu'il avait obtenus avec la naphthaline. Comme je ne pouvais avoir aucune confiance dans les résultats de mon analyse, la remarque de M. Laurent ne décida pas pour moi la question, d'autant plus que la série des produits chlorurés de la naphthaline ne me paraissait pas suffisamment établie par les analyses qui en ont été données. Je résolus donc de reprendre mon travail et d'étudier l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné et sur les divers produits dérivés, sans me laisser préoccuper par aucune idée théorique. Ce mémoire renferme les résultats auxquels je suis parvenu.

Action du chlore sur le chlorure d'aldéhyde.

Quand on fait arriver ensemble dans un flacon sec du chlore et du gaz chlorure d'aldéhyde, il n'y a pas d'action sensible à la lumière diffuse. Sous l'influence directe des rayons solaires, il s'établit une réaction ; mais comme il est difficile de régler à volonté les proportions des gaz-mélangés, les produits

sont variables et toujours fort peu abondants. On réussit, au contraire, très-bien en employant à la place de chlore gazeux du perchlore d'antimoine.

Le chlorure d'aldéhyde était préparé au moyen d'un mélange de liqueur des Hollandais et d'une dissolution alcoolique de potasse que l'on chauffait légèrement au bain-marie. Le gaz traversait un petit appareil à boules renfermant de l'eau pour condenser les vapeurs alcooliques, puis un tube de chlorure de calcium. Ainsi purifié, il se rendait dans un appareil à boules renfermant du perchlore d'antimoine. L'absorption du gaz est complète et l'on est obligé au commencement de l'opération de refroidir l'appareil. A la fin on laisse, au contraire, la température s'élever, sans quoi le chlorure d'antimoine deviendrait trop visqueux et finirait même par se prendre en masse. Quand le perchlore d'antimoine est à peu près saturé, il a plus que doublé de volume, et il est devenu d'un brun foncé. Soumis à la distillation, il donne une liqueur éthérée présentant une odeur semblable à celle de la liqueur des Hollandais. Cette liqueur a été lavée avec de l'eau mêlée d'un peu d'acide hydrochlorique pour enlever une petite quantité d'antimoine qui avait passé à la distillation, puis rectifiée deux fois de suite sur de la chaux vive. La liqueur a commencé à bouillir vers 90° ; mais ce point d'ébullition a monté rapidement jusqu'à 113°, où il est resté sensiblement stationnaire. Les premières parties ont été rejetées parce qu'elles renfermaient de la liqueur des Hollandais, qui, dans la préparation du chlorure d'aldéhyde, avait échappé à l'action de la potasse.

La nouvelle liqueur est complètement semblable pour son aspect et son odeur à la liqueur des Hollandais, mais elle est moins volatile, puisqu'elle bout à 113°. Sa densité est aussi plus grande ; elle a été trouvée égale à 1,422 à la température de 17°. Voici les résultats qu'elle m'a donnés à l'analyse :

- I. 0,978 ont donné 0,201 d'eau et 0,648 d'acide carbonique.
II. 0,982 ont donné 0,205 d'eau et 0,640 d'acide carbonique.
0,760 ont donné 2,442 chlorure d'argent.

On déduit de là : 1 N.

	I.	II.
Hydrogène . . .	2,29	2,32
Carbone . . .	18,32	18,02
Chlore . . .	79,28	79,28
	99,89	99,62

qui correspondent à la formule suivante :

6 at. hydrogène . . .	37,44	2,24
4 carbone . . .	305,75	18,29
6 chlore . . .	1327,95	79,47
	1671,14	100,00

Voici les résultats que j'ai obtenus dans deux expériences pour la densité de sa vapeur :

Excès du poids de la vapeur sur le poids d'un pareil volume d'air . . .		
Température de l'air	16°,5	18°
Baromètre	0 ^m ,758	0 ^m ,758
Volume du ballon	290 ^{cc}	324 ^{cc}
Air restant	0	0
Température de la vapeur	168°	175°
D'où poids du litre de vapeur	6gr,134	6gr,069
Densité (1)	4,722	4,672

Par le calcul on trouve :

6 vol. hydrogène . . .	0,41280
4 carbone . . .	3,37116
6 chlore . . .	14,64198
	18,42594
Densité calculée = $\frac{18,42594}{4}$ =	4,607

Action de la potasse caustique dissoute dans l'alcool sur la liqueur C⁴ H⁶ Cl⁶.

