

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ DES SCIENCES

DE NANCY

---

ANCIENNE SOCIÉTÉ DES SCIENCES NATURELLES DE STRASBOURG

FONDÉE EN 1828

---

Série II. — Tome VI. — Fascicule XIV

15<sup>e</sup> ANNÉE. — 1882

---

AVEC 2 PLANCHES CHROMOLITHOGRAPHIÉES

---

PARIS

BERGER-LEVRAULT ET C<sup>ie</sup>, LIBRAIRES-ÉDITEURS

5, Rue des Beaux-Arts, 5

MÊME MAISON A NANCY

---

1883

# SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY

## BUREAU ET CONSEIL D'ADMINISTRATION

POUR L'ANNÉE 1882.

|                         |                            |             |
|-------------------------|----------------------------|-------------|
|                         |                            | MM.         |
| BUREAU                  | <i>Président,</i>          | LE MONNIER. |
|                         | <i>Vice-président,</i>     | BLEICHER.   |
|                         | <i>Secrétaire général,</i> | HECHT.      |
|                         | <i>Secrétaire annuel,</i>  | KOEBLER.    |
|                         | <i>Trésorier,</i>          | FRIANT.     |
| <i>Administrateurs.</i> |                            | HUMBERT.    |
|                         |                            | GROSS.      |
|                         |                            | FLICHE.     |

## LISTE DES MEMBRES

COMPOSANT LA SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Arrêtée au 1<sup>er</sup> janvier 1882.

### I. MEMBRES TITULAIRES

INSCRITS PAR RANG D'ANCIENNETÉ.

1. D<sup>r</sup> OBERLIN ✱, professeur à l'École supérieure de pharmacie. 10 décembre 1855.
2. JACQUEMIN ✱, directeur de l'École supérieure de pharmacie. 3 février 1857.
3. D<sup>r</sup> MOREL ✱, professeur à la Faculté de médecine. 9 juin 1857.
4. D<sup>r</sup> SCHLAGDENHAUFFEN, professeur à l'École supérieure de pharmacie. 5 juillet 1859.
5. BACH ✱, doyen honoraire de la Faculté des sciences. 9 janv. 1861.
6. D<sup>r</sup> HECHT, professeur à la Faculté de médecine. 3 janvier 1865.
7. D<sup>r</sup> FELTZ ✱, professeur à la Faculté de médecine. 7 février 1865.
8. D<sup>r</sup> RITTER, professeur à la Faculté de médecine. 4 décembre 1866.
9. D<sup>r</sup> GROSS, professeur à la Faculté de médecine. 16 décembre 1868.

10. D<sup>r</sup> BLEICHER ✱, professeur à l'École supérieure de pharmacie. 7 juillet 1869.
11. D<sup>r</sup> BEAUNIS ✱, professeur à la Faculté de médecine.
12. D<sup>r</sup> BERNHEIM, professeur à la Faculté de médecine.
13. DELBOS, professeur à la Faculté des sciences.
14. D<sup>r</sup> MARCHAL, ancien chef de clinique à la Faculté de médecine. 5 mai 1873.
15. D<sup>r</sup> SPILLMANN, professeur agrégé à la Faculté de médecine.
16. HUMBERT, docteur en médecine. 30 juin 1873.
17. DELCOMINÈTE, professeur suppl. à l'École supérieure de pharmacie. 5 janvier 1874.
18. D<sup>r</sup> FRIANT, chargé de cours à la Faculté des sciences. 19 janvier 1874.
19. ROUSSEL, professeur adjoint à l'École forestière. 16 mars 1874.
20. FLICHE, professeur à l'École forestière. 20 avril 1874.
21. D<sup>r</sup> LALLEMENT, professeur à la Faculté de médecine. 26 avril 1875.
22. HALLER, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie. 8 janvier 1877.
23. BICHAT, professeur à la Faculté des sciences. 22 janvier 1877.
24. DESCAMPS, prof. à l'École supérieure de pharmacie. 22 janv. 1877.
25. D<sup>r</sup> HERRGOTT (Alph.), professeur agrégé à la Faculté de médecine. 5 février 1877.
26. D<sup>r</sup> COZE ✱, professeur à la Faculté de médecine. 7 mai 1877.
27. LE MONNIER, professeur à la Faculté des sciences. 18 juin 1877.
28. MONAL, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe. 2 décembre 1878.
29. GAULT, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe. 6 janvier 1879.
30. WOHLGEMUTH, licencié ès sciences naturelles. 20 janvier 1879.
31. LÉCUYER, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe. 20 janvier 1879.
32. D<sup>r</sup> CHARPENTIER, profess. à la Faculté de médecine. 2 mars 1879.
33. GODFRIN, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe. 24 novembre 1879.
34. FLOQUET, professeur à la Faculté des sciences. 19 janvier 1880.
35. ARTH, licencié ès sciences physiques. 19 janvier 1880.
36. KOEHLER, licencié ès sciences naturelles. 2 février 1880.
37. MACÉ, licencié ès sciences naturelles. 1<sup>er</sup> mai 1880.
38. D<sup>r</sup> GRANDEAU O ✱, doyen de la Faculté des sciences. 15 juin 1880.
39. LEMAIRE, licencié ès sciences naturelles. 15 juillet 1880.
40. MANGENOT, docteur en médecine. 1<sup>er</sup> décembre 1880.
41. SADLER, docteur en médecine. 1<sup>er</sup> décembre 1880.
42. BRILLOUIN, maître de conférences à la Faculté des sciences. 16 janvier 1881.
43. DUMONT, docteur en droit, chef des travaux physiques à la Faculté de médecine. 16 janvier 1881.
44. SAUVAGE, maître de conférences à la Faculté des sciences. 16 janvier 1881.

## LISTE DES MEMBRES.

VII

45. KUNTZMANN, professeur au Lycée. 16 janvier 1881.  
 46. JAQUINÉ, inspecteur général honoraire des ponts et chaussées.  
 16 janvier 1881.  
 47. D<sup>r</sup> GARNIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine.  
 2 mars 1881.  
 48. D<sup>r</sup> STOËBER, chef de clinique à la Faculté de médecine.  
 15 mars 1881.  
 49. VOLMERANGE, ingénieur en chef des ponts et chaussées en retraite.  
 15 mars 1881.

## II. MEMBRES ASSOCIÉS

## INSCRITS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

- BERGER-LEVRAULT (Oscar) ✱, imprimeur à Nancy. 24 mars 1873.  
 DUPONT, maître de forges à Pompey. 1<sup>er</sup> avril 1880.  
 GOUDCHAUX, banquier à Nancy. 18 juin 1873.  
 D<sup>r</sup> HERRGOTT, professeur à la Faculté de médecine. 18 novembre 1878.  
 HEYDENREICH, ancien pharmacien à Strasbourg. M. T. 31 mai 1864.  
 10 mars 1873.  
 D<sup>r</sup> HEYDENREICH, professeur à la Faculté de médecine. 18 nov. 1878.  
 HOUBRE, ingénieur des ponts et chaussées à Nancy. 18 novembre 1878;  
 JACQUOT, docteur en médecine. 1<sup>er</sup> juin 1880.  
 LÆDERICH (Ch.), manufacturier à Épinal. 16 janvier 1874.  
 LANG (B.), manufacturier à Nancy. 16 mars 1880.  
 LANG (R.), manufacturier à Nancy. 16 mars 1880.  
 LANG (S.), manufacturier à Nancy. 16 mars 1880.  
 D<sup>r</sup> LANGLOIS, médecin en chef à l'Asile de Maréville. 16 janvier 1881.  
 LANGENHAGEN (de), manufacturier à Nancy. 2 mars 1874.  
 LEDERLIN (E.), doyen de la Faculté de droit de Nancy. 24 mars 1873.  
 D<sup>r</sup> NETTER ✱, médecin principal de l'armée, en retraite. 2 août 1880.  
 NËTINGER (F.), à Nancy. 4 mars 1878.  
 NORBERG (J.) ✱, imprimeur à Nancy. 24 mars 1873.  
 D<sup>r</sup> TOURDES ✱, doyen de la Faculté de médecine de Nancy. 1<sup>er</sup> juin 1880.  
 VILLER, licencié en droit. 2 mars 1881.

## III. MEMBRES CORRESPONDANTS

## A) NATIONAUX.

- BABINET ✱, lieutenant-colonel d'artillerie à Poitiers. M. T. 5 nov. 1865.  
 BARDY, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe à Saint-Dié. 15 novembre 1880.  
 BELLEVILLE, colonel en retraite, président de la Société d'histoire naturelle à Toulouse. 18 mai 1874.  
 BERTIN ✱, directeur de l'École normale supérieure à Paris, ancien professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg. M. T. 6 février 1849.

- D<sup>r</sup> BÆCKEL (Eugène) ✱, professeur agrégé à l'ancienne Faculté de médecine de Strasbourg, chirurgien en chef de l'hôpital civil.  
M. T. 19 mars 1867.
- D<sup>r</sup> BOUCHARD ✱, professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux.  
M. T. 2 juin 1869.
- D<sup>r</sup> BOUISSON O ✱, ancien doyen de la Faculté de médecine de Montpellier.  
14 août 1838.
- BUCHINGER, ancien inspecteur de l'instruction primaire, à Strasbourg.
- CASTAN ✱, capitaine d'artillerie, à la poudrière du Bouchet. M. T. 5 juin 1866; M. C. 5 juin 1867.
- D<sup>r</sup> CHRISTIAN, médecin en chef à la Maison nationale de Charenton.  
M. T. 22 janvier 1877.
- D<sup>r</sup> COLLIGNON, médecin aide-major de l'armée. M. T. 9 juin 1879;  
M. C. 15 novembre 1881.
- DAUBRÉE C ✱, membre de l'Institut, inspecteur général des mines, professeur au Jardin des Plantes. M. A. 9 avril 1839; M. T. 5 avril 1842;  
M. C. août 1861.
- D<sup>r</sup> DELACROIX, inspecteur des eaux de Luxeuil. 9 juin 1868.
- DUVAL-JOUVE ✱, ancien inspecteur de l'Académie de Montpellier.  
M. T. 4 avril 1865.
- D<sup>r</sup> ENGEL, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.  
M. T. 5 mai 1875.
- D<sup>r</sup> FAUDEL, secrétaire de la Société d'histoire naturelle de Colmar (Haut-Rhin). 8 mai 1867.
- D<sup>r</sup> FÉE ✱, médecin principal de l'armée. M. T. 19 février 1867.
- FIESSINGER, docteur en médecine à Thaon (Vosges). 1<sup>er</sup> décembre 1881.
- FLAMMARION (Camille), astronome et écrivain scientifique, à Paris.  
4 novembre 1868.
- FRANÇOIS (Jules), inspecteur général des mines, à Paris. 9 juin 1868.
- GAY (J.), professeur au Lycée de Montpellier. M. T. 19 février 1867;  
M. C. 19 juillet 1871.
- GRAD (Ch.), naturaliste, à Colmar (Haut-Rhin). 6 février 1869.
- D<sup>r</sup> HARO ✱, médecin principal de l'armée. M. T. 16 avril 1877; M.  
C. 3 janvier 1881.
- HECKEL, professeur à la Faculté des sciences de Marseille. M. T.  
21 février 1876.
- HERRENSCHMIDT (E.), docteur en médecine à Strasbourg. M. T.  
15 janvier 1867.
- HIRSCH, ingénieur des ponts et chaussées, à Paris. M. T. 5 mai 1873.
- HUGUENY ✱, professeur à la Faculté des sciences de Marseille. M. T.  
5 juillet 1859.
- JOUAN, capitaine de vaisseau, à Cherbourg. 1<sup>er</sup> décembre 1863.
- JOURDAIN, ancien professeur à la Faculté des sciences de Nancy, à Saint-Waast-la-Hogue (Manche). M. T.; M. C. 8 décembre 1879.

- KELLER, ingénieur des mines, à Paris. M. T. 4 avril 1865 ; M. C. 19 juillet 1871.
- KLEIN, pharmacien à Strasbourg. M. T. 4 juillet 1865.
- D<sup>r</sup> KÆBERLÉ O ✱, professeur agrégé à l'ancienne Faculté de médecine de Strasbourg. M. T. 7 juillet 1857.
- KOSSMANN, docteur ès sciences, à Nancy. 9 janvier 1866.
- LADREY, prof. de chimie à la Faculté des sciences de Dijon. 3 mars 1863.
- LEJEUNE, chef d'escadron d'état-major. 3 juillet 1860.
- LEVALLOIS, ingénieur en chef des mines. 2 février 1830.
- D<sup>r</sup> LORTET (L.), doyen de la Faculté de médecine de Lyon. Décembre 1868.
- MANGIN, professeur au Lycée Louis-le-Grand, à Paris. M. T. 24 novembre 1879 ; M. C. 15 novembre 1881.
- D<sup>r</sup> MILLARDET, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux. M. T. 5 mai 1869.
- D<sup>r</sup> MONOYER, professeur à la Faculté de médecine de Lyon. M. T. 4 juillet 1865.
- MUNTZ, ingénieur des ponts et chaussées, à Nancy. M. T. 5 mai 1873.
- OLRY, instituteur communal à Allain (Meurthe-et-Moselle). 5 juill. 1875.
- PASTEUR C ✱, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, ancien professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg. M. T. 8 janvier 1850 ; M. C. 1854.
- QUATREFAGES (A. de) O ✱, membre de l'Institut, professeur au Jardin des Plantes, à Paris. 2 juin 1835.
- RÆDERER, ingénieur des ponts et chaussées. M. T. 5 mars 1877.
- ROGER, pharmacien-major en retraite. M. T. 3 février 1857 ; M. C. 1<sup>er</sup> mars 1859.
- SAINT-LOUP, professeur à la Faculté des sciences de Besançon. M. T. 15 janvier 1867.
- D<sup>r</sup> SIMONIN (Edm.) ✱, ancien professeur à la Faculté de médecine de Nancy. 6 novembre 1867.
- WELTEN ✱, chef d'escadron d'artillerie en retraite.
- D<sup>r</sup> WIEGER, professeur à la Faculté de médecine de Strasbourg. M. T. 9 juin 1857.
- D<sup>r</sup> VILLEMEN ✱, professeur au Val-de-Grâce. 4 août 1857.
- WILLEMEN O ✱, médecin-inspecteur adjoint des eaux de Vichy. M. T. 8 mai 1867 ; M. C. 19 juillet 1871.
- WILLM, professeur à la Faculté des sciences de Lille. M. T. 8 mai 1867.
- D<sup>r</sup> WURTZ C ✱, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris. 2 décembre 1845.
- D<sup>r</sup> ZEYSSOLFF, ancien médecin cantonal à Strasbourg. M. T. 15 avril 1834 ; M. C. 10 mars 1873.

## B) ÉTRANGERS.

## Allemagne.

|  |                  |
|--|------------------|
| BRUCH (Carl), professeur d'anatomie à Offenbach.               | 5 janvier 1864.  |
| DEGEN, directeur général des mines à Bonn.                     | 5 novembre 1850. |
| GEINITZ (H. B.), professeur à l'École polytechnique de Dresde. | 5 février 1868.  |
| LUDWIG, ingénieur civil à Darmstadt.                           | 5 juillet 1859.  |
| NÆGELI, professeur de botanique à l'Université de Munich.      | 7 mai 1855.      |
| SANDBERGER, professeur à l'Université de Würzburg.             | 4 août 1856.     |
| SIEBOLD (Th. de), professeur à l'Université de Munich.         | 8 février 1848.  |

## Amérique du Nord. (États-Unis.)

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| ASA-GRAY, professeur à l'Université de Boston. | 2 décembre 1851.              |
| LEA, membre de l'Académie de Philadelphie.     | 1 <sup>er</sup> juillet 1856. |
| LESQUERUEUX, naturaliste à Columbus.           | 5 novembre 1850.              |

## Angleterre, Écosse, Irlande.

|  |                            |
|--|----------------------------|
| COLLINS (Matth.), professeur à Dublin.   | 2 juin 1869.               |
| GOULD (John), membre de la Société royale de Londres.                            | 8 février 1848.            |
| HELLIER-BAILY, paléontologiste, membre de la Commission géologique de l'Irlande. | 4 mars 1868.               |
| MOORE (David), directeur du Jardin botanique de Dublin.                          | 1 <sup>er</sup> août 1865. |
| D <sup>r</sup> STIRTON (James), à Glasgow.                                       | 6 février 1869.            |

## Belgique.

|  |                  |
|--|------------------|
| MORREN (Édouard), professeur de botanique à l'Université de Liège. | 12 janvier 1859. |
|--|------------------|

## Brésil.

|  |              |
|--|--------------|
| GLAZIOU, directeur du Jardin botanique de Rio-Janeiro. | 4 mars 1868. |
|--|--------------|

## Italie.

|  |                 |
|--|-----------------|
| NARDO (de), professeur à Venise.                       | 6 février 1844. |
| TARGIONI-TOZZETTI, professeur de botanique à Florence. | 10 nov. 1846.   |

## Portugal.

|   |                  |
|---|------------------|
| BARBOZA-DUBOCAGE, membre de l'Académie royale de Lisbonne.    | 12 mars 1862.    |
| O CASTELLO DA PAIVA, membre de l'Académie royale de Lisbonne. | 4 décembre 1866. |

## Russie.

KUTORGA, professeur à Saint-Pétersbourg. 4 juin 1855.

## Suède et Norvège.

ARESCHOUG, professeur à l'Université d'Upsal. 11 janvier 1859.

LOVEN, membre de l'Académie de Stockholm. 8 février 1848.

## Suisse.

FAVRE (Alph.), professeur de géologie à Genève. 2 décembre 1862.

PICTET (Franç.-Jul.), professeur à l'Académie de Genève. 7 déc. 1841.

VALENTIN, professeur à Berne. 8 février 1848.

---

# SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY

---

A N N É E 1882

---

PREMIÈRE PARTIE

---

## PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

---

Séance du 6 janvier 1882.

Présidence de M. BICHAT.

*Membres présents* : MM. Bichat, Fliche, Floquet, Haller, Kœhler, Lemaire, Le Monnier, Macé et Wohlgemuth.

CORRESPONDANCE. — M. le président énumère les ouvrages reçus en don, donne lecture d'une lettre de M. le Dr Fiessinger, qui remercie la Société du titre de *membre correspondant* qu'elle lui a conféré, et d'une lettre d'invitation à la séance solennelle de la Société d'émulation des Vosges, adressée par son président.

M. Bichat présente comme membre associé M. Gaiffe, opticien-constructeur à Nancy.

M. Mangin, ayant quitté la résidence de Nancy, devient, de droit, et sur sa demande, *membre correspondant*.

### COMMUNICATIONS.

I. Chimie. — M. HALLER expose les résultats théoriques auxquels l'ont conduit ses recherches sur l'*essence de sarriette*.

Cette essence est obtenue par la distillation de la sarriette (*Satureia montana* L.), plante qui croît sur les montagnes des environs de Grasse. Elle ne renferme pas trace d'un camphre quelconque, mais est constituée par un mélange de carbures et de phénols.

Elle a une couleur jaune orange, et possède une odeur aromatique rappelant celle de l'origan. Un des phénols qui la composent est le *carvacrol*, qui y entre dans une proportion de 35 à 40 p. 100. Indépendamment de ce phénol, il paraît encore y en exister un autre qui distille au-dessus de 235°. La petite quantité d'essence dont a pu disposer

M. Haller ne lui a pas permis d'étudier suffisamment ce dernier. Quant aux carbures que renferme l'essence de sarriette, ils distillent l'un de 172° à 175°, l'autre de 180° à 185°, et paraissent être des terpènes.

La note complète de M. Haller figurera dans le *Bulletin* de la Société.

MM. BICHAT, LE MONNIER et HALLER prennent part à une discussion sur la valeur significative des groupements moléculaires figurés par M. Haller, et celle des préfixes *ortho*, *méta*, *para*, employés pour désigner ces groupements.

M. HALLER expose que ce sont là des vues absolument théoriques, que les chimistes n'entendent pas donner comme l'expression exacte des faits, mais qui ont cependant le grand avantage de permettre d'expliquer, jusqu'à un certain point, la formation de divers composés jouissant de propriétés différentes et donnant naissance à des dérivés différents, tout en ayant une formule chimique identique, et, enfin, cette utilité de permettre la prévision de combinaisons nouvelles qu'habituellement l'on parvient à réaliser par l'expérience.

L'ordre du jour porte le renouvellement du bureau pour l'année 1882, mais les membres présents se trouvant en nombre trop restreint, décident le renvoi de cette élection à la prochaine séance.

*Le Secrétaire annuel,*  
J. WOHLGEMUTH.

*Séance du 28 janvier 1882.*

Présidence de M. BICHAT, puis de M. LE MONNIER.

*Membres présents* : MM. Arth, Bach, Bleicher, Fliche, Floquet, Haller, Hecht, Humbert, Mangenot, Oberlin, Stoeber, Volmerange, Wohlgemuth.

ÉLECTIONS pour le renouvellement du bureau pour l'année 1882 : Élection d'un vice-président, d'un secrétaire général, d'un secrétaire annuel et d'un membre du Conseil d'administration en remplacement de M. Haro qui a quitté Nancy.

M. BLEICHER est élu à la majorité des votants vice-président pour 1882.

M. HECHT, secrétaire général indéfiniment rééligible d'après les statuts, est réélu à la majorité des voix.

M. le président fait observer que le secrétaire annuel n'est plus rééligible.

M. KÖHLER est désigné à l'unanimité pour remplir ces fonctions pendant l'année 1882.

M. FLICHE est nommé membre du Conseil d'administration.

M. BICHAT fait un rapport verbal sur la candidature de M. Gaiffe, opticien, au titre de membre associé. Sur les conclusions favorables de ce rapport, appuyé par MM. Wohlgemuth et Bleicher, qui signalent les recherches géologiques auxquelles se livre depuis longtemps le candidat, M. Gaiffe est nommé membre associé.

## COMMUNICATIONS.

I. **Chimie.** — M. ARTH fait une communication sur un *éther benzoïque du menthol*, dont voici le résumé :

Lorsque l'on chauffe en vase clos, à 170° et pendant 48 heures, les quantités théoriquement nécessaires d'acide benzoïque et de menthol cristallisés, on obtient, après refroidissement, une masse cristalline qui, lavée au carbonate de soude et recristallisée plusieurs fois dans l'alcool, fournit une substance fusible à 54°, entrant en ébullition vers 230° et distillant en éprouvant une décomposition partielle. Traité par la potasse alcoolique, ce corps se dédouble en menthol et benzoate de potasse faciles à reconnaître.

L'analyse a donné :

|                           |        |   |       |
|---------------------------|--------|---|-------|
| Substance. . . . .        | 0,4210 |   |       |
| CO <sup>2</sup> . . . . . | 1,2075 | C p. 100 . . .  | 78,21 |
| H <sup>2</sup> O. . . . . | 0,3575 | H — . . .   | 9,43  |
|                           |        | O — . . .   | 12,36 |
|                           |        | Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>24</sup> O <sup>2</sup> . |       |
|                           |        | C p. 100 . . .  | 78,16 |
|                           |        | H — . . .   | 9,23  |
|                           |        | O — . . .   | 12,31 |

C'est donc l'éther benzoïque du menthol.

Chauffé à 250° pendant vingt-quatre heures en tube scellé, cet éther se dédouble à peu près complètement en acide benzoïque et menthène, comme le font d'une façon générale les éthers des alcools tertiaires.

Il cristallise en prismes à base rhombe, sur le système et les formes desquels je reviendrai prochainement.

II. **Botanique forestière.** — M. FLICHE entretient la Société de la *forêt de la Sainte-Baume* (Var). Il n'a point l'intention de donner un travail complet sur cette petite région si intéressante au point de vue de la botanique forestière ; il se réserve de le faire plus tard lorsqu'il l'aura explorée plus complètement ; il se bornera à rendre compte d'un voyage qu'il a fait à l'automne de 1880, et des observations auxquelles a donné lieu cette rapide excursion.

Située entre Marseille et Toulon, un peu au nord d'Aubagne, la forêt de la Sainte-Baume, protégée par d'antiques traditions religieuses, n'a jamais été soumise à des exploitations régulières. On y enlève seulement les arbres morts. Nous y trouvons donc, sans aucune modification

dans leurs relations réciproques, toutes les espèces constituant la flore indigène. Après avoir rappelé les travaux de divers botanistes, notamment de Desbis et de M. Honoré Roux sur cette station, M. Fliche cite un certain nombre des espèces ligneuses et herbacées les plus remarquables ; il montre que, dans son ensemble, la végétation présente un caractère plus boréal que méridional ; il y a cependant mélange de quelques espèces méditerranéennes ; en outre, la variété parmi les formes ligneuses en particulier est plus grande que dans les forêts du nord de la France. Le caractère spécial de cette flore, la façon dont elle tranche avec celle du reste de la contrée sont dus à une fraîcheur beaucoup plus grande du climat et par suite du sol, résultat de la forme, de l'altitude et de l'orientation de la montagne sur laquelle se trouve la forêt. Des observations faites sur d'autres points de la Provence et en Italie, montrent que la fraîcheur de la station, dans ces régions chaudes, a toujours pour résultat une plus grande variété dans les formes végétales.

Si on se rend compte par les phénomènes actuels de la conservation de la forêt avec sa physionomie spéciale, sa formation ne saurait s'expliquer par leur seule action. Elle est évidemment un reste de l'état forestier que présentait la Provence à l'époque quaternaire, état dont les végétaux conservés dans les tufs nous avaient déjà permis de nous rendre compte.

En terminant sa communication, M. Fliche fait remarquer combien l'exemple de la Sainte-Baume et plusieurs faits analogues doivent rendre prudent dans les déductions tirées de la paléontologie végétale, puisque nous avons ici croissant l'une à côté de l'autre deux flores assez dissemblables pour que, les trouvant à l'état fossile, on fût tenté de les attribuer à deux périodes complètement différentes.

III. Géologie. — M. WOHLGEMUTH résume le résultat d'un voyage géologique qu'il a entrepris dans la Côte-d'Or.

Il s'est proposé d'étudier le passage du facies qui caractérise l'*oxfordien* dans la Haute-Marne, à cet autre facies caractérisé par des *spongiaires*, très-développé dans le Châtillonais, et auquel on a consacré le nom d'*argovien*. Il rappelle que, dans les environs de Bologne, au-dessus du minéral de fer à *Ammonites anceps*, et des calcaires représentant la zone à *Ammonites athleta*, vient l'assise des argiles à ammonites pyriteuses (zone à *Ammonites cordatus* de Tombeck), puis les calcaires siliceux (terrain à chailles) à *Pholadomya exaltata* et le *corallien* (calcaire à polypiers). Dans les environs de Châtillon-sur-Seine au contraire, on trouve encore à la base un minéral qui paraît le prolongement du minéral à *Ammonites anceps* de Bologne, mais qui renferme ici un mélange de fossiles calloviens et oxfordiens, et est surmonté par le banc à *spongiaires*, avec *Ammonites canaliculatus*, représentant

les couches de *Birmensdorf*, puis par une assise épaisse de calcaires marneux et d'argiles, se terminant supérieurement par des calcaires blancs marneux. La question est celle-ci : Les différentes zones de l'oxfordien viennent-elles s'amincir et se réduire à l'épaisseur du minerai de fer du Chatillonnais, ou bien se transforment-elles parallèlement et prennent-elles le facies argovien, le minerai de Châtillon-sur-Seine représentant alors le callovien supérieur (zone à *Ammonites athleta*) ? Il semble à M. Wohlgemuth que cette dernière hypothèse soit préférable.

En effet, dans les environs de Bricon, on trouve le minerai de fer callovien déjà caractérisé par le mélange anormal de fossiles : *Ammonites cordatus*, *Mariae*, et cependant au-dessus, on trouve encore, non pas les couches à spongiaires, mais des argiles grises paraissant le prolongement des marnes à ammonites pyriteuses de Bologne, avec *Ammonites cordatus*, *Amm. cf. Martelli*, jeunes, *Ammonites oculatus*, etc...

Du reste, M. Wohlgemuth n'espère conclure définitivement qu'après avoir pu terminer l'étude des échantillons qu'il a recueillis.

*Le Secrétaire annuel,*  
WOHLGEMUTH.

*Séance du 15 février 1882.*

Présidence de M. BLEICHER, vice-président.

*Membres présents* : MM. Beaunis, Bichat, Bleicher, Charpentier, Fliche, Floquet, Hecht, Kœhler.

M. FLOQUET fait un rapport verbal sur la candidature de M. Gourier, professeur de mathématiques spéciales au lycée de Nancy, agrégé, élève de l'École normale et auteur d'un travail sur les équations de Képler. M. Gourier est élu à l'unanimité membre titulaire de la Société.

MM. BLEICHER et JACQUEMIN présentent M. André comme membre titulaire.

M. le président exprime les douloureux regrets que fait éprouver à la Société la perte récente d'un de ses membres titulaires, M. Descamps, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Il lève la séance en signe de deuil.

*Le Secrétaire annuel,*  
KÖELLER.

*Séance du 1<sup>er</sup> mars 1882.*

Présidence de M. LE MONNIER.

*Membres présents* : MM. Bleicher, Charpentier, Fliche, Floquet, Friant, Haller, Hecht, Humbert, Jacquinet, Kœhler, Le Monnier.

M. BLEICHER fait un rapport verbal sur la candidature de M. André, architecte, qui s'occupe depuis longtemps de l'étude des sciences naturelles, et a fait spécialement des recherches sur la faune quaternaire.

M. André est élu à l'unanimité membre titulaire de la Société.

#### COMMUNICATIONS.

**I. Chimie.** — M. HALLER expose le résultat de ses recherches sur un dérivé du bornéo-uréthane. (Ce travail sera publié *in extenso* dans le *Bulletin de la Société*.)

**II. Géologie.** — M. BLEICHER fait à la Société une communication sur la découverte du terrain carbonifère marin en Haute-Alsace, à Burbach-le-Haut. Les fossiles de ce gisement, qui lui ont été envoyés par M. Mathieu-Mieg, de Mulhouse, sont assez abondants, et quelques-uns sont très-caractéristiques du carbonifère marin supérieur tel qu'il existe à Visé (Belgique). Ce sont surtout : *Productus Cora* et *giganteus*. Les polypiers et les bryozoaires sont rares à Burbach-le-Haut, les foraminifères abondants. Il n'a pas été possible jusqu'ici de découvrir les relations de ce nouveau gisement, unique dans les régions de l'Est, avec le carbonifère ancien à plantes ou *culm* de Burbach-le-Bas, illustré par les travaux de Schimper.

*Le Secrétaire annuel,*  
KœHLER.

*Séance du 15 mars 1882.*

Présidence de M. LE MONNIER.

*Membres présents* : MM. Arth, Beaunis, Bleicher, Charpentier, Fliche, Hecht, Jacquinet, Kœhler, Lederlin, Volmerange, Wohlgemuth.

M. le président donne lecture d'une lettre de M. André, remerciant la Société qui, dans sa dernière séance, l'a nommé membre titulaire.

#### COMMUNICATIONS.

**I. Géologie.** — M. BLEICHER entretient la Société du résultat de ses recherches sur le *minerai de fer de Meurthe-et-Moselle, considéré au point de vue stratigraphique et paléontologique*.

Le minerai de fer de Meurthe-et-Moselle, tel que le comprennent les métallurgistes, se compose de deux séries de couches : l'une inférieure, souvent assez riche en fer, contient une faune que l'on a généralement regardée comme liasienne : *Trigonia navis*, *Ammonites (Harpoceras) aalensis* ; l'autre supérieure, que l'*Ammonites (Harpoceras) Murchisonæ* fait considérer comme oolithique.

Certains géologues admettent cependant que la série inférieure contient quelques fossiles franchement oolithiques, et on peut dire que la paléontologie de ces couches de passage d'un étage à l'autre reste encore à faire.

C'est à la solution de ces problèmes que M. Bleicher s'est appliqué, en suivant pas à pas tous les gisements de la zone du minerai exploités ou non, dans la région du groupe minier de Nancy, c'est-à-dire de Pont-à-Mousson à Viterne, sur une longueur d'environ 50 kilomètres.

Il s'est également servi des renseignements paléontologiques que lui ont fournis MM. Gaiffe et Roubalet, et, tout en relevant les coupes avec soin, a mis à contribution les halles du minerai qui lui ont donné les plus beaux fossiles.

Ces recherches l'ont amené aux conclusions suivantes :

1° *Pour le minerai liasien.* — Le lias de Lorraine se termine à la couche durcie ravinée, à galets avec *H. Murchisonæ*, décrite pour la première fois par M. Fabre. Les parties les plus élevées du lias supérieur de Meurthe-et-Moselle ne méritent pas toujours le nom de zone du minerai ; il y a passage latéral du minerai liasien aux marnes dites supraliasiques (Mousson, Sainte-Geneviève). La limite inférieure de l'horizon du minerai liasien ne peut être tracée que là où la proportion de fer est suffisante pour colorer les marnes supraliasiques ; dans ce cas, la ligne de démarcation est assez nette, et sous le minerai affleurent des marnes micacées à bélemnites.

Le minerai de fer liasien fait partie de l'horizon à *Ammonites (Lytoceras) jurensis*, mais ce fossile étant rare, on le caractérise mieux par *Trigonia navis*. Un certain nombre d'espèces de mollusques lamellibranches, peut-être même certains céphalopodes (bélemnites) de l'oolithe inférieure, viennent se mêler, dès la base du minerai (10 à 11 mètres de puissance), aux céphalopodes et à de rares lamellibranches du lias supérieur.

Certains céphalopodes du lias supérieur [*Ammonites (Harpoceras) insignis*] remontent jusqu'aux couches de minerai à *Trigonia navis*, *Ammonites (Harpoceras) aalensis*.

Le minerai liasien de Meurthe-et-Moselle a les plus grandes analogies avec les sables de *Mildford*, du Yorkshire, dans lesquels le fait de la présence de mollusques lamellibranches oolithiques dans une faune liasienne a été constaté par Phillips.

2° *Pour le minerai oolithique (bajocien).* — L'apparition de l'*Am-*

monites (*Harpoceras Murchisonæ*) a été brusque et a coïncidé avec la disparition des derniers vestiges de la faune liasique.

Les échinides irréguliers (*Pygaster, Hyboclypeus*) ont paru en même temps que cette ammonite, avec de nombreux gastéropodes, brachiopodes, polypiers, bryozoaires, etc. Il convient d'ajouter à *H. Murchisonæ*, pour caractériser le minerai oolithique, *Terebratula Wrighti E. Desl.*, qui se renferme exactement dans les limites de la série oolithique du minerai, c'est-à-dire de la couche durcie et ravinée décrite par M. Fabre, jusqu'au calcaire compacte scintillant avec *Ammonites (Harpoceras) Sowerbyi*.

Il y a eu, pendant le dépôt de cette série de couches, deux oscillations lentes qui ont amené pendant les périodes d'exhaussement la faune des gastéropodes, polypiers, bryozoaires, etc., si développée dans les deux groupes de marnes ferrugineuses durcies à galets, et pendant les périodes d'abaissement les marnes sableuses, avec ou sans fucoïdes (*Cancellolophycus*), qui sont intercalées entre ces marnes.

Le minerai oolithique de Meurthe-et-Moselle n'a plus que des affinités éloignées avec les formations synchroniques d'Angleterre, diffère moins de celles de l'Alsace, de l'Allemagne, et ne se rapproche de celles du Midi de la France que par la constance du niveau des algues scopariennes.

II. Chimie. — M. ARTH fait sur le *benzoate de menthyle* et sur l'*éther succinique neutre du menthol*, les communications suivantes :

1° *Forme cristalline du benzoate de menthyle.* — L'éther benzoïque du menthol cristallise dans le système rhombique en prismes dont l'angle obtus est de  $105^{\circ}$ . Les quatre arêtes verticales sont modifiées par les facettes  $h^1$  et  $g^1$ ; quant aux bases, elles sont remplacées par les facettes de l'octaèdre  $b^1$  et par celles du dôme  $e^1$ .

Voici le tableau des angles que ces différentes faces font entre elles :

| ANGLES.          | ANGLES               |                      |
|------------------|----------------------|----------------------|
|                  | mesurés.             | calculés.            |
| $mm$ . . . . .   | $104^{\circ}54'$     | $105^{\circ}$        |
| * $mm$ . . . . . | $75^{\circ}$         | "                    |
| $mh^1$ . . . . . | $142^{\circ}38'$     | $142^{\circ}30'$     |
| $mg^1$ . . . . . | $127^{\circ}24'$     | $127^{\circ}30'$     |
| $ge$ . . . . .   | $108^{\circ}30'$     | $108^{\circ}30'14''$ |
| * $mb$ . . . . . | $118^{\circ}48'$     | "                    |
| $he$ . . . . .   | $90^{\circ}0'10''$   | "                    |
| $em$ . . . . .   | "                    | $101^{\circ}8'15''$  |
| $be$ . . . . .   | $157^{\circ}31'30''$ | $157^{\circ}31'36''$ |

La hauteur du prisme déterminée par  $b^1$  est égale à 531,022, et les diagonales ont pour longueur : 793,353 et 608,761.

Les angles marqués \* ont servi de base aux calculs.

2° *Éther succinique neutre du menthol.* — Quand on chauffe en vase clos, vers 150° et pendant 48 heures, de l'acide succinique cristallisé et du menthol, on obtient, en opérant comme je l'ai indiqué pour l'éther benzoïque, un corps parfaitement cristallisé, qui n'est autre chose que l'éther succinique neutre du menthol, ainsi que le démontre la saponification par la potasse et l'analyse qui fournit les nombres suivants :

| Substance.             |        | Trouvé.          | Calculé pour C <sup>24</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup> . |
|------------------------|--------|------------------|---|
| CO <sup>2</sup> . . .  | 0.7420 | C. . . . . 72.78 | 73.09   |
| H <sup>2</sup> O . . . | 0.2635 | H. . . . . 10.52 | 10.65   |

Cet éther fond à 62°, bout en se décomposant un peu au-dessus de 220° (non corrigé) et se décompose aussi, sous l'action de la chaleur en tube scellé, en menthène et acide succinique.

M. CHARPENTIER est désigné pour représenter la Société à la réunion des Sociétés savantes qui aura lieu à Paris en avril 1882.

*Le Secrétaire annuel,*  
KOEHLER.

*Séance du 1<sup>er</sup> avril 1882.*

Présidence de M. BEAUNIS.

*Membres présents :* MM. Collignon, Feltz, Fliche, Hecht, Herrgott père, Humbert, Jacquiné, Macé, Wohlgemuth.

#### COMMUNICATIONS.

I. *Paléontologie végétale.* — MM. FLICHE et WOHLGEMUTH font une communication sur un *gisement de plantes de l'époque jurassique* dans le département des Ardennes; ces plantes consistent en algues et débris de végétaux terrestres, conifères et cycadées.

Les débris végétaux dont M. Fliche entretient la Société ont été rencontrés par M. Wohlgemuth, près de Poix (Ardennes). Étudiant le bathonien supérieur de cette localité, il poussa ses recherches jusqu'aux couches à *Rhynchonella decorata* et même jusqu'à l'*oolithe miliaire* qui supporte ces dernières.

Dans une carrière ouverte à la partie supérieure de cette oolithe miliaire, M. Wohlgemuth remarqua un grand nombre de plaques couvertes de débris végétaux qui paraissent former là une surface rappelant un fond sableux, couvert d'une prairie d'algues. La structure sableuse de la roche indique que ce fond couvert de plantes marines devait être situé à une faible profondeur et près du rivage marin de cette époque.

M. Wohlgemuth récolta plusieurs échantillons de ces plaques et pria M. Fliche de les étudier.

II. *Pathologie comparée.* — M. FELTZ fait connaître les résultats de ses expériences *sur les vaccinations anticharbonneuses.*

Les remarquables expériences de M. Pasteur concernant le vaccin du charbon ont vivement attiré l'attention de monde savant; elles nous ont d'autant plus intéressé personnellement que nous cherchions de notre côté un moyen de mettre les animaux à l'abri de la contamination charbonneuse. Nos expériences, rapportées dans la thèse du Dr Wackenheim, font preuve de nos nombreuses et inutiles tentatives. Les résultats de M. Pasteur connus, nous nous sommes hâté d'entrer dans la voie ouverte par l'illustre savant de l'Institut de France et nous avons entrepris, avec le concours de M. Baraban, chef de notre laboratoire, une série d'expériences analogues à celles de M. Pasteur.

Arrivés, après bien des tâtonnements, à faire des bouillons de poule très-limpides et stériles comme ceux que nous avons l'honneur de vous présenter aujourd'hui, nous avons cultivé le charbon dans nos bouillons neutres ou légèrement alcalinisés. Il nous a été facile de démontrer ainsi que nos cultures conservaient toujours la virulence du sang dont elles procédaient. Nous faisons passer sous les yeux de la Société différents spécimens de ces cultures, toutes très-pures; il est facile d'y constater au microscope les caractères distinctifs des filaments et des germes charbonneux.