Le liquide C⁴ H⁶ Cl⁶ versé dans une dissolution alcoolique de potasse, produit aussitôt un abondant précipité de chlorure de potassium avec dégagement de chaleur. Le mélange a été distillé au bain-marie, et l'on a recueilli les vapeurs dans un récipient refroidi avec de la glace. Tout s'est condensé. On a lavé plusieurs fois avec de l'eau très-froide pour enlever l'alcool, et il est resté un liquide très-volatil qui a été distillé sur du chlorure de calcium pour lui enlever complètement l'humidité. Quant au résidu de la distillation de la liqueur C⁴ H⁶ Cl⁶ avec la dissolution alcoolique de potasse, il a été examiné avec soin, et l'on a reconnu qu'il se composait uniquement de chlorure de potassium et de potasse caustique en excès.

Le nouveau liquide ainsi produit est très-volatil; il bout entre 33 et 40°; son odeur est alliée, tout à fait analogue à celle du chlorure d'aldéhyde. Sa densité a été trouvée égale à 1,250 à 13°. Son analyse a donné les résultats suivants :

(1) On a admis le nouveau coefficient de dilatation des gaz = 0,00365 donné par M. Rudberg.

I. 0,669 ont donné 0,144 d'eau et 0,601 d'acide carbonique.

II. 0,820 ont donné 0,162 d'eau et 0,758 d'acide carbonique.

0,450 ont donné 1,271 de chlorure d'argent.
On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène . . .	2,38	2,19
Carbone . . .	24,84	24,89
Chlore . . .	72,92	72,92
	100,14	100,00

qui correspond à la composition théorique suivante :

4 at. hydrogène . . .	24,96	2,05
4 carbone . . .	305,75	25,14
4 chlore . . .	885,30	72,81
	1216,01	100,00

J'ai obtenu les résultats suivants pour la densité de la vapeur de cette substance déterminée par le procédé de M. Gay-Lussac :

Poids du liquide	0,709
Volumé de la vapeur	231 ^{cc}
Température	89°
Hauteur du mercure soulevé	0 ^m ,040
Baromètre	0 ^m ,757

On déduit de là :

Poids du litre de vapeur	4gr,313
Densité de la vapeur	3,321

Par le calcul on a :

4 vol. hydrogène . . .	0,27520
4 carbone . . .	3,37116
4 chlore . . .	0,76132
	4,40768
Densité calculée = $\frac{4,40768}{4}$ =	3,352

qui s'approche beaucoup de celle donnée par l'expérience.

La potasse caustique dissoute dans l'alcool exerce donc sur le liquide C⁴ H⁶ Cl⁶ une action analogue à celle qu'elle exerce sur la liqueur des Hollandais, et le décompose en acide hydrochlorique et en une nouvelle substance chlorurée C⁴ H⁴ Cl⁴. La formule rationnelle de ce liquide est donc C⁴ H⁴ Cl⁴ + H² Cl².

Le liquide C⁴ H⁴ Cl⁴ est très-peu stable; abandonné à lui-même dans un tube fermé à la lampe, il devient bientôt trouble et laisse déposer une matière blanche non cristalline, qui est une simple modification isomérique.

En effet, 0,254 de cette matière ont donné 0,055 d'eau et 0,252 d'acide carbonique; d'où :

Hydrogène . . .	2,32
Carbone . . .	25,06

Je n'ai pas eu assez de cette substance solide pour l'examiner plus en détail.

Action du chlore en excès sur le liquide C⁴ H⁴ Cl⁴ + H² Cl².

Une portion de la liqueur C⁴ H⁴ Cl⁴ + H² Cl² a été mise dans un grand flacon rempli de chlore gazeux sec et abandonnée à la lumière diffuse. Au bout de vingt-quatre heures, toute la matière liquide avait disparu et se trouvait remplacée par une matière cristalline qui recouvrait les parois du flacon. Cette matière présentait une ressemblance complète avec le chlorure de carbone solide de Faraday. Pour qu'il ne restât aucun doute sur l'identité de ces deux substances, j'ai fait une détermination du chlore sur la matière d'abord bien lavée à l'eau, puis cristallisée dans l'alcool.

0,452 ont donné 1,654 de chlorure d'argent: d'où chlore 89,20.

Le chlorure de carbone solide renferme, chlore 89,68.