En plaçant des cultures fraîches dans des étuves chauffées et maintenues rigoureusement à une température de 42 à 43 degrés, nous avons pu nous assurer, en inoculant à des intervalles déterminés le contenu de nos flacons, que le virus charbonneux perdait successivement de sa force en raison directe du temps de son exposition dans de l'air chauffé à 42 et 43 degrés, jusqu'à disparition complète de toute virulence. C'est ainsi que nous avons obtenu les flacons A 16 dont le contenu, parfaitement cultivable à 36-37 degrés, ne tue ni cobayes, ni lapins. Ce qui caractérise au microscope cette espèce de dégénérescence du charbon, c'est la ténuité des bactériidies et des grains qui s'y développent. Les lapins et les cobayes que nous vous présentons parfaitement bien portants, sont inoculés depuis huit jours et plus avec le contenu d'un de ces flacons A 16; ni cobayes, ni lapins ne se sont ressentis de cette opération.

Si, au lieu d'attendre le moment où le contenu des flacons de culture est tout à fait inoffensif, l'on inocule les cultures à des cobayes et à des lapins, à des intervalles de plus en plus rapprochés des premiers jours de l'exposition à 42-43 degrés, l'on ne tarde pas à se convaincre que ces cultures sont d'autant plus toxiques que l'on se rapproche davantage des premiers jours de l'expérience. L'on obtient ainsi très-facilement des cultures qui, inoculées à des lapins et à des cobayes, ne tuent ces animaux que dans des proportions de moins en moins fortes; tels sont les spécimens que nous vous présentons dans les flacons de

la série B. Ces cultures de charbon atténué ne diffèrent au microscope des cultures de charbon virulent que par la minceur des treillis filamenteux et le rapetissement des germes qu'on y rencontre. En présence des résultats des cultures qui donnent, dans des circonstances déterminées, des virus plus ou moins atténués, l'on ne saurait douter que la nature accomplit parfois la même opération que M. Pasteur et nous, et que c'est ainsi que l'on doit expliquer en grande partie le caractère de gravité plus ou moins accentué des épidémies charbonneuses.

L'étude comparative sur des lapins et des cobayes de mêmes virus atténués, nous a démontré que les lapins résistent bien mieux à leur action que les cobayes. S'il est difficile de trouver l'atténuation charbonneuse qui ne fait que rendre les cobayes malades sans les tuer, il est au contraire assez facile d'arriver à ce résultat pour les lapins. Il est donc démontré par ces expériences que le lapin est plus résistant au charbon que le cobaye.

Après avoir trouvé par tâtonnement des atténuations charbonneuses qui tuent les cobayes avec tous les signes du charbon, mais qui ne tuent que rarement les lapins, tout en les rendant pendant un certain temps plus ou moins malades, nous avons choisi l'une de ces atténuations qui ne tuait les lapins qu'à grand-peine et nous l'avons inoculée à une série de douze de ces animaux. Un seul lapin de cette série, dont nous vous présentons quelques individus, succomba avec les signes du charbon; les autres, plus ou moins malades pendant quelques heures ou quelques jours, survécurent tous. Dix d'entre eux furent inoculés quinze jours après la première inoculation avec une culture de charbon virulent; un témoin indemne de toute opération, inoculé en même temps que ces dix lapins avec la même culture de charbon virulent ne tarda pas à succomber au charbon; les autres au contraire résistèrent, sauf un seul qui mourut le septième jour.

Quinze jours après cette seconde inoculation, nous avons réinoculé aux neuf lapins survivants et parfaitement bien portants le sang d'un lapin qui venait de mourir charbonneux. Ils résistèrent tous à cette seconde inoculation. Le sang charbonneux inoculé à trois témoins tua ceux-ci en moins de trois jours. Il n'y a donc pas de doute, les neuf lapins de cette série sont vaccinés et ne sont plus susceptibles de prendre le charbon. Le temps nous apprendra combien durera cette immunité. L'atténuation employée pour arriver à ce résultat peut donc passer pour un bon vaccin, nous le conserverons avec soin pour des cultures. Nous ne doutons pas que si, au lieu d'inoculer immédiatement ce vaccin, nous avions inoculé primitivement, comme M. Pasteur, une atténuation charbonneuse inoffensive, nous aurions eu encore moins de cas de mort à déplorer. Nous ne les regrettons pas toutefois, car ils nous ont appris certains détails des plus intéressants sur lesquels nous allons un instant attirer votre attention. Parmi tous les lapins qui

succombent avec des virus atténués, il en est qui périssent franchement par le charbon, c'est-à-dire que leur sang est envahi par la végétation bactérienne, d'autres meurent plus tardivement et vivent huit et neuf jours. Ceux-ci se subdivisent en deux catégories bien distinctes : les uns ne paraissent pas charbonneux mais le sont, les autres ne le sont pas. Le sang des premiers ne renferme plus que si peu de bactériidies que l'on a peine à les retrouver et que le doute reste dans l'esprit; les cultures de ce sang réussissent cependant et l'inoculation du sang à des cobayes tue ces animaux avec tous les signes du charbon. Le doute sur le charbon de ces lapins ne saurait donc persister. En analysant avec soin les organes, l'on trouve chez les animaux de cette catégorie des taches hémorragiques de la muqueuse de l'estomac et de l'intestin; l'examen histologique démontre qu'il s'agit ici d'embolies capillaires constituées par des amas de bactériidies très-bien reconnaissables sur les coupes que nous vous présentons.

Les seconds ne sont plus charbonneux, car les cultures de leur sang restent stériles, les inoculations du sang à des cobayes ne tuent pas ces derniers et les plaques hémorragiques du tube digestif, s'il en reste, ne renferment plus de bactériidies caractérisées. Ces observations nous paraissent très-importantes. Ne nous donnent-elles pas une indication sur le *modus faciendi* de la nature dans la guérison du charbon généralisé? Ne s'agirait-il pas en effet, dans ces cas, d'une destruction et d'une élimination des bactériidies par le tube digestif?

*Le Secrétaire général,*  
D<sup>r</sup> HECHT.

*Séance du 16 mai 1882.*

Présidence de M. LE MONNIER.

*Membres présents* : MM. Arth, Beaunis, Bichat, Bleicher, Fliche, Floquet, Godfrin, Haller, Hecht, Köhler, Lemaire, Macé, Wohlgemuth.

#### COMMUNICATIONS.

**I. Botanique.** — M. LEMAIRE fait part à la Société du résultat de ses recherches sur des algues inférieures, les *Desmidiées*, qu'il a jusqu'ici observées dans les Vosges et en particulier dans les environs de Senones. Les espèces rencontrées par lui s'élèvent à plus de 180. Plusieurs de ces formes n'ont pas encore été signalées en France, et 3 espèces sont nouvelles.

L'auteur a aussi indiqué les appareils nécessaires à la récolte de ces êtres, ainsi que les divers procédés que l'on peut employer pour obtenir des préparations microscopiques de ces petits végétaux.

II. Zoologie. — M. KÆHLER expose à la Société les *Essais d'hybridation entre diverses espèces d'Échinides* qu'il a entrepris récemment à Marseille.

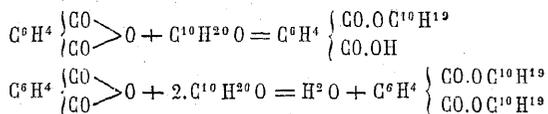
Les expériences ont porté sur les espèces suivantes : *Strongylocentrotus lividus*, *Psammechinus pulchellus*, *Sphærechinus granularis*, *Dorocidaris papillata*, et *Spatangus purpureus*. Dans la plupart des expériences, il a obtenu des *Pluteus* hybrides normalement et régulièrement développés ; dans d'autres cas, le développement s'arrêtait à la phase *Blastula* ou *Gastrula*.

M. Kœhler insiste particulièrement sur la possibilité de féconder les œufs du *Spatangus* par les spermatozoïdes du *Psammechinus* ; fait assez curieux puisque ces deux types appartiennent à des ordres distincts et présentent des différences anatomiques considérables. Il appelle également l'attention sur un autre fait : de ce que les œufs d'une espèce sont fécondés par les spermatozoïdes d'une autre espèce et arrivent à l'état de *Pluteus*, il ne s'ensuit pas que la réciproque soit vraie. Ainsi les ovules du *Spatangus* sont parfaitement fécondés par les spermatozoïdes du *Psammechinus*, tandis que les ovules de ce dernier, soumis à l'influence du sperme de *Spatangus*, restent pour la plupart intacts, les autres arrivant à peine au stade *Blastula*.

M. Kœhler dit ensuite quelques mots sur l'organe d'excrétion des oursins réguliers dont la structure se rapproche, par plusieurs points, de celle de l'organe excréteur des Irréguliers.

Il présente aussi à la Société quelques échantillons d'une variété de *Strongylocentrotus lividus* à tête très-aplatie et à piquants gros et courts trouvés à Martigues, près de l'embouchure du Rhône et par conséquent vivant dans l'eau saumâtre.

III. Chimie. — M. ARTH fait une communication sur les *Éthers phtaliques du menthol*. Par l'action du menthol sur l'anhydride phtalique, on peut obtenir deux éthers, l'un acide, l'autre neutre, suivant que l'on met en présence d'une molécule d'anhydride, une ou deux molécules d'alcool mentholique :



L'éther acide se présente sous la forme d'un précipité visqueux qui se solidifie après quelques jours ; on le débarrasse d'un petit excès d'acide phtalique en faisant bouillir avec de l'eau et décantant sans laisser refroidir, puis on enlève un peu de menthol qui reste, en agitant la solution dans le carbonate de soude avec un peu d'éther. — Séché vers 50°, c'est une poudre blanche très-légère, fondant à 110°

en se ramollissant à une température un peu inférieure. La dissolution alcoolique ne fournit pas de cristaux par évaporation.

Voici les résultats d'une analyse de ce composé :

| Substance.   | 0.3799                                 |   | Trouvé. | Calculé pour $C^{18}H^{20}O^4$ . |
|--------------|--|---|---------|----------------------------------|
| $CO^2$ . . . | 0.9861 ; ce qui fait en centièmes : G. |   | 70.78   | 71.05                            |
| $H^2O$ . . . | 0.2718                                 | — | H. 7.95 | 7.89                             |

La potasse alcoolique dédouble ce corps en acide phtalique et menthol. En présence de l'eau, il décompose les carbonates métalliques ; les sels alcalins sont solubles et incristallisables, leurs dissolutions font la double décomposition avec les sels des métaux lourds et produisent des précipités de couleur variable avec les différents métaux. Le sel de magnésium cristallise en paillettes nacrées à peu près insolubles dans l'eau froide, et fort peu solubles dans l'eau bouillante.

0.651 de ce sel ont fourni 0.111 de pyrophosphate de Mg = 3.68 p. 100 de magnésium.

Calculé pour  $C^{26}H^{46}O^8Mg$  : 3.80.

L'éther neutre, qui accompagne toujours en petite quantité l'éther acide, cristallise en petits prismes groupés en feuilles de fougère de sa dissolution dans l'alcool bouillant, qui le dissout assez difficilement, du reste. Il est plus soluble dans l'éther, et se dispose alors en gros cristaux maclés et peu nets. Il fond à 133°. Comme le précédent, il fournit de l'acide phtalique et du menthol par l'action de la potasse alcoolique et l'analyse a donné :

| Substance.   | 0.3540                                 |   | Trouvé. | Calculé pour $C^{28}H^{32}O^4$ . |
|--------------|--|---|---------|----------------------------------|
| $CO^2$ . . . | 0.9834 ; ce qui fait en centièmes : G. |   | 75.75   | 76.01                            |
| $H^2O$ . . . | 0.3063                                 | — | H. 9.61 | 9.50                             |

PRÉSENTATION. — MM. Bichat et Floquet présentent M. Blondlot, comme membre titulaire de la Société des sciences.

*Le Secrétaire annuel,*  
KOEHLER.

*Séance du 2 juin 1882.*

Présidence de M. LE MONNIER.

*Membres présents :* MM. Arth, Bleicher, Godfrin, Fliche, Floquet, Haller, Hecht, Jacquiné, Köhler, Lemaire, Oberlin, Wohlgenuth.

M. Mathieu-Mieg, de Mulhouse, collaborateur de M. Bleicher, assiste à la séance.

#### COMMUNICATIONS.

I. Zoologie. — M. KÖHLER expose le résultat de ses recherches *sur l'anatomie de quelques Échinides irréguliers* appartenant aux genres

suivants qui vivent sur les côtes de Provence : *Spatangus*, *Echinocardium*, *Brissus*, *Brissopsis* et *Schizaster*.

Il fait remarquer que ces divers types présentent, dans la disposition des organes internes, des particularités intéressantes qui les séparent très-nettement les uns des autres. Les différences observées portent surtout sur le trajet du vaisseau marginal interne et sur la distribution des vaisseaux qu'il fournit, ainsi que sur le trajet du siphon et du canal du sable. Tandis que chez les échinides réguliers l'organisme ne subit que de légères modifications de détail, au contraire chez les irréguliers les divers appareils internes ont subi de nombreuses différenciations.

Une disposition remarquable, observée chez les genres *Brissus* et *Brissopsis*, est l'existence d'un canal qui s'ouvre de part et d'autre dans la 2<sup>e</sup> courbure de l'intestin, et qui doit remplir des fonctions analogues à celles du siphon : c'est une sorte de siphon accessoire. Les genres *Brissus* et *Brissopsis*, tout en appartenant à la même famille, présentent cependant quelques différences importantes : chez le *Brissus*, le trajet du siphon est beaucoup plus long ; la branche de communication, au lieu d'être rectiligne comme chez les autres types, présente une anse assez longue avant d'arriver aux anneaux péribucaux ; le vaisseau marginal interne ne donne des rameaux qu'à la face dorsale du tube digestif, tandis que chez le *Brissopsis* il en donne aussi bien à la face ventrale qu'à la face dorsale.

II. Géologie. — M. BLEICHER fait, en collaboration avec M. Mathieu-Mieg, de Mulhouse, une communication sur le *terrain carbonifère marin de la Haute-Alsace*.

M. Bleicher annonçait, il y a six mois, la découverte de ce terrain, représenté à Oberburbach, par un gisement de grauwacke contenant les fossiles marins de l'horizon de Visé (Belgique).

Une excursion faite pendant les vacances de Pâques a amené les auteurs de cette communication à reconnaître un nouvel horizon fossilifère du carbonifère marin, à peu de distance du premier, mais sur le flanc opposé de la vallée, le long du chemin qui mène à la ferme dite *Puttig*.

Il existe là des schistes plus ou moins métamorphiques, riches en brachiopodes, lamellibranches, gastéropodes de petite taille. Les trilobites y sont représentés par le genre *Phillipsia*. Ils se développent au-dessus d'alternances de grauwacke et de mélaphyre, dont l'âge est ainsi déterminé. De plus, et c'est là le point le plus important de cette découverte, ces schistes à faune marine sont recouverts par la grauwacke à plantes de Burbach, illustrée par les travaux de Schimper et de Kœchlin-Schlumberger. Le porphyre rouge du Rothhûtel vient clore la série des couches dont M. Bleicher donne une coupe au tableau, après avoir présenté à ses collègues de la Société une série de fossiles végétaux et animaux de ce nouveau gisement.

Le résultat de ces recherches est donc de fixer l'âge de la flore du *Kulm* de Burbach, de Thann, par rapport à la faune carbonifère marine, de fixer aussi l'âge des mélaphyres et du porphyre rouge qui sont associés aux couches carbonifères.

III. Botanique. — M. LE MONNIER donne le résultat de ses recherches sur les *relations vasculaires qui existent entre le bourgeon et la feuille*.

RAPPORTS ET PRÉSENTATIONS. — M. Floquet fait un rapport verbal sur la candidature de M. Blondlot, maître de conférences à la Faculté des sciences, au titre de membre titulaire; M. Blondlot, outre sa thèse de doctorat ès sciences, est auteur de plusieurs travaux de physique.

M. Blondlot est élu à l'unanimité membre titulaire de la Société des sciences.

MM. Haller et Bleicher présentent M. Held comme membre titulaire; M. Held est pharmacien de 1<sup>re</sup> classe, licencié ès sciences physiques, chef des travaux à l'École supérieure de pharmacie; il fait en ce moment des recherches de chimie qu'il espère communiquer sous peu à la Société.

M. Held est élu à l'unanimité membre titulaire de la Société.

*Le Secrétaire annuel,*  
KOEHLER.

Séance du 16 juin 1882.

Présidence de M. LE MONNIER.

*Membres présents* : MM. Bichat, Fliche, Floquet, Haller, Held, Kœhler, Lemaire, Le Monnier, Volmerange.

M. LE MONNIER exprime les douloureux regrets que fait éprouver à la Société la mort d'un de ses membres les plus dévoués, M. Delbos, professeur à la Faculté des sciences.

#### COMMUNICATIONS.

I. Zoologie. — M. KÖEHLER montre que les *vésicules de Poli* des oursins réguliers, considérées jadis comme des expansions contractiles du vaisseau péribuccal, doivent être considérées comme un appareil d'excrétion. La structure caverneuse de ces organes très-pauvres en éléments musculaires, l'existence d'éléments cellulaires à protoplasma ramifié, de nombreuses granulations réunies en masses plus ou moins considérables et de cristaux cubiques, lui permettent de considérer ces vésicules comme des organes d'excrétion plutôt que des organes destinés, par leur contraction, à favoriser le cours du sang. D'ailleurs, cette structure se rapproche beaucoup de celle qu'il a reconnue dans l'organe excréteur du spatangue.

II. Chimie. — MM. HALLER et HELD exposent à la Société les résultats de leurs recherches sur l'action du chlorure de cyanogène sur l'éther acéto-acétique sodé. (Ce mémoire paraîtra *in extenso* dans le Bulletin de la Société.)

M. BICHAT donne à la Société l'analyse des travaux de M. Blondlot.

Le Secrétaire annuel,  
KÖHLER.

---

Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1882.

Présidence de M. LE MONNIER.

Membres présents : MM. Arth, Beaunis, Bleicher, Bichat, Blondlot, Charpentier, Floquet, Friant, Godfrin, Haller, Hecht, Held, Köhler, Le Monnier, Wohlgemuth.

COMMUNICATIONS.

I. Chimie. Sur une campholuréthane gauche dérivée d'un camphol gauche instable. — M. HALLER, en partant du camphol gauche instable, est arrivé à préparer une campholuréthane déviant la lumière polarisée à gauche. Le procédé suivi pour cette préparation est analogue à celui qui lui a servi à produire la campholuréthane droite, précédemment décrite sous le nom de cyanate de bornéol.

Le camphol gauche employé dans cette préparation avait un pouvoir rotatoire  $(\alpha) O = -22^\circ$ . L'uréthane obtenue avait un pouvoir rotatoire  $(\alpha) O = -16^\circ 5$ . Elle se dépose de sa solution aqueuse en aiguilles bien plus petites que celles de l'uréthane droite.

La solution alcoolique l'abandonne sous la forme de cristaux confus, chagrinés et dont il a été impossible de déterminer la forme cristalline. M. Haller se propose du reste de revenir sur ce travail.

II. — M. HELD expose le résultat de ses recherches sur les dérivés cyanés de l'éther acétylacétique. Ce travail paraîtra *in extenso* dans le Bulletin de la Société.

III. Physique. — MM. BICHAT et BLONDLOT font une communication sur les oscillations du plan de polarisation.

MM. E. Bichat et R. Blondlot ont étudié le mouvement qu'éprouve le plan de polarisation d'un rayon lumineux traversant un corps transparent placé dans une bobine, lorsqu'on fait passer à travers le fil de cette bobine le courant de décharge d'une batterie de Leyde. Ils ont vu que lorsque la décharge est oscillatoire, le plan de polarisation a

*lui-même un mouvement oscillatoire.* De plus, en étudiant simultanément dans un miroir tournant la lumière de l'étincelle et celle de l'appareil de polarisation, les auteurs sont arrivés à cette conclusion, importante pour la théorie, qu'il y a *simultanéité* entre le phénomène électrique et le phénomène optique.

Le Secrétaire annuel,

KÄHLER.

Séance du 15 juillet 1882.

Présidence de M. LE MONNIER.

I. Géologie. — Communication de M. BLEICHER sur l'oolithe inférieure de Meurthe-et-Moselle.

L'oolithe inférieure de Meurthe-et-Moselle se compose, de bas en haut, de trois horizons paléontologiques : horizon de l'*Ammonites Murchisonæ*, horizon de l'*A. Sowerbyi*, horizon de l'*A. Humphriesianus*.

M. Bleicher admet ces divisions, en faisant remarquer que dans l'étude qu'il a faite pas à pas de cet étage, depuis Longwy jusqu'à Favières, sur environ 120 kilomètres de longueur, il n'a rencontré qu'un seul débris de l'*A. Sowerbyi*; que, de plus, il a trouvé, contrairement à ce qui est généralement admis, l'*A. Humphriesianus* jusque immédiatement au-dessous des couches à *Ostrea acuminata*.

Il ne s'occupera aujourd'hui que des deux horizons paléontologiques supérieurs de l'oolithe inférieure, l'horizon à *A. Murchisonæ* ayant été étudié dans une précédente communication relative au minerai de fer.

L'horizon à *A. Sowerbyi* est très-limité comme épaisseur, on pourrait même dire qu'il n'existe que sous la forme de lentilles ou minces couches, et en certains points seulement (Champigneulle, Pierre-la-Treiche). Il contient du reste à peu près la même série de fossiles que l'horizon à *Murchisonæ*.

La série corallienne, ou de la castine, forme à elle seule la majeure partie de l'horizon à *A. Humphriesianus*. Elle est séparée de la précédente par une puissante masse de calcaire sableux, souvent roux, qui conserve ses caractères d'un bout du département à l'autre.

La série corallienne, au contraire, varie beaucoup, et souvent à de courtes distances. Lorsqu'elle est complète, elle se compose, de bas en haut, d'un calcaire oolithique gris à *Clypeus angustiporus Cott.*, d'une masse inférieure de polypiers, de calcaires compactes taraudés à échinides, *Nerinea Lebruniana*, *Phasianella striata*, de calcaires oolithiques cannabins, d'une masse supérieure de polypiers, pouvant passer latéralement à un calcaire oolithique plus ou moins miliare, ou à des calcaires gréseux avec impressions végétales.

Elle peut être incomplète, privée plus ou moins de polypiers et formée de calcaires sableux (environs de Briey, de Homécourt). Cette

forme particulière de la castine pourrait être considérée comme le facies normal de la partie supérieure de l'oolithe inférieure. On y reconnaît du reste un certain nombre d'espèces qui se rencontrent aussi dans la castine, mais il y a ici prédominance des mollusques des fonds de sable.

En général, on peut dire que la faune a varié avec la nature des fonds, et que ceux-ci ont souvent changé pendant la période des dépôts oolithiques inférieurs, par suite d'oscillations lentes et de courants.

On peut, en effet, admettre quatre oscillations lentes; les deux premières très-rapprochées correspondent aux deux conglomérats du minerai de fer oolithique, c'est-à-dire à l'horizon de l'*A. Murchisonæ*; les deux autres, séparées des premières par le grand intervalle de calme pendant lequel s'est déposé le calcaire roux, ont eu lieu pendant la période corallienne ou de la castine, et correspondent aux deux masses de polypiers, séparées par des strates oolithiques.

On trouve la trace de courants dans l'oolithe inférieure tout entière, mais surtout dans sa partie supérieure, où M. Bleicher a découvert de nombreux débris de plantes, conifères, cycadées, fougères, naïadées, qui ont fait l'objet d'un mémoire publié récemment dans le *Bulletin* de notre Société, en collaboration avec M. le professeur Fliche. Les faits paléontologiques les plus importants qu'on ait à signaler pendant cette longue période sont :

L'apparition des échinides irréguliers avec l'*A. Murchisonæ*, la richesse de formes et la variété des échinides réguliers des genres *Cidaris*, *Pseudodiadema*, *Stomechinus* dans les récifs coralliens, la rareté des céphalopodes, et en général la rareté des fossiles dans les calcaires sableux.

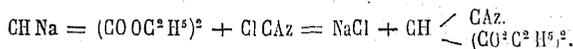
Il est à remarquer, enfin, que les premières couches sableuses ou marneuses de la grande oolithe ou bathonien qui succèdent immédiatement dans l'ordre des temps aux formations oolithiques inférieures ont un grand nombre de fossiles communs avec ces derniers.

M. Bleicher complète l'exposé de ses recherches en traçant au tableau un profil de la région oolithique inférieure de Longwy à Favières, à l'aide duquel il fait voir les modifications brusques et les passages latéraux des différentes couches de la série corallienne, en opposant ce caractère de variabilité excessive à l'uniformité du calcaire roux sous-jacent.

II. Chimie. — M. HALLER fait sur l'éther cyanomalonique et un certain nombre de ses dérivés métalliques la communication suivante :

M. Haller expose les résultats qu'il a obtenus en traitant l'éther malonique sodé par un courant de chlorure de cyanogène.

La réaction se passe d'après l'équation suivante :





L'expérience a permis de constater les faits suivants :

1° L'air échauffé laisse passer le courant de la pile la plus faible. (Ce fait, annoncé par M. Ed. Becquerel en 1855, avait été à tort mis en doute par plusieurs physiciens éminents) La conductibilité ne se montre qu'à partir de la chaleur rouge.

2° L'échauffement inégal de deux électrodes du même métal plongées dans l'air chaud produit des forces électro-motrices considérables : l'électrode la plus chaude est le pôle négatif.

3° L'air chaud suit la loi des tensions de Volta.

4° Les électrodes en platine qui ont servi à transmettre le courant à travers une couche d'air chaud présentent le phénomène de la polarisation voltaïque, ou du moins un phénomène se présentant sous le même aspect.

L'auteur pense qu'on peut résumer tous ces faits dans l'énoncé suivant :

L'air, qui à la température ordinaire est un diélectrique parfait, devient à haute température un diélectrique imparfait.

**II. Géologie.** — M. BLEICHER communique à la Société le résultat des recherches qu'il a faites *en Alsace* avec M. Mathieu Mieg *sur le terrain carbonifère marin* et sur le carbonifère à plantes ou *culm*. Les gisements d'Oberburbach, dont il annonçait la découverte, il y a six mois, ne sont plus isolés. Ils se relient avec d'autres gisements situés plus au nord, le long de la chaîne des Vosges, sur les flancs du Ballon de Guebwiller, au lieu dit *Kohlschlag* et dans les environs de Murbach. Des schistes noirs à plantes et à fossiles marins de petite taille y affleurent immédiatement au-dessus des mélaphyres, c'est-à-dire dans les mêmes conditions qu'à Oberburbach.

Poursuivant leurs recherches le long de la chaîne, vers le nord, MM. Bleicher et Mieg ont retrouvé dans la vallée de la Bruche, sur les confins de l'ancien département du Bas-Rhin et de la partie annexée du département des Vosges, les traces évidentes de la présence du carbonifère ancien à plantes.

A 600 mètres du village de Visch, sur les bords de la route, dans une fouille récente, ils ont découvert des bancs de grauwacke métamorphique riches en débris végétaux pouvant être rapportés au *Sagenaria Weltheimiana* et au *Bornia* (calamite) *radiata*.

Ce gisement ne leur paraît pas isolé; ils pensent qu'il se relie avec un autre gisement de schistes à plantes (*Sagenaria Weltheimiana*) qui se trouve en amont, dans la première tranchée du chemin de fer de Molsheim-Rothau, en aval de la gare de Schirmeck, et que les calcaires-marbres de Rüss et de Schirmeck, considérés jusqu'ici comme dévoniens, sont en réalité carbonifères, en relation intime avec les schistes et les grauwackes à plantes de la vallée de la Bruche.

Les auteurs de cette communication ont été frappés de l'air de parenté des séries de roches de cette vallée avec celles de la vallée de Thann et du vallon de Burbach, et ont retrouvé ces mêmes caractères jusque dans l'îlot de Weiler, près de Wissembourg, où M. Daubrée avait indiqué la présence de Polypiers dévoniens.

Ces nouvelles recherches les amènent à admettre que, entre l'axe granitique des Vosges et la série permienne, tria-jurassique et tertiaire, qui forme les premiers contreforts du massif et les collines sous-vosgiennes, il existe, au nord, dans la vallée de la Bruche et près de Wissembourg, au sud, de la vallée de Guebwiller à la limite méridionale de l'Alsace, deux zones assez larges de carbonifère ancien.

Ce carbonifère ancien du versant alsacien des Vosges a, surtout dans la zone sud, le caractère mixte d'une formation marine et terrestre. Les Fougères et les Lépidodendrées y accompagnent partout, à la partie inférieure de ce terrain, les Trilobites, les Productus, etc. Dans la zone du nord, ce caractère est moins saillant; il y aurait eu là, si l'on admet que les calcaires-marbres de Schirmeck sont de l'âge carbonifère, un facies particulier, plus riche en Polypiers et Bryozoaires que celui du midi de l'Alsace, mais dans lequel les Brachiopodes ont dû être représentés. En résumé, le terrain carbonifère ancien d'Alsace apparaît à MM. Bleicher et Mieg comme un ensemble de couches d'une épaisseur considérable, ordinairement pénétré vers sa base de méla-phyres, de porphyres rouges, coupé de filons verticaux de minette ou filonnets métallifères, présentant à sa base des fossiles marins mêlés à des plantes terrestres, perdant les premiers plus haut, où il prend un caractère absolument terrestre. Le carbonifère ainsi compris n'est que le terme inférieur de la série connue sous le nom de grauwacke des Vosges, et ces deux termes sont reliés l'un à l'autre par quelques espèces communes de plantes, parmi lesquelles il convient de citer en première ligne *Sagenaria Wellheimiana*.

*Le Secrétaire annuel,*  
GODFRIN.

Séance du 1<sup>er</sup> décembre 1882.

Présidence de M. LE MONNIER.

*Membres présents* : MM. Arth, Beaunis, Bichat, Blondlot, Charpentier, Fliche, Floquet, Jaquiné, Kœhler, Macé, Wohlgenuth.

*Rapports et présentations*. — M. Fliche fait un rapport verbal sur la candidature de M. Henry, licencié ès sciences naturelles, professeur adjoint à l'École forestière et auteur de plusieurs travaux de botanique forestière.

M. Henry est élu à l'unanimité membre titulaire de la Société.

M. Macé fait un rapport verbal sur la candidature de M. Vuillemin, préparateur d'histoire naturelle à la Faculté de médecine, qui s'occupe d'histoire naturelle des cryptanaires de la région et prépare en ce moment un travail sur les hépatiques qu'il compte présenter prochainement à la Société.

M. Vuillemin est élu à l'unanimité membre titulaire de la Société.

Enfin, M. Liégeois, docteur en médecine à Bainville, présenté dans la dernière séance par MM. Gross et Hecht, est déclaré à l'unanimité membre correspondant de la Société.

MM. Le Monnier et Wohlgenuth présentent M. Thoulet comme membre titulaire.

#### COMMUNICATIONS.

**Astronomie.** — M. FLOQUET entretient la Société du passage de Vénus sur le soleil le 6 décembre ; il expose les conditions dans lesquelles le phénomène doit se produire et les problèmes astronomiques que son étude attentive permet de résoudre.

*Le Secrétaire annuel,*  
KOEHLER.

---

#### *Séance générale annuelle du 23 décembre 1882.*

Présidence de M. LE MONNIER.

La Société tient sa *Séance générale annuelle* dans la salle de physique de la Faculté des sciences.

*Membres présents :* MM. Beaunis, Bichat, Bleicher, Blondlot, Collignon, Floquet, Friant, Godfrin, Haller, Hecht, Held, Henry, Herrgott père, Alph. Herrgott, Humbert, Jaquiné, Köchler, Kuntzmann, Lederlin, Lemaire, Le Monnier, Oberlin, Schlagdenhauffen, Volmerange, Vuillemin. — Un grand nombre de personnes étrangères à la Société assistent à cette séance.

#### COMMUNICATIONS.

**I. Géologie.** — M. BLEICHER entretient la Société des *nouveaux gisements pétrolifères de l'Alsace* et expose les résultats des nouveaux sondages entrepris en Basse-Alsace pour l'extraction du pétrole.

Après avoir esquissé à grands traits les caractères minéralogiques et paléontologiques des étages tertiaires du versant alsacien des Vosges, au milieu desquels se trouvent les gisements pétrolifères, il fait l'histoire des mines de Pechelbronn qui sont au centre de la région minière. Il fait voir que l'importance de ces mines n'a fait qu'augmenter depuis la fin du siècle dernier, époque à laquelle on a commencé à

extraire des galeries du sable bitumineux, qui servait à fabriquer des huiles lourdes pour graissage des machines.

Les nouveaux sondages ont mis au jour un vrai pétrole, fluide, comparable au pétrole d'Amérique et du Caucase à sa sortie des puits d'extraction. C'est sur les bords du ruisseau Rouge, affluent de la Seltzbach, au S.-S.-O. des anciens travaux, que M. Le Bel, ancien élève de l'École polytechnique, chimiste distingué, dont la famille possède Pechelbronn depuis 1768, trouva dans les premiers jours d'avril 1882, à une profondeur de 136 mètres, une source de pétrole jaillissant à la surface avec une pression de 14 à 15 atmosphères.

Le débit de cette source s'est maintenu, depuis cette date, à environ 10,800 kilogr. par jour, quoique la section du forage soit extrêmement faible. Cette nouvelle huile de pétrole fournit de 50 à 60 p. 100 de pétrole raffiné comparable en tout point au pétrole d'Amérique.

La réussite de M. Le Bel a provoqué de nombreux travaux de sondages et de recherches dans le périmètre compris entre Wërth-sur-Sauer, Gunstelt, Haguenaü, Wissembourg, mais jusqu'ici on n'a pu amener au jour que de l'eau salée sur laquelle surnageaient des indices d'huile.

M. Bleicher termine sa communication en étudiant la question d'avenir de la nouvelle mine de pétrole de Pechelbronn et en discutant la question si controversée de l'origine de ce combustible minéral, qu'il rapproche, par des considérations géologiques et paléontologiques, des gisements de la région du Caucase, plutôt que des gisements de la région classique de l'huile aux États-Unis et au Canada.

M. WOLGEMUTH expose les résultats auxquels l'ont conduit ses études géologiques de la région de l'Est et apprécie la valeur des caractères paléontologiques en géologie. Son étude se rapporte au jurassique moyen (callovien, oxfordien, corallien), dont il explore depuis 4 ans les affleurements à l'Est du bassin de Paris, c'est-à-dire dans les Ardennes, la Meuse, Meurthe-et-Moselle, les Vosges, la Haute-Marne, l'Aube et la Côte-d'Or.

Après avoir rappelé les principes admis par d'Orbigny, puis par M. Hébert sur les limites des étages et la valeur des caractères tirés de l'étude des fossiles, il cherche à montrer, d'après ses propres observations, que les caractères paléontologiques ne sont pas absolument rigoureux lorsqu'il s'agit des zones ou subdivisions des étages; que les faunes anciennes ont dû subir des déplacements causés par les oscillations du sol, déplacements qui, combinés avec une sédimentation continue, nous font l'effet d'une marche oblique des espèces fossiles à travers la série des couches horizontales qui composent un même étage. Il ne croit donc pas qu'on puisse admettre que toutes les couches renfermant une même espèce fossile se soient déposées rigoureusement à la même époque. Ceci s'applique même aux Ammonites qui, comme

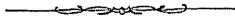
animaux nageurs, ont cependant toujours été regardées comme caractéristiques.

Pour M. Wohlgemuth, trouver l'âge relatif d'une couche est un problème complexe qu'on ne peut résoudre qu'en réunissant le plus de données stratigraphiques et paléontologiques possible ; donc on ne peut espérer trouver une solution avec le seul aide de la paléontologie, surtout si, comme on le fait trop souvent, on s'adresse seulement à une ou deux espèces fossiles que l'on croit caractéristiques.

**II. Physique.** — MM. BICHAT et BLONDLOT présentent à la Société l'*électromètre capillaire de Lippmann*. Par une nombreuse série d'expériences de projection, ils font apprécier combien est grande la simplicité en même temps que la sensibilité de cet instrument et en démontrent ainsi la valeur.

La séance est levée à six heures du soir.

*Le Secrétaire annuel,*  
KOEHLER.



# ÉTUDE

DE

# L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE

ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

Par M. HELD

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE, CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES  
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

---

## INTRODUCTION

L'étude des dérivés de l'éther acétylacétique, faite d'une façon très-étendue par un grand nombre de chimistes, ainsi que le prouve l'historique de la question, présentait une lacune.

On ne connaissait en effet de cet éther aucun dérivé cyanogéné analogue aux dérivés chlorés étudiés par M. Allihn et par M. Conrad. Sur les conseils de M. Haller, qui poursuit son étude sur l'action du cyanogène et du chlorure de cyanogène sur les molécules organiques sodées, nous avons essayé de combler cette lacune et cherché à obtenir les produits cyanés de substitution d'une partie des nombreux dérivés de cet éther.

L'introduction du radical cyanogène dans ces molécules souvent si complexes permettait d'espérer des résultats intéressants tant au point de vue de ces composés eux-mêmes que des nombreux dérivés auxquels ils devaient donner naissance.

Lorsque j'ai commencé ce travail sous l'inspiration de M. Haller et en collaboration avec lui, mon intention était, le premier

fait une fois établi par nous, de poursuivre pour mon propre compte l'étude de ces dérivés multiples et d'en faire l'objet d'un travail beaucoup plus complet que celui que je publie aujourd'hui.

Malheureusement, les circonstances ne me permettent pas de remplir complètement la tâche que je m'étais imposée, et m'obligent à publier aujourd'hui les résultats encore bien incomplets que j'ai obtenus jusqu'ici, quitte à continuer cette étude quand le temps me le permettra.

Je diviserai ce travail en trois chapitres :

Le premier, comprenant le résultat des recherches faites en commun avec M. Haller, traitera de la préparation de l'éther acétylacétique avec quelques légères modifications apportées par nous au procédé indiqué par Wislicenus; de la préparation de l'éther acétylcyanacétique et de ses propriétés.

Dans le deuxième chapitre je passerai en revue les différentes combinaisons salines de l'éther acétylcyanacétique et leurs propriétés.

Enfin, dans le dernier chapitre j'étudierai quelques produits de substitution de cet éther, en particulier l'éther acétylcyanobromacétique et les éthers acétyléthyl et acétylméthylcyanacétiques et leurs produits dérivés.

## HISTORIQUE.

L'éther acétylacétique a déjà été l'objet de nombreux travaux. Découvert par *Geuther* en 1863, il a été surtout étudié dans ces derniers temps par *Wislicenus* et ses élèves.

Nous allons indiquer brièvement les nombreux dérivés auxquels il a donné naissance.

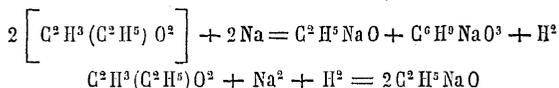
Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, l'éther acétylacétique a été préparé par *Geuther* (1), qui l'a obtenu d'abord par l'action

(1) *GEUTHER*, *Jahresbericht*, 1863, p. 323. — *Zeitschr. f. Chemie*, nouv. série, t. II, p. 5. — *Bull. Soc. chimiq.*, 1866, t. VI, p. 224.

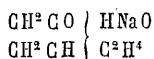
du sodium sur l'acétate d'éthyle chauffé dans un courant d'hydrogène.

Il obtenait de cette manière une masse cristalline formée d'un mélange d'éthylate de sodium et d'un composé sodé qu'il appela éthyldiacétate de sodium.

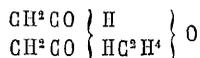
Ce composé sodé, lavé à l'éther, était traité par un courant de gaz chlorhydrique sec, puis lavé à l'eau, desséché sur du chlorure de calcium et rectifié. Le produit, rectifié à 180°, constituait de l'acide éthyldiacétique à peu près pur. *Geuther* montra que, dans l'action du sodium sur l'éther acétique, il se formait exclusivement de l'éthylate de sodium et de l'éthyldiacétate de sodium (1), d'après les formules :



Au début, *Geuther* considéra le composé  $\text{C}^6\text{H}^9\text{NaO}^3$  comme du diméthylène carbonéthylénate de sodium



dont l'acide aurait la constitution



acide qu'il appela plus tard acide éthyldiacétique, et qui n'est autre que l'éther acétylacétique.

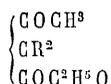
Après *Geuther*, *Frankland* et *Duppa* (2) étudièrent l'action consécutive du sodium et des iodures de méthyle, d'éthyle, d'amyle sur l'éther acétique.