Ainsi, la substance C⁴ H⁴ Cl⁴ + H² Cl², de même que la liqueur des Hollandais, se transforme dans un excès de chlore en chlorure de carbone C⁴ Cl², en donnant lieu à un abondant dégagement d'acide hydrochlorique.

Action du chlore en excès sur le liquide C⁴ H⁴ Cl⁴.

Une petite quantité de ce liquide a été mise dans un grand flacon rempli de chlore gazeux. Au bout de douze heures, les parois du flacon se sont recouvertes de cristaux de chlorure de carbone. Le flacon ayant ensuite été exposé au soleil, le liquide a entièrement disparu et a été remplacé par le chlorure solide. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut verser le liquide dans le flacon de chlore, dans un endroit obscur et un peu frais; sans cette précaution, la vapeur du corps C⁴ H⁴ Cl⁴ prend feu dans le chlore et les produits sont charbonnés.

Il est indispensable aussi d'opérer avec une substance fraîchement préparée; sans quoi celle-ci aurait déjà subi un commencement d'altération.

La production du chlorure de carbone C⁴ Cl² par l'action du chlore en excès sur la liqueur C⁴ H⁴ Cl⁴ est intéressante; elle nous fait voir comment il convient de considérer la composition de ce corps. En effet, C⁴ H⁴ Cl⁴ perd H⁴, qui sont remplacés par Cl⁴. Le chlorure C⁴ Cl² se combine ensuite à quatre atomes de chlore et forme le produit C⁴ Cl² Cl⁴. Cette réaction nous montre aussi que la transformation de la liqueur des Hollandais en chlorure de carbone ne se fait pas par substitution simple du chlore à la place de l'hydrogène; qu'une partie seulement de l'hydrogène, celle qui fait partie du chlorure d'aldéhyde, est remplacée par du chlore, et que le produit formé C⁴ Cl² se combine ensuite avec quatre atomes de chlore pour former le chlorure C⁴ Cl² Cl⁴.

Action du chlore sur la liqueur des Hollandais.

400 grammes de liqueur des Hollandais ont été mis dans une éprouvette à pied, recouverts d'une couche d'eau, puis soumis à un courant de chlore. Dans un endroit obscur, la liqueur dissout une grande quantité de chlore sans réaction apparente; elle se colore fortement en jaune; si ensuite on la transporte dans un endroit plus éclairé, il ne tarde pas à s'établir une réaction extrêmement vive, et il y a élévation de température et dégagement d'une quantité considérable d'acide hydrochlorique qui vient se dissoudre dans l'eau surnageante, et au bout de peu de temps, la liqueur se trouve complètement décolorée. La réaction est encore plus tumultueuse quand on porte l'éprouvette au soleil.

On a fait passer le courant de chlore pendant deux jours. Au bout de ce temps, l'eau surnageante a été décantée et le liquide distillé dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. La distillation a commencé vers 100°; mais la température a monté rapidement jusqu'à 115°. On a mis à part la liqueur qui avait distillé entre ces deux températures et qui renfermait beaucoup de liqueur des Hollandais non altérée. Les trois quarts du liquide ont ensuite distillé entre 115 et 117°. C'est à la fin seulement de la distillation, quand il ne restait plus que très-peu de liquide dans la cornue, que la température a monté jusqu'à 122°. Ces dernières parties ont été également séparées.

La partie intermédiaire qui avait passé entre 115 et 117°, et qui formait au moins les trois quarts de la quantité totale, a été rectifiée de nouveau, et le produit de la distillation fractionné en trois portions; le premier et le dernier quart ont été séparés; le produit intermédiaire considéré comme la substance pure. Ce composé présente une analogie parfaite avec le liquide C⁴ H⁴ Cl⁴ + H² Cl²; il bout comme lui à 115°. L'analyse met d'ailleurs l'identité hors de doute :

0,980 ont donné 0,203 d'eau et 0,644 d'acide carbonique. D'où :

Hydrogène . . .	2,32
Carbone . . .	18,27

Quoique la constance du point d'ébullition de ce liquide ne permette pas de le regarder autrement que comme un composé bien défini, j'ai cherché à prévenir toute objection en prenant la densité de sa vapeur: 1° par la méthode de M. Gay-Lussac, dans laquelle la densité de la vapeur correspond bien au liquide introduit; 2° par la méthode de M. Dumas, en introduisant dans le ballon jusqu'à 20 grammes de liquide. Dans le cas où le liquide n'est pas homogène, la partie la moins volatile doit se concentrer dans le ballon et donner une densité différente de celle trouvée par la première méthode.

Voici les résultats de ces deux expériences :

I. Poids du liquide	0,462
Baromètre	0 ^m ,766
Mercure soulevé	0 ^m ,029
Volume de la vapeur	132 cent. cubes.

Température.	165°
Poids du litre.	5,782
Densité de la vapeur.	4,452

II. Excès du poids de la vapeur sur le poids d'un pareil volume d'air. 0,804

Température de l'air.	21°
Baromètre.	0m,766
Capacité du ballon.	300 cc
Température de la vapeur.	168°
Poids du litre de vapeur.	6,203
Densité de la vapeur.	4,775

La densité calculée est 4,60.

Ainsi, le premier produit de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais est précisément la substance $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$ que l'on obtient par l'action du perchlore d'antimoine sur le chlorure d'aldéhyde. L'acide hydrochlorique de l'hydrochlorate de chlorure d'aldéhyde est d'abord éliminé, et le chlore agit sur le chlorure d'aldéhyde en lui enlevant deux atomes d'hydrogène à l'état d'acide hydrochlorique et les remplaçant par deux atomes de chlore. L'acide hydrochlorique formé n'est pas éliminé, mais il reste dans la combinaison, et on peut l'enlever par la potasse dissoute dans l'alcool.

Action du chlore sur le liquide $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$.

Les différentes portions de liquide provenant de l'expérience précédente ont été réunies, puis soumises de nouveau à l'action du chlore pendant une journée entière. On a ensuite distillé la liqueur dans une cornue munie d'un thermomètre. On a recueilli à part la première moitié du liquide qui a distillé entre 112° et 135°, et on l'a soumise de nouveau à l'action du chlore. On l'a ensuite réunie à la seconde moitié de la première opération et distillée de nouveau. La liqueur a commencé à bouillir à 120°, mais la température s'est élevée rapidement à 135°, et elle est restée à peu près constante pendant le reste de la distillation; vers la fin seulement, la température est montée jusqu'à 140°.

Le premier et le dernier quart ont été séparés et le produit intermédiaire considéré comme la substance pure.

Cette substance a une odeur analogue à celle de la liqueur des Hollandais, seulement plus aromatique. Sa densité est de 1,376 à la température de 19°. Elle bout vers 135°.

L'analyse a donné :

I. 1,059 ont donné 0,118 d'eau et 0,335 d'acide carbonique.

II. 1,109 ont donné 0,122 d'eau et 0,378 d'acide carbonique.

0,608 ont donné 2,078 de chlorure d'argent.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.	1,24	1,22
Carbone	14,44	14,41
Chlore	84,32	84,32
	100,00	99,95

Ces nombres correspondent à la formule :

4 at. hydrogène.	24,96	1,18
4 carbone	305,76	14,55
8 chlore	1770,60	84,27
	2101,32	100,00

C'est évidemment la substance qui a déjà été obtenue par M. Laurent, et qu'il a décrite dans son mémoire intitulé : *Essai sur l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais (Annales de chimie)*.

J'ai pris la densité de la vapeur de cette substance par les deux méthodes usitées. Voici les données de ces deux déterminations :

I. Poids du liquide. 0,561

Volume de la vapeur.	133 c. c.
Température.	170°
Baromètre	0m,752
Mercure soulevé.	0m,055
Poids du litre	7gr,454
Densité de la vapeur	5,738

II. Excès du poids de la vapeur. 0,960

Température de l'air.	19°
Baromètre	0,750
Capacité du ballon.	296,3
Air restant avec la vapeur	0
Température de la vapeur	187°
D'où poids du litre.	7,529
Densité.	5,796

D'après le calcul on a :

4 vol. hydrogène.	0,27520
4 carbone	3,37116
8 chlore	19,52264
	23,16900
Densité = $\frac{23,16900}{4}$ =	5,792

Le chlore agissant sur le liquide $C^4 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$ a donc encore enlevé deux atomes d'hydrogène qu'il a remplacés par deux atomes de chlore. L'analogie porte à regarder le nouveau composé produit comme $C^4 H^4 Cl^6 + H^2 Cl^2$; mais pour que l'on puisse adopter cette formule, il faut que la potasse enlève $H^2 Cl^2$ et mette à nu le chlorure $C^4 H^2 Cl^6$.

Action de la potasse dissoute dans l'alcool sur le liquide $C^4 H^4 Cl^6$.