Ces chimistes admettaient dans ces réactions la formation de deux classes de corps : les premiers, qu'ils appelaient éthers carbokétoniques, résultant de la duplication de la molécule d'éther acétique; les seconds résultant de la substitution de groupes alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans le méthyle de l'acide acétique.

(1) GEUTHER, *Jahresbericht*, 1868, p. 511.

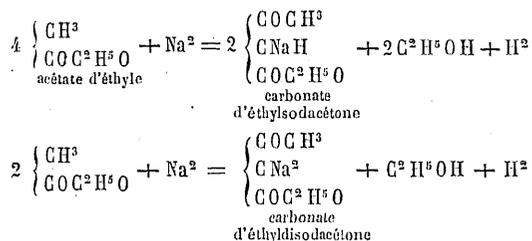
(2) FRANKLAND et DUPPA, *Ann. chim. et phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XI, p. 487.

Ils attribuaient à la première classe la formule

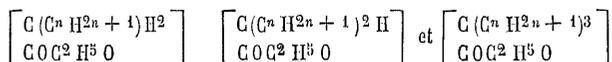


R représentant l'hydrogène ou un radical primaire.

Ils formulaient la réaction :



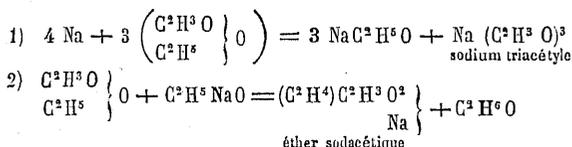
La seconde classe de ces corps répondait aux formules générales



et dérivait des composés mono, di et trisodés correspondants.

Les auteurs admettaient dans la réaction un dégagement d'hydrogène, fait que nient absolument *Wanklyn* (1), *Ladenburg* (2), *Oppenheim* et *Precht* (3).

*Wanklyn* prétend qu'il ne se dégage d'hydrogène qu'autant que l'éther acétique renferme de l'alcool, et rend compte de la production d'éther acétylacétique par les formules :



*Oppenheim* et *Precht* n'admettent pas cette dernière interprétation : pour eux, la réaction est la suivante :

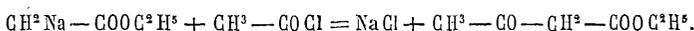
- 1)  $\text{CH}^3 - \text{COOC}^2\text{H}^5 + \text{Na} = \text{C}^2\text{H}^5\text{ONa} + \text{CH}^3\text{CO}.$
- 2)  $\text{CH}^3 - \text{CO} + \text{CH}^3 - \text{COOC}^2\text{H}^5 + \text{Na} = \text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHNa} - \text{COOC}^2\text{H}^5 + \text{H}^2.$
- 3)  $\text{CH}^3 - \text{COOC}^2\text{H}^5 + \text{H}^2 + \text{Na}^2 = 2\text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}.$

(1) WANKLYN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1868, p. 427. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 43.

(2) LADENBURG, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1870, p. 305.

(3) OPPENHEIM et PRECHT, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1876, p. 318.

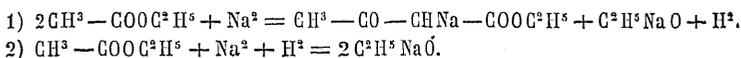
Avant eux, *Mixter* (1) avait réussi à préparer l'éther acétylacétique par l'action du chlorure d'acétyle sur le produit brut de l'action du sodium sur l'éther acétique :



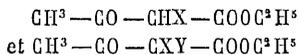
*Sesemann* (2) avait obtenu de même les acides benzyl et dibenzylacétiques par action du chlorure de benzyl sur l'éther acétique sodé.

C'est à *Wislicenus* (3) que revient l'honneur d'avoir expliqué d'une façon bien claire le mode de production de l'éther acétylacétique et des nombreux produits secondaires obtenus par *Frankland* et *Duppa*.

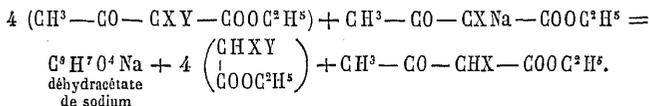
Pour ce chimiste, la formation de l'éther acétylacétique peut se représenter par les deux formules :



D'autre part, en traitant par des iodures alcooliques les éthers acétylsodacétique et acétyldisodacétique, *Wislicenus* obtint des composés répondant aux formules :



où X, Y représentent des radicaux alcooliques; c'est par l'action sur ces composés de substitution des éthers acétylméthyl et acétyléthylsodacétiques que l'auteur parvint à expliquer la production des éthers mono et dialkylacétiques de *Frankland* et *Duppa* :



Ces derniers, en faisant agir de l'iode d'éthyle, par exemple, sur de l'éther acétique dans lequel ils avaient fait dissoudre du sodium, obtenaient de l'éther ordinaire, de l'éther éthylacétique, diéthylacétique, éthylacétylacétique et diéthylacétylacétique.

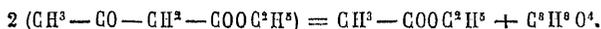
*Wislicenus* démontre que l'éther ordinaire prenait naissance

- (1) MIXTER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 499.  
 (2) SESEMANN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1873, p. 1085.  
 (3) WISLICENUS, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 685.

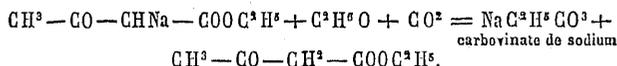
par action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de sodium; l'éther éthylacétylacétique par l'action de  $C^2H^5I$  sur l'éther acétylsodacétique; celui-là en présence de l'éthylate de sodium donne de l'éther éthylacétique et éthylacétylsodacétique. Ce dernier en présence de  $C^2H^5I$  donne l'éther diéthylacétylacétique, qui est lui-même décomposé en partie par l'éthylate de sodium avec production d'éther diéthylacétique.

Plusieurs élèves de *Wislicenus* continuèrent l'étude de ces dérivés.

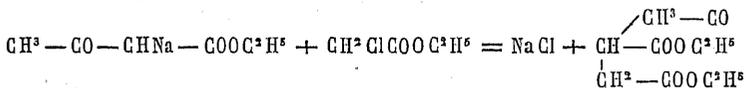
*Conrad* (1), en chauffant l'éther acétylacétique vers 230-250°, l'a dédoublé en éther acétique et acide déhydracétique :



En faisant agir l'acide carbonique sec sur l'éther acétylsodacétique, il obtint :



De même avec l'éther monochloracétique, il obtint l'éther monacétylsuccinique :



*J. Bonné* (2) ap réparé le benzoylacétylacétate d'éthyle par l'action du chlorure de benzoyle sur l'éther acétylsodacétique.

*Oppenheim* et *Pfaff* (3), en traitant l'éther acétylsodacétique par le chloroforme, ont obtenu l'éther oxyvitique.

*Zeidler*, *Ehrlich*, *Conrad*, etc. (4), préparèrent par des procédés analogues les éthers allylacétylacétique, mono et dibenzylacétylacétiques, méthyléthylacétylacétique, dichloréthylacétylacétique, etc.

*Rohrbeck* (5) a transformé le métylacétylacétate d'éthyle en

(1) CONRAD, *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 419. — *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 483.

(2) J. BONNÉ, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 483.

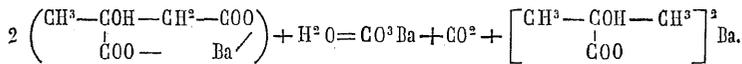
(3) OPPENHEIM et PFAFF, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 499.

(4) ZEIDER, EHRLICH, CONRAD, etc., *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1875, p. 1034.

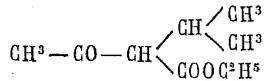
(5) ROHRBECK, *Berliner Berichte*, 1875, p. 1036.



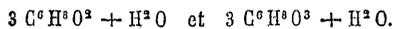
Cet acide, bouilli avec de l'eau de baryte se décomposerait avec formation d'acide carbonique et d'acide acétonique:



Le même auteur, en faisant agir l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétylsodacétique (1), obtint l'éther acétylisopropylacétique :

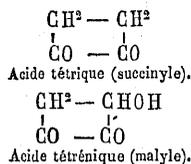


qui, traité par une ou deux molécules de brome puis par la potasse alcoolique, donna des corps cristallisés que ce chimiste avait d'abord pris pour de l'acide angélique et oxyangélique, mais qu'il reconnut plus tard (2) être des corps particuliers qu'il appela, le premier acide hexique, le second acide hexénique, répondant aux formules :



En opérant sur les éthers acéthyléthyl et acétylméthylacétiques, il obtint de même : avec le premier, les acides pentique et penténique  $3\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  et  $3\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  ; avec le second, les acides tétrique  $3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  et tétrénique  $3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^3 + \text{O}^2$ .

Enfin l'auteur, en étudiant les rapports qui unissent les acides tétrique, tétrénique et leurs homologues supérieurs au succinyle, malyle, et guidé par les produits de l'action de la potasse et du perchlorure de phosphore, conclut (3) à l'identité de l'acide tétrique avec le succinyle et de l'acide tétrénique avec le malyle et les formules :



Je citerai encore les travaux de *Norton* et *Oppenheim* (4) qui,

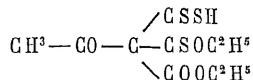
(1) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1876, t. LXXXIII, p. 449.

(2) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1877, t. LXXXIV, p. 1032.

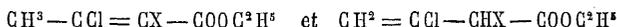
(3) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1879, t. LXXXVIII, p. 341.

(4) NORTON et OPPENHEIM, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 701.

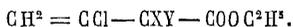
en traitant par le sulfure de carbone l'éther acétylsodacétique, obtinrent l'acide thiorufique  $C^{10}H^{14}S^3O^4$ , auquel ils assignent la constitution :



L'action du perchlorure de phosphore sur les alkyl et dialkyl-acétylacétates d'éthyle a donné à *Demarçay* (1) les composés :



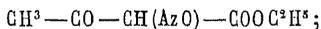
et, d'autre part :



*Rucker* (2), par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther acétylacétique, obtint l'acide méthylmonochlorocrotonique.

*Schnapp* (3), en soumettant l'éther diéthylacétylacétique à l'hydrogène naissant, obtint l'acide diéthyl- $\beta$ -oxybutyrique.

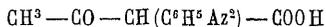
*V. Meyer* et *Zublin* (4) obtinrent de nombreux dérivés azotés de substitution en traitant l'éther acétylacétique par l'azotite de potasse et l'acide sulfurique ; ils ont pu isoler l'éther nitrosoacétylacétique



avec l'éther méthylacétylacétique, ils ont obtenu :

- 1° la nitrosoéthylméthylkétone,  $CH^3 - CO - CH(AzO)CH^3$  ;
- 2° du nitrosopropionate d'éthyle,  $CH^3 - CH(AzO) - COOC^2H^5$  ;
- 3° de l'acide nitropropionique.

En substituant l'azotate de diazobenzol à l'azotite de potasse, ils obtinrent l'acide diazobenzolacétylacétique :



L'action de la potasse sur l'éther acétylacétique a donné à *Wislicenus* (5) des résultats différents selon la concentration de la lessive alcaline.

(1) DEMARÇAY, *Deutsch. Chem. Gesellschaft.*, 1877, p. 733.

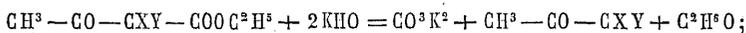
(2) RUCKER, *Deutsch. Chem. Gesellschaft.*, 1877, p. 1954.

(3) SCHNAPP, *Deutsch. Chem. Gesellschaft.*, 1877, p. 1953.

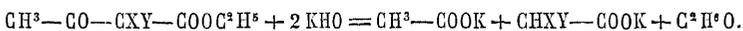
(4) V. MEYER et ZUBLIN, *Deutsch. Chem. Gesellschaft.*, 1877, p. 2075 ; 1878, p. 320 et 692.

(5) WISLICENUS, *Deutsch. Chem. Gesellschaft.*, 1877, p. 2227.

Lorsque celle-ci est étendue, il se produit une décomposition donnant naissance à une acétone :



si elle est concentrée, la décomposition est plus profonde :



*Bohn* (1) étudia l'éther acétylisobutylacétique et ses dérivés, isamylméthylkétone, acide isobutylacétique, etc.

*Allihn* (2) obtint les éthers acétylacétiques mono et bichlorés par action du chlorure de sulfuryle.

*Precht* (3), en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans l'éther acétylacétique, obtint un composé  $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzO}^2$  dérivant de l'union de 1 molécule  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$  avec 1 molécule  $\text{AzH}^3$ , et élimination d'une molécule d'eau.

*Kressner* (4), en faisant agir sur l'éther acétylsodacétique l'éther monochloracétique, obtint l'acide acétylsuccinique qui, traité par l'iodure de méthyle et le sodium, donne naissance à l'acide pyrotartrique.

Les éthers mono et dioctylacétylacétiques et cétylacétylacétiques ont été préparés par le procédé général par *Max Guthzeit* (5). Le composé dioctylique a donné, par action de la potasse aqueuse en solution concentrée, un acide isomère de l'acide stéarique  $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$  que l'auteur appelle acide isostéarique.

*G. Morris* (6) a repris l'étude du produit de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'éther acétylacétique. Le composé qu'il obtint différait de celui qu'avait préparé Demarçay en ce qu'il ne se décomposait pas par l'ébullition avec l'eau de baryte.

De plus, l'auteur, en traitant l'acide  $\alpha$ -méthylxysuccinique ou acide oxy-pyrotartrique par l'acide iodhydrique fumant, obtint non pas l'acide pyrotartrique ainsi qu'il s'y attendait, mais de l'acide carbonique et de l'acide butyrique, et par distillation, de l'acide

(1) BOHN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 252.

(2) ALLIHN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 567.

(3) PRECHT, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 567.

(4) KRESSNER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 1245.

(5) M. GUTHZEIT, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1880, p. 1983; 1881, p. 845.

(6) G. MORRIS, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1880, p. 427.

citraconique et les autres produits de décomposition indiqués par *Demarçay*.

Enfin tout récemment, *Max Pröpper* (1), dit avoir obtenu, par l'action de l'acide azotique fumant sur l'éther acétylacétique et l'éther monochloracétique, les éthers nitrosoacétique et monochloronitrosoacétique.

## CHAPITRE I.

### Éther acétylcyanacétique.

#### I. — PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE.

Le point de départ de ce travail a été l'éther acétylacétique, dont je viens de faire aussi rapidement que possible l'histoire chimique.

Pour la préparation de cet éther, nous avons suivi le procédé indiqué par *M. Wislicenus* (2) et son élève *M. Conrad* comme étant le plus pratique et donnant le rendement le plus élevé :

On introduit dans un ballon d'environ 3 litres de capacité, surmonté d'un réfrigérant ascendant, 1 kilogramme d'éther acétique pur, exempt surtout d'alcool et d'eau, puis on y ajoute d'un seul coup 100 grammes de sodium coupé en petits fragments de la grosseur d'un pois.

Il se produit dès l'abord une réaction tumultueuse, accompagnée d'une forte élévation de température et d'une mousse abondante : on a soin pendant ce temps de refroidir le ballon et de l'agiter fréquemment. Lorsque la réaction se calme, on chauffe doucement au bain-marie en agitant souvent et fortement le ballon pour empêcher la formation de grumeaux, jusqu'à complète dissolution du sodium.

Cette opération ne doit pas durer plus de deux heures et demie,

(1) *Max Pröpper*, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1882, p. 1154.

(2) *Wislicenus*, *Liebigs Annalen*, t. CLXXXVI, p. 161.

sous peine de voir diminuer le rendement en éther acétylacétique. Quand la dissolution est achevée, on ajoute à la masse encore chaude 550 grammes d'acide acétique à 50 p. 100, on laisse alors refroidir, et on y ajoute encore environ un demi-litre d'eau distillée. Quand les deux couches liquides se sont bien séparées, on décante à l'aide d'un entonnoir à robinet la couche supérieure qu'on lave encore avec un peu d'eau. On la distille ensuite au bain-marie pour en retirer la majeure partie de l'éther acétique non attaqué et de l'alcool produit.

Le résidu de la distillation au bain-marie est ensuite soumis à la distillation fractionnée. La portion qui passe au-dessous de 100° est réunie à celle qui a distillé au bain-marie; par lavages à l'eau salée, on en retire encore environ 350 à 400 grammes d'éther acétique qu'on purifie et dont on se servira pour une nouvelle opération.

On fractionne ensuite au thermomètre entre :

100° et 130°  
 130° et 165°  
 165° et 175°  
 175° et 185°  
 185° et 200°

Le résidu de la distillation constitue une masse brune, visqueuse, d'où l'on peut encore retirer une quantité notable d'acide déhydracétique.

Après trois fractionnements opérés dans les limites de température indiquées plus haut, les produits passant entre 100°-175° et 185°-200° sont réduits à un faible volume.

Pour la plupart des usages, le liquide distillé entre 175°-185° est de l'éther acétylacétique d'une pureté suffisante.

On peut le purifier davantage par une nouvelle distillation entre 178°-182°, mais l'inconvénient de ces distillations répétées est que l'éther se décompose peu à peu, à la température de l'ébullition, en produits inférieurs et en acide déhydracétique.

Ce procédé permet d'obtenir 175 grammes d'éther acétylacétique, rendement maximum pour les quantités indiquées.

Néanmoins, ce rendement diminue considérablement quand la dissolution du sodium dure plus de deux heures et demie à trois heures ou qu'on opère sur de plus grandes quantités.

Demarçay est arrivé à élever ce rendement à 202 grammes par kilogramme d'éther acétique employé, en épuisant à l'éther acétique les eaux-mères aqueuses d'où s'est séparée la couche éthérée renfermant l'éther acétylacétique.

Ainsi que je l'ai dit au début, nous avons préparé l'acide acétylacétique qui a servi à nos recherches en suivant exactement les indications données par M. Wislicenus.

Le sodium employé était coupé en petits fragments cubiques d'une grosseur inférieure encore à celle qu'il recommande et, malgré cela, nous ne sommes presque jamais arrivés à une dissolution complète du métal au bout de deux heures et demie. Il nous a fallu presque toujours trois heures et quelquefois plus encore.

D'autre part, la distillation fractionnée à la pression ordinaire nous a donné des résultats peu satisfaisants : en opérant dans une cornue, la rectification était gênée par des soubresauts violents qui projetaient dans le récipient des quantités plus ou moins considérables du liquide très-coloré soumis à la distillation, ce qui nécessitait une nouvelle rectification du produit distillé; de plus, même en l'absence de ces accidents, nous avons constaté que trois fractionnements étaient à peine suffisants pour isoler tout l'éther acétylacétique entraîné à une température inférieure à 175°.

Comme, d'ailleurs, les distillations répétées étaient préjudiciables en ce qu'à la température de 175°-185° le produit se décomposait en partie, nous avons eu recours à la distillation dans le vide.

A cet effet, nous avons pris le point d'ébullition dans le vide, c'est-à-dire sous une pression moyenne de 0<sup>m</sup>,02 à 0<sup>m</sup>,025 de mercure de la portion distillant entre 175°-185° à la pression ordinaire.

En employant un ballon à long col muni d'un déflegmateur Henninger-Lebel à 4 ou 6 boules, tout le liquide distillait entre 79° et 90° à la pression mentionnée plus haut.

De cette façon nous sommes arrivés facilement, et au bout de deux fractionnements seulement, au rendement de 175 grammes par kilogramme d'éther acétique, indiqué par M. Wislicenus, rendement que nous avons même dépassé légèrement et qui a

atteint 178 à 179 grammes, résultat dû probablement à ce que l'éther acétylacétique ne se décomposait plus, n'étant plus soumis à une température aussi élevée.

Le produit ainsi obtenu était parfaitement limpide, incolore, d'une odeur agréable, fraîche, rappelant celle de la fraise, tandis qu'en opérant à la pression ordinaire le produit obtenu était toujours légèrement coloré en jaune verdâtre et possédait une odeur empyreumatique prononcée.

## II. — PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

J'ai mentionné plus haut que l'éther acétylacétique, dont la formule de constitution, établie par *M. Wislicenus*, peut être représentée par  $\text{CH}^3\text{—CO—COOC}^2\text{H}^5$ , jouit de la propriété d'échanger la moitié ou la totalité de l'hydrogène du groupement  $\text{CH}^3$  contre un ou deux atomes des métaux alcalins par action directe du métal, et j'ajouterai même contre des métaux tels que le cuivre, le nickel, le cobalt, le magnésium, l'aluminium (1), par simple agitation de l'éther acétylacétique avec la solution potassique ou ammoniacale de l'oxyde métallique.