La dissolution alcoolique de potasse décompose le liquide $C^4 H^4 Cl^6$ avec une grande élévation de température, et donne lieu à un abondant dépôt de chlorure de potassium. En soumettant ensuite le mélange à la distillation et étendant d'eau le produit distillé, on obtient un liquide plus dense que l'eau, que l'on purifie par plusieurs lavages et une distillation sur la chaux vive. Ce liquide est très-peu stable. Quand on le distille, il dégage de l'acide hydrochlorique; il se décompose même lentement, quand on l'abandonne

à lui-même dans un flacon fermé. Le bouchon ne tarde pas à être lancé en l'air par le gaz acide hydrochlorique qui se produit en abondance. Je n'ai jamais trouvé une composition constante à ce produit dans plusieurs préparations que j'en ai faites, et la grande difficulté que l'on rencontre dans la préparation de ces matières m'a empêché d'éclaircir cette réaction. Ainsi, bien que l'analogie nous porte à considérer ce composé $C^4 H^4 Cl^8$ comme exprimé par $C^4 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$, les expériences que j'ai faites ne peuvent pas être considérées comme mettant ce point hors de doute.

Action du chlore sur le liquide $C^4 H^4 Cl^8$.

Ce composé, par l'action prolongée du chlore, se change en perchlore de carbone; mais pour hâter l'action, il est convenable de faire l'opération au soleil. J'ai cherché si la substance $C^4 H^4 Cl^8$, avant de se transformer en chlorure de carbone $C^4 Cl^{12}$, ne passait pas par un état intermédiaire. Mais il m'a été impossible d'isoler un de ces produits.

Quoiqu'il ne puisse guère rester d'incertitude sur la composition du perchlore de carbone de Faraday, après les recherches de ce célèbre chimiste, j'ai cru néanmoins qu'il était convenable d'en faire une analyse et de déterminer la densité de sa vapeur, qui n'avait pas encore été prise jusqu'ici.

La formule du perchlore de carbone est la suivante :

4 at. carbone.	305,72	10,32
12 chlore.	2655,88	89,68
	2961,60	100,00

1,439 ont donné 0,002 d'eau et 0,528 d'acide carbonique. Ce qui donne carbone 10,13.

La densité de sa vapeur, en admettant que l'atome corresponde à quatre volumes, est d'après le calcul :

4 vol. carbone.	3,37116
12 chlore.	29,28396
	32,65512
Densité = $\frac{32,65512}{4}$ =	8,164

La densité déterminée par l'expérience diffère très-peu de ce nombre d'après les résultats suivants :

Excès du poids de la vapeur sur le poids d'un pareil volume d'air. 1,073

Température.	17°
Baromètre	0m,753
Température de la vapeur	307°
Volume du ballon.	292 c. c.
Air restant avec la vapeur	3cc,3

On déduit de là :

Poids du litre de vapeur.	10gr,596
Densité.	8,157

En résumant ce qui précède, on voit que le chlore en agissant sur l'hydrogène bicarboné et sur les di-

vers produits qui en résultent, enlève toujours deux atomes d'hydrogène qu'il remplace par deux atomes de chlore. L'hydrogène enlevé forme de l'acide hydrochlorique qui reste dans la combinaison, mais que l'on distingue aisément par la facilité avec laquelle il est enlevé par la dissolution alcoolique de potasse. On obtient ainsi les deux séries de composés :

$C^4 H^8$ qui, par la potasse, donnent $C^4 H^8$	
$C^4 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$ " $C^4 H^6 Cl^2$	
$C^4 H^4 Cl^2 + H^2 Cl^2$ " $C^4 H^4 Cl^4$	
$C^4 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$ " $C^4 H^4 Cl^6 (?)$	
$C^4 Cl^{12}$	

dont tous les termes représentent quatre volumes de vapeur; de sorte que le groupement moléculaire de l'hydrogène bicarboné reste conservé dans tous ces produits dérivés. Les hydrochlorates sont composés de 1 vol. chlorure et de 1 volume d'acide hydrochlorique condensés en un seul.

Les substances de ces deux séries se transforment toutes dans un excès de chlore, en chlorure de carbone solide $C^4 Cl^{12}$, qui, à cause de cela, doit être représenté par $C^4 Cl^8 Cl^4$; $C^4 Cl^8$ provenant de la substitution du chlore à la place de l'hydrogène dans l'hydrogène bicarboné $C^4 H^8$, et Cl^4 provenant de la combinaison directe du chlore avec le composé $C^4 Cl^8$.

Cette série de composés est analogue à celle que M. Laurent a obtenue avec la naphthaline.

Je reviendrai ici sur ce qui se passe dans la réaction que le chlore exerce sur l'hydrogène bicarboné. On sait que dans cette réaction il se dégage toujours beaucoup d'acide hydrochlorique. Ce dégagement d'acide, dont on ne pouvait assigner la cause, avait porté plusieurs chimistes à douter de la composition admise pour la liqueur des Hollandais. M. Laurent a cherché à l'expliquer en disant qu'en même temps qu'il se forme de la liqueur des Hollandais il se produit, par l'action subséquente du chlore sur cette dernière substance, un produit plus chloruré avec dégagement d'acide hydrochlorique. C'est, en effet, ce qui a lieu quand le chlore est en excès. Mais quand c'est, au contraire, l'hydrogène bicarboné qui domine, on n'obtient absolument que de la liqueur des Hollandais, comme je m'en suis assuré avec le plus grand soin; et néanmoins l'on observe constamment un dégagement très-notable d'acide hydrochlorique. La production de cet acide s'explique facilement; elle tient à ce que, dans la préparation du gaz oléfiant au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, il se forme toujours, outre les acides sulfureux et carbonique qui sont absorbés par la dissolution de potasse, une certaine quantité d'oxyde de carbone, lequel avec le chlore forme le gaz chlorocarbonique. Lorsque les gaz ne sont que peu humides, on s'aperçoit de la présence du gaz phosgène par l'odeur suffocante qui le caractérise. Quand les gaz sont, au contraire, très-humides, et que les parois des flacons sont mouillées, ce gaz se change en acide carbonique et en acide hydrochlorique.

Lorsque le dégagement des gaz est très-rapide, il y a une autre cause de production d'acide hydrochlorique, et qui tient à ce que l'acide sulfureux n'est plus complètement absorbé par la dissolution de potasse. Cet acide en présence du chlore et de l'eau, produit, comme l'on sait, de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique.

Quand on prolonge pendant longtemps l'opération, et que la dissolution de potasse saturée d'acide ne peut plus retenir l'acide sulfureux; enfin, quand le ballon dans lequel se produit la combinaison ne renferme pas d'eau, on voit que la production de liqueur, bien loin de diminuer par la moindre proportion de gaz oléfiant qui arrive, va, au contraire, en augmentant; mais le produit a alors une odeur excessivement vive et sulfureuse. Traité par l'eau, il s'échauffe beaucoup, et si la quantité d'eau ajoutée n'est pas considérable, la température va jusqu'à l'ébullition de la liqueur des Hollandais; et pour ne pas perdre la plus grande partie de celle-ci, on est obligé de la couvrir d'une grande quantité d'eau froide. C'est que, dans cette circonstance, il s'est produit en même temps que la liqueur des Hollandais une combinaison très-remarquable du chlore avec l'acide sulfureux, qui se détruit au contact de l'eau en produisant beaucoup de chaleur. Je reviendrai dans un autre mémoire sur ce composé, et j'indiquerai la manière dont il faut régler l'opération pour en obtenir la plus grande quantité possible.

Quant à la substance que M. Félix d'Arcet a annoncée se produire en quantité fort notable avec la liqueur des Hollandais, et qu'il a désignée sous le nom de *chloréthéral*, cette substance est tout à fait étrangère à la réaction du chlore sur le gaz oléfiant; elle provient de l'action du chlore sur la vapeur d'éther, dont le gaz oléfiant arrive fortement chargé quand on n'a pas soin de lui faire traverser de l'acide sulfurique concentré.

Recherches sur une série nouvelle de sels de platine; par M. JAMES GROS, de Wesserling.

En traitant le sel vert de platine, découvert par Magnus et nommé par lui *Chlorure de platine et d'ammoniaque*, par l'acide nitrique, j'ai découvert un corps particulier qui a la propriété de former avec tous les acides des combinaisons cristallines. L'étude et la préparation de ces sels nouveaux ont été le sujet des recherches dont je me suis occupé sous les yeux et la direction de M. Liebig.