En faisant agir sur les composés mono ou disodés de substitution de cet éther des iodures de radicaux alcooliques ou des chlorures de radicaux acides, on arrive à des corps dont la formule générale est :



ainsi que je l'ai déjà indiqué, formule dans laquelle *X*, *Y*, représentent soit un radical alcoolique, soit un radical acide, propriété qui a été mise à profit par *M. Wislicenus* et ses élèves pour préparer de nombreux dérivés répondant à cette formule.

Nous basant à notre tour sur cette propriété, nous avons cherché, *M. Haller* et moi, à obtenir le dérivé cyané de l'éther acétylacétique, qu'aucun auteur n'avait encore obtenu ou tenté d'obtenir.

(1) Max CONRAD, *Liebig's Annal.*, t. CLXXXVIII, p. 269.

Nos recherches ont été couronnées de succès, et c'est l'étude de ce produit cyané et de quelques-uns de ses dérivés qui fait l'objet de ce travail.

Ici encore je suivrai l'ordre chronologique dans l'exposition des essais faits pour préparer ce corps et obtenir un rendement satisfaisant.

Les premières tentatives ne donnèrent pas de résultat, les conditions dans lesquelles nous nous étions placés ne nous ayant pas permis d'isoler une quantité appréciable de produit, même impur. Le premier essai fut fait de la manière suivante :

Dans un matras de 500 à 600 centimètres cubes nous introduisons 65 grammes ( $\frac{1}{2}$  molécule) d'éther acétylacétique additionné de 200 grammes d'alcool absolu; nous y faisons dissoudre ensuite 10 grammes de sodium coupé en petits fragments de la grosseur d'un pois. Le matras était surmonté d'un réfrigérant ascendant destiné à condenser et faire refluer les vapeurs produites par l'élévation de température due à la dissolution du sodium.

Cette dissolution achevée, on faisait arriver dans ce mélange, par un tube assez large traversant son bouchon, un courant de cyanogène desséché sur du chlorure de calcium.

Pendant tout le temps que dura le courant de cyanogène, le ballon renfermant le liquide alcoolique était chauffé au bain-marie.

Ce liquide ne tarda pas à prendre une couleur jaune foncé qui devint brune ensuite. Le courant de cyanogène fut interrompu lorsque le liquide alcoolique en fut saturé et que l'odeur de cyanogène se manifesta à l'extrémité supérieure du réfrigérant ascendant, c'est-à-dire au bout d'environ une heure.

Le liquide renfermé dans le ballon fut alors additionné d'environ 200 grammes d'eau distillée et agité avec de l'éther; la solution éthérée fut décantée après repos suffisant, décolorée au charbon et évaporée: je n'obtins comme résidu qu'une masse noire amorphe, tachant fortement les doigts en jaune brunâtre et qui n'était autre qu'un produit secondaire dû à l'action du cyanogène sur l'alcool.

La liqueur hydroalcoolique, séparée de la solution éthérée par

décantation fut alors acidulée à l'acide sulfurique et de nouveau agitée avec de l'éther.

Cette fois encore, le liquide ne me laissa par évaporation qu'une masse noire assez visqueuse et peu abondante.

Nous verrons plus loin que je suis arrivé dans la suite à retirer l'éther acétylcyanacétique de ce résidu, mais alors que je connaissais déjà les propriétés de cet éther.

En résumé, l'action directe du cyanogène sur l'éther sodacétylacétique en présence de l'alcool ne me donna d'abord pas de résultat.

Un autre essai fait en présence du benzol cristallisable au lieu d'alcool absolu, fut tout aussi infructueux : le résultat fut pire encore, car je n'obtins qu'une masse noire, absolument poisseuse que je ne pus même retirer de mon ballon sans le briser.

Devant cet insuccès, dû certainement à l'emploi du cyanogène, nous eûmes recours au chlorure de cyanogène.

Le chlorure de cyanogène gazeux que nous avons employé était préparé par le procédé *Cahours et Cloëz*, en saturant de chlore gazeux une solution de 200 grammes de cyanure de mercure dans 6 litres d'eau placés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Au bout de 24 heures de contact pendant lesquelles on agitait fréquemment le vase bien bouché, on chauffait légèrement dans un ballon la quantité de cette solution nécessaire pour une opération (environ 3 litres pour la quantité d'éther acétylacétique employé); le chlorure de cyanogène gazeux se dégagait, puis traversait un flacon et un long tube en verre, remplis tous deux de tournure de cuivre pour retenir le chlore, se desséchait dans un tube en *U* rempli de chlorure de calcium et était enfin dirigé ainsi purifié et desséché dans un ballon renfermant la solution d'éther sodacétylacétique dans l'alcool absolu.

Cette dissolution était préparée en traitant 65 grammes ( $\frac{1}{2}$  molécule) d'éther acétylacétique additionné de son poids d'alcool absolu, par 10 grammes de sodium décapé et coupé en petits fragments.

On refroidissait à l'eau le vase où se faisait l'opération : la dissolution de sodium n'exigeait pas plus d'un quart d'heure pour

être complète, et la liqueur avait pris alors une couleur jaune ambré, tout en restant parfaitement limpide.

Quand on fait passer dans cette liqueur refroidie un courant de chlorure de cyanogène, elle commence par s'épaissir, puis s'échauffe fortement.

A ce moment, on refroidit le ballon qui sert à l'opération en le plongeant dans l'eau froide qu'on renouvelle de temps en temps.

Peu à peu, la liqueur se décolore et se trouble; ce trouble continue à s'accroître jusqu'à saturation complète par le chlorure de cyanogène. Le produit de la réaction offre alors une consistance sirupeuse, et est devenu d'un blanc légèrement jaunâtre.

Il est facile de s'assurer que la saturation du produit sodé par le chlorure de cyanogène est complète, car si on a soin d'agiter fréquemment et de refroidir le ballon dans lequel se passe la réaction, on ne perçoit l'odeur irritante du chlorure de cyanogène qu'au bout d'environ une demi-heure, quand tout le liquide en est saturé. De plus, quand la saturation est achevée, une goutte du liquide déposée sur un papier rouge de tournesol ne le bleuit plus.

Le produit de la réaction est alors étendu d'environ 150 à 200<sup>cc</sup> d'eau distillée qui produit une solution complètement limpide, d'un jaune légèrement orangé, possédant une réaction franchement acide.

On neutralise par une solution de carbonate de soude, on fait passer un courant d'air pour chasser le chlorure de cyanogène en excès et on agite avec de l'éther.

Pour éviter toute confusion, j'appellerai liqueur A la liqueur éthérée ainsi obtenue et liqueur B le liquide aqueux.

Ce liquide B est séparé par décantation de la liqueur éthérée A. On en chasse l'éther par un courant d'air, puis on acidule par un léger excès d'acide sulfurique.

L'addition d'acide sulfurique produit dans la liqueur aqueuse un précipité blanc abondant qui ne tarde pas à se rassembler au fond du vase sous forme de gouttelettes huileuses d'un jaune plus ou moins foncé; si on n'avait pas chassé l'éther encore dissous dans la liqueur aqueuse B, ces gouttelettes ne se seraient pas rassemblées au fond du vase, mais il se serait formé à la sur-

face une couche étherée rougeâtre renfermant en dissolution ce composé huileux qui n'est autre que l'éther acétylcyanacétique.

Dans l'un et l'autre cas, le liquide acide est agité avec une petite quantité d'éther qui suffit pour rassembler tout le produit à la partie supérieure.

On décante et on obtient de cette manière :

1° Une liqueur étherée C ;

2° Un liquide aqueux acide D.

Ce dernier est encore une fois agité avec un peu d'éther qu'on décante et qu'on réunit à la portion C.

Traitement de ces différents liquides :

*Liqueur A.* — La solution est desséchée avec du chlorure de calcium, puis distillée au bain-marie pour en retirer l'éther. Le résidu de la distillation, environ 6-8 centimètres cubes, a été fractionné au bain de sable : un quart à peu près de ce résidu d'ailleurs peu abondant a passé entre 100°-175°.

De 175° à 185°, j'ai recueilli environ le double d'un liquide étheré, plus dense que l'eau, possédant une odeur rappelant celle de la fraise et donnant une coloration rose violacé avec le perchlorure de fer très-étendu.

C'était de l'éther acétylacétique qui avait échappé à l'action du sodium et du chlorure de cyanogène (1).

Il est resté dans la rectification une masse brune, analogue à celle qu'on trouve dans la cornue en rectifiant l'éther acéthylacétique et que Geuther a démontré renfermer de l'acide déhydracétique.

*Liqueur C.* — La solution étherée que j'ai appelée liqueur C et qui s'obtient en traitant par l'éther le liquide aqueux B additionné d'acide sulfurique, est distillée au bain-marie pour en retirer la majeure partie de l'éther. Le résidu de cette distillation constitue la partie importante de la préparation, puisqu'il se compose d'éther acétylcyanacétique encore mélangé d'éther, d'alcool et de matières colorantes.

(1) On peut remarquer en effet que 65 grammes ( $\frac{1}{2}$  molécule) d'éther acétylacétique exigeraient 11<sup>gr</sup>,50 de sodium pour être complètement transformés en éther monosodé; on n'emploie que 10 grammes de sodium pour éviter la production d'éther acétyldisodacétique.

Disons tout de suite que le liquide D ne renferme plus que du sulfate de soude avec excès d'acide sulfurique et est rejeté.

L'éther acétylcyanacétique obtenu par évaporation ou distillation de la liqueur C est impur et fortement coloré en jaune-orange.

Par évaporation sous une cloche à dessiccation, on arrive quelquefois au bout de vingt-quatre heures à des cristaux prismatiques enchevêtrés, encore colorés, baignés d'un liquide rougeâtre.

J'ai essayé de décanter et de reprendre ces cristaux, après les avoir fait égoutter, par une nouvelle quantité d'éther et de faire cristalliser.

Ce procédé est applicable, mais il est malheureusement trop long à cause de la difficulté avec laquelle cristallise l'éther acétylcyanacétique, et trop dispendieux, car le rendement en produit pur est fortement abaissé.

Cette difficulté qu'éprouve l'éther à cristalliser tient à une tendance très-prononcée à la surfusion que possède ce corps, ainsi que je l'indiquerai plus loin.

J'ai essayé pour la purification de mettre à profit la propriété que possède cet éther de se combiner à des hydrates alcalins ou alcalino-terreux pour donner des composés cristallisés faciles à purifier et d'où j'aurais retiré l'éther en traitant la solution aqueuse d'une de ces combinaisons par l'acide sulfurique. Mais ici encore, malgré la pureté absolue des combinaisons cristallisées, je n'ai pu isoler qu'un produit coloré.

Le moyen le plus pratique et qui m'a donné les meilleurs résultats pour obtenir cet éther pur et incolore a été la distillation dans le vide.

Pour cela, le résidu de la distillation de liqueur étherée C était logé dans un rectificateur d'environ 150<sup>cc</sup> muni d'un thermomètre et relié au moyen d'une petite allonge à un récipient tubulé ordinaire; ce dernier était mis en communication par sa tubulure avec une trompe qui faisait le vide dans l'appareil et qui fonctionnait pendant toute l'opération pour maintenir constante la pression qu'indiquait un manomètre.

Sous une pression de 0<sup>m</sup>,015 à 0<sup>m</sup>,020 de mercure il distillait fort peu de chose au-dessous de 60°, puis tout à coup le thermomètre montait rapidement jusqu'à 119°, température à laquelle

l'éther acétylcyanacétique distillait la plupart du temps sans bouillir. Il venait se condenser dans le récipient un liquide incolore, réfringent, qui se prenait souvent en une masse cristalline pendant la distillation dans l'allonge ou subitement dans le récipient.

Le rendement moyen a été de 35 grammes d'éther acétylcyanacétique cristallisé et pur pour 65 grammes d'éther acétylacétique. L'éther acétylcyanacétique ainsi obtenu constitue, à l'état solide, une masse cristalline blanche formée d'une infinité de petits cristaux groupés en houppes d'une odeur fraîche, d'une saveur brûlante, possédant une réaction acide très-prononcée.

La densité de l'éther à l'état liquide, à la température de 19°, est de 1,102. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, déliquescant dans les vapeurs d'éther, de chloroforme, de sulfure de carbone et de benzine.

A 26°, ces cristaux fondent en un liquide incolore, parfaitement limpide, se solidifiant difficilement.

J'ai pu, en effet, l'amener, dans un tube plongé dans un mélange réfrigérant, à une température de  $-15^{\circ}$  sans le faire cristalliser; mais l'addition d'un cristal de cet éther au liquide en surfusion en provoquait la solidification instantanée.

Cette particularité en rend le maniement assez délicat, car les cristaux renfermés dans des flacons fondent sitôt qu'on les prend en main.

L'analyse élémentaire de ce corps pulvérisé et desséché dans le vide pendant 48 heures en présence d'acide sulfurique nous a donné les résultats suivants :

*Dosage de l'azote.*

Matière. . . 0,4029      Ammoniaque trouvée. 0,0442, soit Az = 0,0364

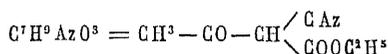
*Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

|                                |        |                                 |        |
|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| I. Poids de la substance . . . | 0,4804 | II. Poids de la substance . . . | 0,1733 |
| Trouvé : CO <sup>2</sup> =     | 0,9549 | Trouvé : CO <sup>2</sup> =      | 0,343  |
| — H <sup>2</sup> O =           | 0,273  | — H <sup>2</sup> O =            | 0,0946 |

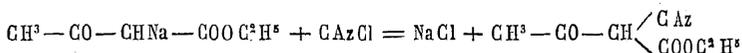
Ce qui fait en centièmes :

|              | I.    | II.   | Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>9</sup> AzO <sup>4</sup> |
|--------------|-------|-------|---|
| C . . . . .  | 54.21 | 53.97 | 54.19   |
| H . . . . .  | 6.3   | 6.06  | 5.80  |
| Az . . . . . | 9.03  | 9.03  | 9.03  |
| O . . . . .  | 30.19 | 30.67 | 31.43   |

Cette composition nous permet d'assigner à ce corps la formule



d'après son mode de formation :



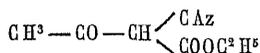
A propos de la préparation de l'éther acétylcyanacétique, j'ai signalé l'insuccès que j'avais d'abord éprouvé en faisant agir le cyanogène sur le sodacétylacétate d'éthyle en présence de l'alcool ou de benzol.

J'ai fait, depuis, un nouvel essai en présence d'alcool seulement et, grâce à la connaissance des propriétés du corps que je voulais obtenir, je suis arrivé à l'isoler par ce procédé, mais le rendement a été très-faible et la purification du corps fort difficile. Au lieu de 35 grammes d'éther acétylcyanacétique, je n'en ai obtenu que 1 gramme à 1<sup>er</sup>,50 au maximum pour les mêmes quantités d'éther acétylacétique employé.

Un autre essai fait en présence de la benzine cristallisable comme dissolvant, mais en opérant avec le chlorure de cyanogène, m'a donné un rendement aussi élevé que par le procédé que j'ai toujours suivi; néanmoins, je préfère ce dernier, car la dissolution du sodium n'exige que dix minutes à un quart d'heure en présence de l'alcool, tandis qu'elle dure au moins 2 heures et demie lorsqu'on emploie la benzine.

### III. — ACTION DE LA POTASSE SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

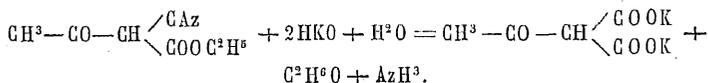
En assignant à l'éther acétylcyanacétique la formule de constitution



que son mode de formation permet de lui supposer, l'action de la potasse doit produire deux effets :

- 1° Saponification de la fonction éther ;
- 2° Transformation de la fonction nitrile en fonction acide.

Ces deux réactions simultanées peuvent se représenter par la formule :



Il était donc permis d'espérer obtenir de l'acétylmalonate de potassium.

Dans ce but, nous avons traité 10 grammes d'éther acétylcyanacétique par 15 grammes de potasse caustique à l'alcool renfermant 70 p. 100 d'alcali réel, en dissolution dans 100 à 120 grammes d'alcool à 95°.

La solution alcaline a été chauffée à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et n'a pas tardé à dégager une quantité notable d'ammoniaque. Au bout de deux heures et demie à trois heures, ce dégagement avait cessé presque complètement.

Le liquide alcalin a été acidulé, après refroidissement, à l'acide sulfurique étendu et agité avec de l'éther.

L'addition d'acide sulfurique a provoqué un violent dégagement de gaz carbonique.

La solution étherée soumise à l'évaporation a laissé un résidu blanchâtre, presque insignifiant, très-facilement fusible, constitué par de l'éther acétylcyanacétique non attaqué.

La solution aqueuse, additionnée d'un excès d'acide sulfurique et d'eau a été, après agitation avec l'éther, distillée en cornue.

Le liquide distillé possédait une réaction très-acide et une odeur d'acide acétique prononcée. Ce liquide a été neutralisé par le carbonate de baryte, filtré et concentré; la solution concentrée du sel de baryum a été précipitée par un excès de nitrate d'argent en solution aqueuse; j'ai obtenu de cette manière un abondant précipité qui, recueilli sur filtre, lavé et repris par l'eau distillée bouillante, s'est dissous en grande majorité; la partie insoluble dans l'eau bouillante était du chlorure d'argent.

La solution argentique filtrée bouillante a laissé déposer, par refroidissement dans l'obscurité, des cristaux nacrés, blancs, que j'ai recueillis, séchés à 110° et analysés.

Le dosage de l'argent dans ce composé m'a donné les résultats suivants :

Poids de la substance sèche : 0,4299.

Chlorure d'argent trouvé : 0.3673, soit  $Ag = 0,2774$ , ce qui fait en centièmes :  $Ag \text{ p. } 100 = 64.39$ , alors que l'acétate d'argent renferme 64.67 p. 100 d'argent.

J'ai donc déjà, comme produit de dédoublement de l'éther acétylcyanacétique sous l'influence de la potasse, de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Ce dernier, il est vrai, n'a pas donné lieu à une analyse, mais je démontrerai plus loin sa production, par un procédé différent.

Restait à rechercher l'alcool parmi les produits probables de décomposition de l'éther acétylcyanacétique.

A cet effet, j'ai traité 10 grammes d'éther acétylcyanacétique en solution alcoolique par du carbonate de potasse pour obtenir le dérivé potassique de substitution. (Voir plus loin.) La solution alcoolique, filtrée pour en séparer l'excès de carbonate de potasse, a été évaporée au bain-marie et le résidu desséché à l'étuve à 130° pendant deux heures pour chasser toute trace d'alcool.

La combinaison potassique ainsi obtenue a été dissoute dans l'eau distillée, additionnée de 10 grammes de potasse caustique et chauffée à l'ébullition pendant trois heures dans un appareil à reflux.

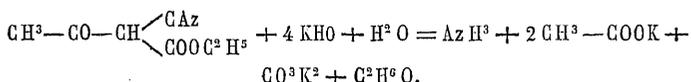
Au bout de ce temps, j'ai distillé le produit de la réaction et recueilli environ 80<sup>cc</sup> d'un liquide fortement ammoniacal.

Ce liquide a été mis à digérer sur du carbonate de potasse calciné pour le déshydrater. Après douze heures de digestion sur le carbonate de potasse, j'ai distillé au bain-marie et recueilli 3-4 centimètres cubes d'un liquide incolore toujours très-chargé d'ammoniaque. Après avoir neutralisé par l'acide sulfurique étendu, j'ai distillé une dernière fois au bain-marie et obtenu un liquide possédant une odeur alcoolique prononcée et caractéristique : j'y ai ajouté quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude et de l'iode jusqu'à coloration jaune clair persistante.

Au bout d'une demi-heure environ, il s'est déposé de ce liquide des cristaux jaunes microscopiques d'iodoforme, d'une odeur caractéristique.

Je pouvais donc conclure à la présence de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans les produits de dédoublement de l'éther acétylcyanacétique sous l'influence de la potasse.

La formule de cette décomposition est donc :



Les produits de décomposition prévus étaient l'alcool et l'ammoniaque, mais il n'est pas surprenant que, dans les conditions de l'opération, l'acide acétylmalonique, qui a pu se former un instant, se soit décomposé lui-même en acide acétique et acide malonique d'abord, puis ce dernier à son tour en acide acétique et acide carbonique qui sont ses produits de décomposition habituels.