Pour la préparation du sel vert de Magnus, il faut avant tout se procurer une dissolution pure de protochlorure de platine. Cette dissolution peut s'obtenir d'après deux méthodes différentes. L'une de ces méthodes, adoptée par Magnus, consiste à évaporer jusqu'à siccité la dissolution de platine dans l'eau régale, d'élever la température du résidu brun qui se forme jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le produit que l'on obtient alors est transformé en une poudre verdâtre, et dans cet état le bichlorure s'est transformé en protochlorure en perdant la

moitié de son chlore. Ce protochlorure se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution est d'un rouge foncé.

La seconde méthode, indiquée par M. Liebig, consiste à traiter la même dissolution de platine dans l'eau régale par l'acide sulfureux liquide. En chauffant peu à peu, la liqueur, de jaune qu'elle était, prend une couleur rougeâtre; l'acide sulfureux disparaît complètement, et à cette époque il y a dans la liqueur du protochlorure de platine, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

Pour s'assurer que toute la liqueur a été transformée en protochlorure, on traite par quelques gouttes de chlorhydrate d'ammoniaque; s'il y a formation de chlorhydrate de platine et d'ammoniaque, par conséquent précipitation en jaune, on y ajoute encore de l'acide sulfureux: dans le cas contraire, il n'y a plus trace de bichlorure de platine, et la liqueur est convenable. Ajoute-t-on, au contraire, un excès d'acide sulfureux, la liqueur devient incolore, et à cet état, il est impossible d'obtenir le sel de Magnus.

Le chlorure de platine, préparé de l'une ou l'autre de ces manières, est porté à l'ébullition, puis traité par l'ammoniaque en excès. La liqueur se trouble aussitôt, et, par le repos, dépose au fond du vase des aiguilles cristallines d'un vert foncé.

Le sel de Magnus est tout à fait insoluble dans l'eau, et s'obtient parfaitement pur par un simple lavage. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, et cette propriété donne la facilité d'éliminer le fer qui quelquefois se trouve dans les dissolutions de platine, et se trouve alors précipité par l'ammoniaque en même temps que le sel vert. Dans ce cas, il suffit de traiter le sel par l'acide chlorhydrique et de laver ensuite: le fer seul se dissout. Magnus a analysé ce sel, et l'a trouvé composé d'un atome de protochlorure et d'un équivalent d'ammoniaque. L'analyse que j'ai faite de ce corps confirme tout à fait cette composition.

Le platine est d'un dosage difficile par la méthode de simple calcination. Grillé dans un creuset de porcelaine, la partie supérieure du creuset et son couvercle se tapissent d'une couche grise de platine métallique, preuve que ce métal est volatil en présence de vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai donc préféré mélanger ma substance, préalablement privée de toute humidité, avec du carbonate de soude réduit en poudre fine, couvrir le mélange d'une couche de carbonate de soude pur, et décomposer le tout par la calcination.

Après avoir traité le résidu par l'eau et filtré la liqueur, il ne reste sur le filtre que le platine métallique dont on détermine le poids après l'incinération du filtre.

0gr,766 de substance ont donné 0,5005 de platine.
0gr,445 " " 0,291 "

Le premier dosage donne en cent, 65,55 de platine.
Le second " " 65,59 "

Le chlore a été dosé au moyen du carbonate de soude qui avait servi à la décomposition du sel pour le dosage du platine.

Dans cette opération, il faut principalement tenir à ce que, après la calcination, la masse ait une couleur grise bien régulière. Il arrive que, lorsque l'on y remarque des taches brunes ou grises foncées, le précipité de chlorure d'argent, que l'on obtient en saturant la liqueur par l'acide nitrique, puis traitant par le nitrate d'argent, contient quelques parties de platine, qui colorent le précipité en brun et lui donnent un aspect pulvérulent tout différent de celui qu'il possède d'ordinaire.

Le chlorure d'argent obtenu a été lavé par la méthode ordinaire, séché au bain-marie et fondu.

0gr,766 de substance ont donné 0,715 de chlorure d'argent.

En cent parties, 25,06 pour cent de chlore.

Dans un second dosage, 0gr,445 de substance ont donné une quantité de chlorure d'argent correspondant à 25,05 pour cent de chlore.

Pour le dosage de l'hydrogène, j'ai employé la méthode admise généralement dans les analyses organiques, méthode qui consiste à mélanger la substance avec l'oxyde de cuivre, et par calcination, recueillir l'eau qui se forme dans le tube garni de chlorure de calcium.

Mais lorsque l'on calcine le sel vert, qui contient 25 0/0 de chlore, avec de l'oxyde de cuivre, il arrive qu'une certaine quantité du chlorure de cuivre qui s'est formé, se volatilise et se dépose dans le tube de chlorure de calcium; le poids en est donc augmenté et le résultat inexact.

J'ai remplacé l'oxyde de cuivre par le chromate de plomb. Les résultats n'ont pas répondu à mon attente. La décomposition était incomplète, il se dégageait pendant l'opération, tantôt de l'acide chlorhydrique, tantôt de l'ammoniaque: j'ai donc pris le parti de mélanger ma substance avec de l'oxyde jaune de plomb, d'introduire le mélange dans le tube, de remplir ensuite le reste du tube avec de l'oxyde de cuivre.

La décomposition s'effectue régulièrement. Par la calcination, il y a formation de chlorure de plomb non volatil, et l'ammoniaque non décomposée passant à l'état gazeux sur l'oxyde de cuivre incandescent, se trouve complètement décomposée. Le tube de chlorure de calcium, pesé avant l'opération, est pesé immédiatement après, et l'augmentation de poids nous donne le poids de l'eau qui s'est formée.

Avant le mélange de la substance, on avait eu soin de la sécher dans le vide et dans un bain de chlorure de zinc à la température de 150 à 170°. Cette opération est indispensable afin d'enlever à la substance une petite quantité d'eau qu'elle conserve à une pression ordinaire, et une température de 100°, cause d'erreurs dans le dosage de l'hydrogène.

0gr,9655 de substance ont donné 0,172 eau.
0gr,8255 " " 0,154 "

Le premier dosage donne en cent parties 1,982 pour cent d'hydrogène.

Le second donne 2,07.

Calculant les nombres d'après la formule de Magnus, le sel serait composé de la manière suivante:

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
1 at. platine. . .	1233,26	65,33	65,39
2 chlore. . .	442,65	23,06	23,03
2 azote. . .	177,05	9,36	"
6 hydrogène. . .	37,43	1,98	2,07
	1890,38	100,00	

On a donc la formule $Pt Cl^2 Az^2 H^6$.

La substance employée pour ces analyses était préparée par la méthode de M. Liebig. D'après ces nombres, nous ne pouvons douter de l'identité de cette substance avec celle analysée par Magnus, et préparée par l'autre méthode.

Quant à la véritable forme à donner à la formule de ce corps, c'est une question que je discuterai après avoir parlé de la transformation que ce sel subit lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide nitrique.

Je me borne ici à faire remarquer que la manière dont ce sel se comporte est tout à fait extraordinaire, en l'admettant toutefois comme une combinaison simple d'ammoniaque avec le protochlorure de platine.

En effet, traitée par les alcalis caustiques bouillants, ce sel ne subit pas la moindre altération; il n'y a donc pas dégagement d'ammoniaque, pas d'altération de couleur, ce qui indiquerait une décomposition du chlorure.

L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique bouillants ne dégagent pas d'ammoniaque, ne le dissolvent pas. D'après ces propriétés caractéristiques, il est difficile d'admettre l'ammoniaque dans ce sel à l'état d'ammoniaque.

Ces caractères ont été remarqués déjà par Magnus.

Action de l'acide nitrique sur le sel vert.

En traitant à chaud le sel vert par l'acide nitrique concentré, ce dernier l'attaque promptement; il brunit aussitôt, et en continuant à chauffer, il se transforme en une poudre blanche, grenue, cristalline, qui se dissout facilement par addition d'eau, en laissant au fond du vase une poudre grise de platine métallique parfaitement pur. Ce sel blanc cristallin, et la platine métallique, sont les deux seuls produits qui se forment; il arrive cependant quelquefois, lorsque l'on chauffe trop longtemps, que la dissolution aqueuse du sel blanc se trouve colorée en jaune, et par le refroidissement, dépose au fond du vase, avec le sel blanc, des cristaux jaunes de *chlorhydrate de platine et d'ammoniaque*. Il est du reste facile de séparer ces deux sels; le sel blanc étant très-soluble, le sel jaune, au contraire, peu soluble dans l'eau.

Quelques cristallisations répétées donnent le sel blanc dans toute sa pureté.

A cet état, il est blanc, brillant, cristallisé en prismes aplatis.

Ce sel de platine, que nous appellerons *sel de platine nitrique*, se distingue de tous ceux connus, par ses propriétés remarquables, et ne peut se com-