Le temps m'a manqué pour poursuivre cette étude dans ses différentes phases, mais mon intention est de la reprendre et je ne désespère pas d'arriver à reproduire l'acide malonique ou un de ses dérivés immédiats.

#### IV. — ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

Dans ce qui précède, j'ai exposé le résultat de nos recherches faites en commun avec M. le professeur Haller. La dernière partie de ce travail, dont je viens de parler, ne nous ayant pas donné le résultat que nous espérions, j'ai repris cet essai par un moyen différent, sans être plus heureux, il faut l'avouer. Du moins suis-je arrivé à confirmer, par une voie différente, les résultats obtenus précédemment.

L'action de la potasse sur la molécule acétylcyanacétate d'éthyle ayant dépassé le but que nous cherchions à atteindre, j'ai essayé d'y arriver en substituant à cet agent l'acide chlorhydrique concentré pour tâcher d'opérer la transformation du groupe CAz en fonction acide, sans aller jusqu'à la décomposition complète.

Pour cela, j'ai introduit dans des tubes en verre épais de 25 à 30 centimètres de longueur un mélange de 2 grammes d'éther acétylcyanacétique avec 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré pur.

Ces tubes, scellés à la lampe, ont été chauffés pendant quatre heures au bain d'air à la température de 110°-115°.

A l'ouverture du premier tube, il s'est produit une violente explosion, accompagnée d'un dégagement tumultueux de gaz et projection en dehors du tube de la majeure partie de son contenu.

Les autres tubes ont été ouverts avec les précautions recommandées en pareil cas et les gaz qui se sont dégagés ont été recueillis sur la cuve à mercure après avoir traversé trois flacons laveurs dont le premier renfermait de l'eau distillée, le second de l'eau de baryte et le troisième encore de l'eau distillée.

Un seul de ces tubes scellés a suffi à remplir de gaz ainsi lavé une éprouvette de 80° placée sur la cuve à mercure.

Le dégagement de gaz terminé, j'ai pu constater :

1° Que l'eau du premier flacon laveur était devenue franchement acide, acidité due à de l'acide chlorhydrique;

2° Que l'eau de baryte du second flacon s'était fortement troublée et avait laissé déposer un abondant précipité blanc de carbonate de baryte;

3° Que le liquide du dernier flacon laveur était resté limpide et neutre au papier de tournésol.

Ces trois flacons renfermaient après l'opération un gaz incolore, d'une odeur étherée douce, rappelant celle du chloroforme et brûlant avec une flamme verte peu éclairante.

Le gaz recueilli dans l'éprouvette possédait les mêmes caractères; ce gaz a été enflammé et, après sa combustion, l'addition d'une solution de nitrate d'argent dans l'éprouvette m'a donné par agitation un abondant précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent.

Je pouvais donc conclure à la présence de l'acide carbonique et du chlorure d'éthyle dans les gaz provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther acétylcyanacétique.

Restait à retrouver les deux autres produits de décomposition, identiques à ceux obtenus par l'action de la potasse, savoir

l'ammoniaque et l'acide acétique, si l'acide chlorhydrique avait agi dans le même sens que la potasse.

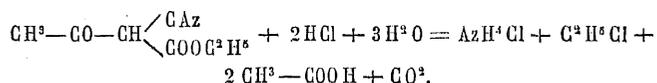
J'ai recherché ces deux produits dans le liquide renfermé dans les tubes scellés après le départ des gaz.

Ce liquide, fortement acide, a été étendu d'eau, filtré, puis exactement neutralisé par la potasse et évaporé à siccité au bain-marie.

Le résidu de l'évaporation au bain-marie a été repris par l'alcool à 95° bouillant; la partie insoluble dans l'alcool séparée par filtration a été reprise par l'eau et traitée par une solution de potasse : j'ai obtenu ainsi un dégagement d'ammoniaque facile à caractériser.

Le liquide alcoolique, additionné d'acide sulfurique concentré et bouilli pendant quelques instants, a donné naissance à de l'éther acétique que son odeur caractérise nettement.

Je me trouvais donc en présence des mêmes produits de décomposition que ceux obtenus par l'action de la potasse. Cette décomposition peut être représentée par l'équation :

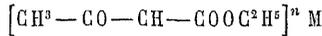


## CHAPITRE II.

### Combinaisons salines de l'éther acétylcyanacétique.

J'ai signalé plus haut la propriété que possèdent l'éther acétylacétique et son dérivé monochloré, de former des combinaisons métalliques définies, soit par substitution directe du métal à un ou deux atomes d'hydrogène du groupement  $\text{CH}^3$ , comme dans le cas des métaux alcalins, soit indirectement par action sur cet éther de solutions ammoniacales ou potassiques de certains oxydes, tels que ceux de cuivre, de cobalt, de nickel, de magnésium, d'aluminium et même de zinc et de plomb, ces deux derniers donnant des dérivés de substitution métallique, mélangés d'oxyde.

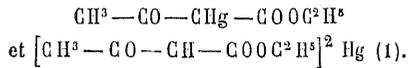
La formule générale de ces combinaisons est :



$n$  représentant un facteur égal à l'atomicité du métal combiné, dans le cas où la substitution ne porte que sur un atome d'hydrogène du groupe  $\text{CH}^2$ .

Pour les métaux alcalins, la substitution peut être plus profonde et faire disparaître complètement l'hydrogène de ce groupe.

Il en est de même du mercure qui, par action de l'oxyde de mercure précipité sur l'éther acétylacétique, donne naissance aux deux dérivés :



Nous pouvions nous attendre à obtenir des dérivés analogues en partant de l'éther acétylcyanacétique, avec cette restriction cependant qu'un atome d'hydrogène du groupe  $\text{CH}^2$  ayant été remplacé par le radical CAz, il n'en restait plus qu'un susceptible d'être remplacé par un atome de métal.

Cette prévision a été non-seulement confirmée, mais même dépassée.

En effet, l'éther acétylcyanacétique se dissout dans les alcalis et s'y unit pour former des combinaisons cristallisables : il s'unit aux hydrates alcalino-terreux pour donner des sels cristallisés. Les dissolutions de ces combinaisons salines font avec les sels, tels que ceux de cuivre, de plomb, de cobalt, de nickel, la double décomposition et donnent des dérivés métalliques correspondants.

Enfin, la particularité la plus curieuse et la plus intéressante, qui nous faisait dire que nos prévisions avaient été dépassées, cet éther acétylcyanacétique, en présence de l'eau ou de l'alcool, *décompose les carbonates métalliques* même insolubles, tels que ceux de calcium, de baryum, de plomb, etc.

Ils se comportent en cela comme le dérivé cyanomalonique obtenu par M. Haller. Cette propriété est remarquable en ce que

(1) MAX GONRAD, *Liebig's Annalen*, t. CLXXXVIII, p. 269. — HELLON et OFFENHEIM, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 699.

ces corps ne sont pas des acides ainsi que leur mode de formation le démontre; ils ne possèdent en effet qu'un seul groupe carboxyle, c'est-à-dire une seule fonction acide qui est elle-même saturée par un radical alcoolique, ce qui en fait un éther.

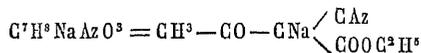
Ces sortes d'acides pouvaient, jusqu'à un certain point, être comparés aux acides picrique, oxypicrique, dérivés nitrés de phénols dont la fonction phénolique est transformée en fonction acide par l'introduction du groupe  $AzO^2$  dans la molécule.

Ces dérivés métalliques de l'éther acétylcyanacétique diffèrent de ceux de l'éther acétylacétique par une stabilité beaucoup plus grande, car ils ne sont pas décomposés comme ceux-ci par l'eau bouillante.

Ils cristallisent, de plus, assez facilement, sauf quelques rares exceptions.

Je vais passer en revue ceux de ces composés que j'ai préparés, en insistant surtout sur ceux qui ont servi à déterminer la composition de l'éther acétylcyanacétique, concurremment avec l'analyse organique de ce dernier (1).

*Le sel de sodium*



s'obtient en saturant l'éther acétylcyanacétique dissous dans l'alcool aqueux par une solution de carbonate de soude en excès.

La solution est évaporée à siccité et le résidu repris par l'alcool concentré.

La solution alcoolique filtrée est soumise à l'évaporation lente sous une cloche à dessiccation. La cristallisation de ce sel est très-lente à s'opérer, et ne commence guère qu'en solution presque sirupeuse.

On obtient alors soit de longues et fines aiguilles prismatiques, soyeuses, groupées en faisceaux, soit des aiguilles plus courtes groupées autour d'un centre et présentant l'aspect de houppes volumineuses presque sphériques.

Ces cristaux sont solubles en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

(1) Les sels de soude et de chaux ont été étudiés par M. Haller et par moi. Le dernier a servi à des dosages d'azote.

Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation.

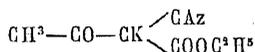
L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

|                               |        |   |        |
|-------------------------------|--------|---|--------|
| I. Poids de la substance. . . | 0,4540 | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> trouvé. . . . . | 0,1797 |
| II. — — . . .                 | 0,4950 | — — . . . . .                                   | 0,1975 |
| III. — — . . .                | 0,2925 | — — . . . . .                                   | 0,1171 |

ce qui donne en centièmes :

|                    |       |                               |
|--------------------|-------|-------------------------------|
| I. Na p. 100 . . . | 12.81 | } Calculé : Na p. 100. 12.99. |
| II. — . . .        | 12.95 |                               |
| III. — . . .       | 12.96 |                               |

*Sel de potassium.*



Ce sel s'obtient comme le précédent. Il m'a été impossible de le faire cristalliser ; il s'est toujours présenté sous forme de croûtes mamelonnées, déliquescentes, devenant jaunâtres par dessiccation.

*Sel d'argent*,  $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CAg} \begin{cases} \text{CAz} \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ . Se prépare par double décomposition entre des solutions aqueuses du sel de soude et de nitrate d'argent. Il se produit un abondant précipité blanc caillotté, soluble dans l'eau bouillante, surtout en présence des précipitants, et qui se dépose de sa solution bouillante filtrée sous forme de flocons blancs, ne présentant aucune apparence cristalline, et très-altérables.

La facilité si grande avec laquelle ce sel se décompose à la lumière m'a empêché de le recueillir et de m'en servir pour y doser d'une part l'argent et en faire l'analyse organique de l'autre.

*Sel de magnésium*,  $[\text{C}^7\text{H}^8\text{AzO}^3]^2\text{Mg}$ . Ce sel se prépare facilement par dissolution du carbonate de magnésie dans une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique. La solution filtrée bouillante laisse déposer des cristaux prismatiques microscopiques, enchevêtrés, blancs, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

*Sel de baryum*,  $[\text{C}^7\text{H}^8\text{AzO}^3]^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ . S'obtient comme le précédent par dissolution du carbonate de baryte dans une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique.

Par évaporation lente, j'ai obtenu des mamelons blancs assez volumineux, formés d'aiguilles cristallines très-fines, groupées autour d'un noyau central et présentant l'aspect de moisissures.

Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

|                                     | I.     | II.    |
|-------------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . .     | 0,4532 | 0,5755 |
| Perte de poids à 140°. . . . .      | 0,0376 | 0,0451 |
| SO <sup>4</sup> Ba trouvé . . . . . | 0,2149 | 0,2731 |

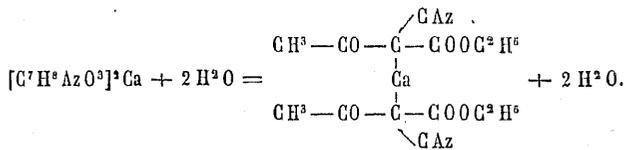
Ce qui fait en centièmes :

|                            | I.    | II.   | Calculé. |
|----------------------------|-------|-------|----------|
| H <sup>2</sup> O . . . . . | 8.16  | 7.83  | 7.49     |
| Ba. . . . .                | 30.38 | 30.36 | 30.78    |

ce qui correspond à la formule [C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>AzO<sup>3</sup>]<sup>2</sup> Ba + 2 H<sup>2</sup>O.

*Sel de strontium.* Ce sels'obtient comme le précédent par action de l'éther acétylcyanacétique en solution hydro-alcoolique sur le carbonate de strontium. On obtient par évaporation lente des cristaux prismatiques rhomboïdaux, trop petits pour pouvoir être déterminés.

*Sel de calcium.*



Il s'obtient comme les précédents ; il se dépose de ses solutions filtrées bouillantes et pas trop concentrées en beaux prismes rhomboïdaux obliques que j'ai pu déterminer.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en longues aiguilles prismatiques de 1 à 2 centimètres de long et quelquefois de 1 millimètre de largeur.

L'alcool le dissout mieux que l'eau, et c'est de sa solution dans l'alcool à 70° qu'on obtient, par évaporation lente, les plus beaux cristaux.

L'analyse de ce sel nous a donné les résultats suivants :

|  | I.     | II.    |
|--|--------|--------|
| Poids de la substance employée . . . . . | 1,0584 | 0,7865 |
| Perte en eau à 140° . . . . .            | 0,1017 | 0,0775 |

ce qui fait en centièmes :

|                                   |      |      |                |                          |
|-----------------------------------|------|------|----------------|--------------------------|
| H <sup>2</sup> O p. 100 . . . . . | 9.60 | 9.85 | Calculé : 9.30 | H <sup>2</sup> O p. 100. |
|-----------------------------------|------|------|----------------|--------------------------|

|                                     | I.     | II.    |
|-------------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . .     | 0,4285 | 0,4167 |
| SO <sup>4</sup> Ca trouvé . . . . . | 0,1670 | 0,1603 |

ce qui donne pour le poids de calcium en centièmes :

|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| I. 11.46 p. 100. Ca | } Calculé : Ca p. 100, 11.49. |
| II. 11.29 —         |                               |

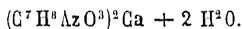
|                                 | I.     | II.    |
|---------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . . | 0,6370 | 0,7480 |
| Ammoniaque trouvée . . . . .    | 0,0629 | 0,0748 |

ce qui donne pour le poids de l'azote en centièmes :

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| I. Az p. 100 : 8.13 | } Calculé : 8.04 p. 100. |
| II. — 8.23          |                          |

Le sel de calcium chauffé à l'étuve perd toute son eau de cristallisation à 140°. Un peu au-dessus de 150°, il brunit et se décompose complètement à une température supérieure.

Le résultat de l'analyse me permet de lui assigner la formule :



Le sel de calcium se dépose de sa solution alcoolique en cristaux très-nets, mais dont l'aspect et la forme varient probablement avec les conditions dans lesquelles a eu lieu la cristallisation, telles que la température, la concentration de la solution et la richesse en alcool du dissolvant. Je n'ai pas eu le temps d'étudier en détail l'influence que pouvait exercer sur la forme cristalline de ce produit chacun des états physiques que je viens de signaler. Je me bornerai à indiquer deux ou trois espèces de formes le plus fréquemment observées, en insistant surtout sur celle que j'ai pu déterminer.

Cette dernière est celle d'un prisme rhomboïdal oblique de

105°32', portant sur les angles E des facettes parallèles à la petite diagonale de la base, et sur les arêtes G une modification unique  $g^1$ , cette dernière n'existant souvent que sur une des arêtes; les mesures d'angles effectuées sont les suivantes :

$$\begin{aligned} mm &= 105^{\circ}32' \\ mg^1 &= 127^{\circ}25' \\ eg^1 &= 148^{\circ}30' \\ ee &= 62^{\circ}30' \\ me &= 123^{\circ}15' \\ em' &= 118^{\circ}42' \end{aligned}$$

Il m'a été impossible de déterminer la hauteur de ce prisme, n'ayant pu trouver un seul cristal offrant une base P suffisamment plane pour permettre d'obtenir une réflexion nette : toutes ces bases étaient concaves et constituées par la superposition de feuillets qui en rendaient la surface raboteuse.

Ces cristaux prismatiques n'ont été obtenus à cet état de netteté qu'une seule fois par évaporation très-lente d'une solution ayant déjà fourni une première cristallisation confuse, mais où j'ai retrouvé des cristaux d'une forme complètement différente de ceux que je viens de décrire. En effet, au lieu d'affecter la forme prismatique, ces cristaux sont constitués par l'accolement de deux pyramides hexagonales inclinées, terminées non par un sommet unique, mais par un dôme curviligne et qui me paraissent être, après un examen trop peu approfondi pour être décisif, des octaèdres du cinquième système cristallin, avec persistance des facettes E déjà signalées, et dont j'ai retrouvé l'inclinaison sur ces cristaux. Je n'ai pas eu le temps d'achever cette étude que je me promets de reprendre et de compléter.

Enfin, je signalerai une troisième forme cristalline que j'ai observée surtout dans les dépôts cristallins de formation rapide : ce sont des tables hexagonales rappelant celles de l'alun, sur le pourtour desquelles on retrouve des facettes rudimentaires conduisant probablement à l'octaèdre du cinquième système, sans que cependant je puisse rien affirmer à cet égard.

Le sel de zinc s'obtient comme les précédents et possède à peu près les mêmes propriétés : ce sont de fines aiguilles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool,

fusibles vers 130° en une masse pâteuse, transparente, se prenant par refroidissement en un verre amorphe, friable.

Les sels de cobalt et de nickel s'obtiennent par double décomposition entre l'éther acétylcyanacétique sodé et un sel de cobalt ou de nickel. Ils constituent des précipités amorphes l'un rouge, l'autre gris verdâtre, presque insolubles dans l'eau distillée, même bouillante, solubles dans l'alcool qui les abandonne par évaporation sous forme de croûtes cristallines rouges ou vertes.

Le sel de cuivre s'obtient comme les précédents, par double décomposition : c'est un précipité amorphe vert, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool même bouillant et qui se dépose de cette solution en petites paillettes d'un bleu verdâtre à reflets chatoyants.

Je n'ai pu obtenir le sel mercurique par double décomposition entre le sel de sodium et le chlorure mercurique, mais en traitant une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique par de l'oxyde mercurique récemment précipité, j'ai obtenu une combinaison qui se présente sous forme d'une masse gélatineuse blanche quand elle vient d'être préparée et lavée à l'alcool, qui rougit en prenant un aspect corné par dessiccation, et très-altérable à la lumière qui la noircit à la surface.

Je n'ai pas encore analysé cette combinaison, mais elle me paraît être un produit d'addition de l'oxyde de mercure au produit de substitution du mercure à l'hydrogène métallique de l'éther acétylcyanacétique.

*Sel de plomb*,  $(C^7 H^8 Az O^3)^2 Pb + 2 H^2 O$ . Le sel de plomb s'obtient par double décomposition comme la plupart des sels précédemment cités. C'est un précipité blanc amorphe qui, lavé à l'eau froide et redissous dans l'eau bouillante ou mieux dans l'alcool étendu de moitié d'eau, se dépose par refroidissement en cristaux aciculaires assez semblables au chlorure du même métal, quoique moins gros.

Ces cristaux sont insolubles ou fort peu solubles dans l'eau froide, mais ils se dissolvent assez bien dans une solution renfermant un excès d'azotate de plomb.

Ce sel m'a servi à contrôler les analyses élémentaires faites avec l'éther acétylcyanacétique.

*Analyse du sel de plomb.*

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Poids de la substance . . . . . | 0,538  |
| Perte à 105° . . . . .          | 0,0235 |

soit en centièmes :

$$\text{H}^2\text{O p. 100} = 4.20. \quad \text{Calculé : 3.27}$$

Le dosage du métal m'a donné le résultat suivant :

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| Poids de la substance sèche . . . . . | 0,5155 |
| Sulfate de plomb trouvé . . . . .     | 0,2945 |

soit en centièmes :

$$\text{Pb p. 100} = 39.01. \quad \text{Calculé : 38.70}$$

*Dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote.*

|                                      | I.     | II.    |
|--------------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . .      | 0,4563 | 0,4445 |
| Trouvé : CO <sup>2</sup> = . . . . . | 0,5208 | 0,5155 |
| — H <sup>2</sup> O = . . . . .       | 0,1494 | 0,1474 |

soit en centièmes

|                      | I.    | II.   | Calculé. |
|----------------------|-------|-------|----------|
| C p. 100 = . . . . . | 31.10 | 31.62 | 31.50    |
| H p. 100 = . . . . . | 3.60  | 3.55  | 3.30     |

|                                   | I.     | II.    |
|-----------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . .   | 0,4769 | 0,4278 |
| AzH <sup>3</sup> trouvé . . . . . | 0,0306 | 0,0272 |

soit en centièmes :

|                       | I.   | II.  | Calculé. |
|-----------------------|------|------|----------|
| Az p. 100 = . . . . . | 5.28 | 5.23 | 5.20     |

Ce sel de plomb chauffé à 100° perd une molécule d'eau. Chauffé au-dessus de 105°, il se décompose sans perdre la seconde molécule d'eau de cristallisation qu'il renferme, et c'est à la formule (C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Pb + H<sup>2</sup>O que sont rapportés les résultats du dosage du plomb, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

En y ajoutant la molécule d'eau partie à 100°, j'arrive à la formule (C<sup>7</sup>H<sup>9</sup>AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Pb + 2 H<sup>2</sup>O qui représente le sel cristallisé.

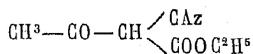
En résumé, tous les sels que je viens d'étudier, sauf un ou deux, se font remarquer par leur grande tendance à cristalliser,

leur solubilité en général faible dans l'eau, plus considérable dans l'alcool.

Ils se distinguent surtout par leur stabilité des composés analogues obtenus avec l'éther acétylacétique et étudiés par *Conrad* et *Oppenheim*.

### CHAPITRE III.

Dans les deux premiers chapitres de ce travail, j'ai exposé la préparation et les propriétés du produit cyané de substitution de l'éther acétylacétique, dont la formule de constitution, établie d'après son mode de formation, ses réactions et ses produits de décomposition sous l'influence de divers agents peut être représentée par :



J'ai fait voir que dans cette formule il existait encore un atome d'hydrogène du groupement primitif  $\text{CH}^2$  susceptible d'être remplacé par un radical simple ou composé, et dans le chapitre II j'ai étudié une partie de ses dérivés, les dérivés métalliques.

Je vais exposer, dans cette dernière partie, quelques autres produits de substitution, en particulier les produits bromé, méthylé et éthylé de substitution que seuls j'ai eu le temps de préparer et d'étudier.

#### I. — ÉTHÉR ACÉTYLCYANOBROMACÉTIQUE.

Par action du brome sur l'éther acétylacétique en solution éthérée, *Lippmann* (1) a obtenu un produit bromé d'addition répondant à la formule  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3\text{Br}^2$ , liquide pesant, jaunâtre, d'une

(1) LIPPMANN, *Zeitschrift. f. Chemie*, 1869, p. 29.

odeur particulière et dont la formation n'est accompagnée d'aucun dégagement d'acide bromhydrique. Ce n'est donc pas un produit de substitution, mais simplement un produit d'addition.

*Conrad* (1), en opérant en présence du chloroforme, a obtenu un produit bromé dont la formation était accompagnée d'un dégagement abondant d'acide bromhydrique et qui, séparé de l'éther acétylacétique, du chloroforme et du brome en excès, constituait un liquide jaunâtre, *indistillable* et *incristallisable*, auquel il attribue la formule :  $C^6H^8Br^2O^3Br^2$ .

Ce serait donc un bromure d'éther dibromé.

Enfin, j'ai indiqué plus haut les dérivés obtenus par *Demarçay* par l'action de la potasse alcoolique sur les éthers isopropyl et isobutylacétylacétiques mono et dibromés.

J'ai essayé, à mon tour, de préparer le dérivé cyanobromé de l'éther acétylacétique et j'y suis arrivé de la façon suivante :

J'ai traité par une molécule de brome une molécule d'éther acétylcyanacétique soit pur, soit en solution chloroformique.

L'addition de brome étant faite peu à peu, j'ai observé une notable élévation de température, puis, après avoir ajouté la totalité du brome, j'ai chauffé au bain-marie le ballon contenant le mélange : il s'est dégagé, au bout de peu de temps, des vapeurs abondantes d'acide bromhydrique, et j'ai continué à chauffer jusqu'à disparition presque complète de ces vapeurs.

Le produit de la réaction, possédant une couleur rouge foncé, a été alors agité avec une solution de carbonate de soude pour enlever le brome non combiné et l'acide bromhydrique restant; cette solution alcaline s'est emparée en même temps de l'éther acétylcyanacétique non attaqué et qui s'y trouve en assez forte proportion, tandis qu'il se déposait au fond de la liqueur alcaline un liquide oléagineux d'un rouge jaunâtre.

Celui-ci a été enlevé à la solution alcaline par agitation avec de l'éther, et la solution éthérée, décantée, desséchée sur du chlorure de calcium et décolorée au charbon animal, a été soumise à l'évaporation.

J'ai obtenu ainsi, après départ de tout l'éther par évaporation

(1) *CONRAD, Liebig's Annal., t. CLXXXVI, p. 232.*

prolongée dans le vide, un liquide visqueux, d'un jaune-orange, se décomposant par distillation, même dans le vide, avec dégagement de vapeurs de brome et d'acide bromhydrique.

Ne parvenant pas à distiller ce produit, j'ai essayé de le purifier par cristallisation : placé dans un mélange réfrigérant à  $-15^{\circ}$ , ce liquide est devenu d'une viscosité telle, que j'ai pu sans en verser retourner le tube qui le renfermait, mais il ne s'est pas produit trace de cristaux.

J'ai alors abandonné le produit dans le vide pendant environ trois ou quatre semaines. Au bout de ce temps, je suis arrivé à obtenir quelques cristaux presque microscopiques, entremêlés d'aiguilles de 1 à 2 millimètres de longueur et d'une finesse extrême, mais qu'il m'a été impossible d'isoler du liquide visqueux où ils avaient pris naissance.

Ne pouvant purifier ce produit ni par distillation ni par cristallisation, je me suis décidé à faire l'analyse du liquide visqueux après l'avoir exposé dans le vide pendant un temps assez long.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

|                             | I.     | II.    |
|-----------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . | 0,7454 | 0,8981 |
| Ag Br trouvé . . . . .      | 0,8767 | 1,0468 |

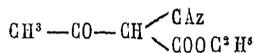
ce qui donne en centièmes :

|                     |
|---------------------|
| I. 50.04 Br p. 100. |
| II. 50.36 —         |

Or, en supposant au produit bromé de substitution la formule  $C^7H^8BrAzO^3$ , qui ne renferme que 33.76 de brome p. 100, la quantité fournie par l'analyse serait beaucoup trop forte, tandis qu'elle correspond à peu près exactement à la formule  $C^7H^8BrAzO^3Br$ , analogue à celle attribuée par Conrad au produit bromé dérivé de l'éther acétylacétique obtenu par lui.

La proportion pour 100 de brome renfermé dans la molécule  $C^7H^8BrAzO^3Br$  est de  $Br\ p. 100 = 50.95$ , proportion qui se rapproche beaucoup de celle accusée par l'analyse.

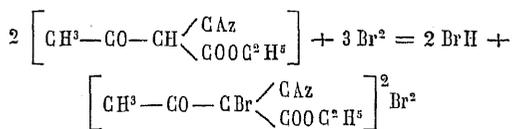
La constitution de ce produit bromé pourra se déduire facilement de celle de l'éther acétylcyanacétique qui est connue. En effet, dans celui-ci



la substitution du brome ne peut se porter que sur deux groupements hydrocarbonés : l'un,  $\text{CH}^3-\text{CO}$ , substitué lui-même à 1 atome d'hydrogène de l'éther acétique ; l'autre,  $\text{CH}$ , résidu du radical  $\text{CH}^3$  de la molécule fondamentale d'acétate d'éthyle qui, par substitution, a donné naissance à l'éther acétylcyanacétique.

Or, connaissant la propriété que possède l'éther acétylcyanacétique plus encore que l'éther acétylacétique dont il dérive, de donner des composés métalliques de substitution par action directe des solutions alcalines, composés dans lesquels la substitution porte sur le groupement  $\text{CH}^3$  ou sur son résidu  $\text{CH}$ , il est évident que ce ne peut être que sur ce groupement  $\text{CH}$  de l'éther acétylcyanacétique qu'a porté la substitution du brome dans le cas présent, et la preuve en est que ce composé bromé est non-seulement insoluble dans une solution de carbonate alcalin, mais même dans les solutions aqueuses de potasse et de soude caustiques, ce qui a permis d'en séparer l'éther acétylcyanacétique non transformé : ceci n'aurait pas eu lieu si la substitution du brome avait affecté l'hydrogène du radical  $\text{CH}^3-\text{CO}$ .

Je suis donc autorisé à formuler la réaction :



Je ferai remarquer encore que, quel que soit le mode opératoire, qu'on agisse sur l'éther acétylcyanacétique pur ou sur sa solution chloroformique, le rendement en produit bromé est très-minime : une grande quantité de brome ne prend pas part à la réaction et il reste par conséquent une forte proportion d'éther non attaqué.

En employant 10 grammes d'éther acétylcyanacétique pur et 16 grammes de brome, quantités correspondant à la théorie, je n'ai pas obtenu plus de 3 à 4 grammes de produit bromé sirupeux.

J'aurais voulu étudier aussi les produits de décomposition de ce produit bromé sous l'influence de la potasse et vérifier ce que la théorie permet d'entrevoir, si la décomposition se fait dans le même sens que celle de l'éther acétylcyanacétique ; mais la diffi-

culté d'obtenir ce produit suffisamment pur et son rendement si minime m'en ont empêché jusqu'ici.

## II. — ÉTHÉR ÉTHYLACÉTYLCYANACÉTIQUE.

J'ai essayé d'obtenir ce dérivé en suivant le procédé indiqué par *Conrad et Limpach*, pour la préparation de l'éther éthylacétylacétique.

Ce procédé consiste à dissoudre, dans environ dix fois son poids d'alcool absolu, une quantité déterminée (10 grammes par exemple) de sodium et à ajouter à cette dissolution un poids d'éther acétylacétique calculé d'après la quantité de sodium employé. On obtient ainsi instantanément l'éther sodacétylacétique, auquel on ajoute alors une quantité d'éther iodhydrique correspondant au sodium dissous, et l'on chauffe au bain d'eau dans un appareil à reflux jusqu'à ce que le liquide ne bleuisse plus le papier de tournesol. On ajoute alors de l'eau qui sépare l'éther obtenu sous forme d'une couche huileuse, qu'on décante, qu'on lave et qu'on rectifie.

En partant de l'éther acétylcyanacétique et en suivant exactement les indications de ces auteurs, je n'ai pu arriver à une substitution même partielle : au bout de trois ou quatre heures de contact à la température du bain-marie, je n'ai, en ajoutant de l'eau, séparé qu'une couche dense constituée par l'éther iodhydrique. La solution hydro-alcoolique qui surnageait renfermait de l'éther acétylcyanacétique sodé, d'où j'ai retiré l'éther acétylcyanacétique en acidulant à l'acide sulfurique.

Un autre essai dans lequel j'ai fait agir l'éther iodhydrique sur l'éther acétylcyanacétique sodé sec sans l'intermédiaire de l'alcool et en vase scellé, ne m'a pas donné de meilleur résultat.

Dans ces conditions, j'ai cherché à arriver à mon but en intervertissant l'ordre de mes essais. Au lieu de traiter l'éther acétylcyanacétique sodé par l'iodure d'éthyle, j'ai préparé d'abord l'éther éthylacétylacétique en suivant le procédé que j'ai exposé plus haut, et c'est sur ce produit que j'ai fait agir successivement le sodium et le chlorure de cyanogène.

Dans une solution de 65 grammes d'éther acétylacétique dans son poids d'alcool, j'ai ajouté 10 grammes de sodium coupé en petits fragments, puis 78 grammes d'iodeure d'éthyle; j'ai chauffé au bain-marie pendant deux heures environ. Au bout de ce temps, j'ai précipité par l'eau, qui a séparé un liquide éthéré qui, décanté et lavé, a été rectifié au thermomètre. J'ai obtenu un liquide incolore bouillant à  $195^{\circ}$ , d'une odeur agréable: c'était l'éther éthylacétylacétique; cet éther bouillait à  $92^{\circ}$  sous une pression de  $0^m,020$  de mercure.

J'ai ensuite dissous  $2^{sr},30$  de sodium dans 20 grammes d'alcool absolu, j'y ai ajouté  $15^{sr},8$  d'éther éthylacétylacétique et j'ai fait passer un courant de chlorure de cyanogène sec.

Le liquide s'est échauffé pendant la réaction, s'est troublé et est devenu d'un blanc laiteux épais; après saturation par le chlorure de cyanogène, j'ai ajouté environ 40 à 50 centimètres cubes d'eau distillée qui a provoqué la séparation en deux couches: la couche supérieure, constituée par l'éther éthylcyané, a été décantée et le liquide aqueux a été agité avec de l'éther pour enlever encore de petites quantités de ce produit restées en dissolution dans le liquide aqueux à la faveur de l'alcool.

La solution aqueuse ainsi épuisée, additionnée d'acide sulfurique et agitée avec de l'éther, a fourni encore quelque peu d'éther éthylacétylacétique non transformé.

Le produit éthylcyané, joint à l'éther qui a servi au premier épuisement, a été distillé au bain-marie pour en retirer l'éther; le résidu, rectifié au thermomètre dans le vide (pression de  $0^m,015$  à  $0^m,020$ ), a distillé presque en totalité à la température de  $103^{\circ}$  à  $105^{\circ}$ .

Le produit recueilli à cette température est un liquide incolore d'une odeur éthérée plus douce que celle de l'éther acétylacétique; il se colore au bout de deux jours en jaune-citron.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, insoluble *dans les solutions alcalines*, propriété commune avec le produit bromé que j'ai étudié et qui indique une similitude de constitution.

Sa densité à  $+ 20^{\circ}$  est de 0,976.

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

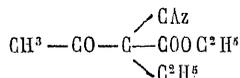
|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Poids de la substance. . . . . | 0,1968 |
| Trouvé : CO <sup>2</sup> =     | 0,4264 |
| — H <sup>2</sup> O =           | 0,1332 |

ce qui fait en centièmes :

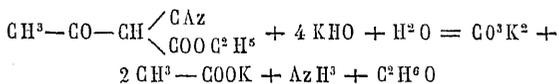
|                           |  |   |                  |
|---------------------------|--|---|------------------|
| Trouvé : C p. 100 = 59.08 | Calculé d'après  | } | C p. 100 = 59.01 |
| — H p. 100 = 7.53         | la formule C <sup>6</sup> H <sup>13</sup> AzO <sup>3</sup> : |   | H p. 100 = 7.10  |

Quant aux propriétés chimiques de ce corps, je me suis borné à étudier les produits de décomposition qu'il donne sous l'influence de la potasse.

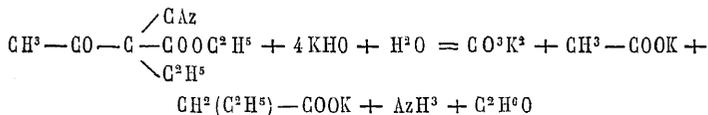
En effet, si l'éther éthylacétylcyanacétique possède la constitution :



que permet de lui attribuer son mode de formation et par analogie avec l'éther acétylcyanacétique, l'action de la potasse qui a dédoublé ce dernier d'après l'équation :



devra, si la décomposition a lieu dans le même sens, dédoubler l'éther éthylcyané d'après la formule :



c'est-à-dire qu'au lieu d'obtenir deux molécules d'acide acétique, on obtiendra une molécule d'acide acétique et une molécule d'acide butyrique, qui devra, dans cette hypothèse, être de l'acide butyrique normal : tous les autres produits de décomposition restant les mêmes. Pour vérifier cette hypothèse, je traite dans un appareil à reflux 9 grammes ( $\frac{1}{20}$  de molécule) d'éther éthylacétylcyanacétique par 12 grammes de potasse caustique à l'alcool renfermant 77 p. 100 d'alcali caustique, en présence de 80 à 100

centimètres cubes d'alcool. Je fais bouillir pendant 5 à 6 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, dont la production est abondante. J'ajoute alors au liquide son volume d'eau distillée et j'agite avec de l'éther : le liquide éthéré, décanté et évaporé, a laissé un faible résidu où j'ai retrouvé encore un peu d'éther éthylacétylcyanacétique non décomposé.

La solution aqueuse, décantée, a été additionnée d'un excès d'acide sulfurique qui a produit un vif dégagement d'acide carbonique, et de nouveau agitée avec de l'éther.

Après décantation, la solution éthérée a été distillée au bain-marie. Le résidu de cette distillation était un liquide brun rougeâtre que j'ai rectifié au thermomètre.

Au-dessous de 100°, il a passé encore un peu d'éther et d'alcool : il a encore distillé jusqu'à 105° quelques gouttes d'un liquide acide d'odeur acétique, qui a été exactement neutralisé par du carbonate de soude et évaporé.

A partir de 105°, le thermomètre est monté rapidement jusqu'à 158°, température à laquelle j'ai recueilli quelques gouttes d'un liquide incolore possédant l'odeur très-franche de l'acide butyrique.

La température n'a pas dépassé 158° et il est resté dans le rectificateur une masse poisseuse noirâtre.

J'ai repris alors le produit de l'évaporation de la portion ayant passé à la distillation au-dessous de 105° et neutralisé par le carbonate de soude : une partie de ces cristaux dissous dans l'eau et additionnés de perchlorure de fer m'ont donné la coloration rouge due à l'acétate ferrique; une autre portion de ces cristaux chauffés avec cinq ou six gouttes d'acide sulfurique concentré en présence de l'alcool ont dégagé de l'éther acétique caractérisé par son odeur.

J'avais donc déjà retrouvé trois des produits de décomposition prévus : l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'acide acétique. L'alcool ne pouvait être recherché, puisque j'avais opéré en solution alcoolique. Restait à caractériser l'acide butyrique. Pour cela, j'ai chauffé dans un tube une goutte du liquide distillé à 158° avec de l'acide sulfurique et de l'alcool; j'ai obtenu l'odeur caractéristique d'ananas que possède l'éther butyrique.

Le restant de ce liquide, dissous dans l'eau, a été neutralisé par

du carbonate de baryum : la solution, filtrée chaude, a été additionnée d'un excès de nitrate d'argent qui y a produit un abondant précipité blanc que j'ai recueilli sur filtre, lavé à l'eau distillée et redissous dans l'eau bouillante. La solution argentique, filtrée bouillante, a abandonné, par refroidissement dans un lieu obscur, des cristaux blancs que j'ai isolés, desséchés et analysés :

Poids du sel d'argent sec : 0,5115

AgCl trouvé : 0,3750

ce qui fait en centièmes :

Ag p. 100 = 55.21

Calculé d'après la formule  $C^4H^7AgO^3$  : Ag p. 100 = 55.38.

C'était donc bien de l'acide butyrique que j'ai obtenu, ainsi que la théorie permettait de le prévoir.

Il m'a été impossible de vérifier si c'était bien de l'acide butyrique normal que j'avais obtenu, vu la minime quantité de ce corps que je suis arrivé à isoler.

Je reprendrai plus tard cette question et ne doute pas d'arriver à confirmer les prévisions que j'ai indiquées.

### III. — ÉTHÉR MÉTHYLACÉTYLCYANACÉTIQUE.

J'ai préparé le produit méthylé de substitution de l'éther acétylcyanacétique absolument de la même manière que le précédent.

J'ai éprouvé le même insuccès en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'éther acétylcyanacétique sodé, et ne suis arrivé à obtenir ce produit qu'en intervertissant l'ordre des opérations.

J'ai donc traité 65 grammes d'éther acétylacétique en dissolution dans l'alcool absolu par 10 grammes de sodium et ajouté au liquide 71 grammes d'iodure de méthyle. J'ai achevé la préparation et la purification comme je l'ai indiqué plus haut et j'ai obtenu ainsi l'éther méthylacétylacétique, liquide incolore d'une odeur éthérée rappelant un peu l'essence d'anis et bouillant à 186°8 à la pression ordinaire et à 85°-87° à la pression de 0<sup>m</sup>,020.

Cet éther à son tour a été sodé et traité par le chlorure de cyanogène dans les proportions suivantes :

Dans 15 grammes d'alcool absolu je fais dissoudre 2<sup>gr</sup>,30 de sodium et j'y ajoute 14<sup>gr</sup>,40 d'éther méthylacétylacétique.

Dans cette solution je fais passer un courant de chlorure de cyanogène sec, dont l'action est accompagnée des mêmes phénomènes physiques que dans le cas précédent.

Le liquide, additionné d'eau, est épuisé à l'éther qui enlève le produit méthylcyané qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on rectifie.

Le liquide ainsi obtenu est limpide, incolore, d'une densité de 0,996 à + 20°, bouillant à 90°-92° sous une pression de 0<sup>m</sup>,020.

Il se décompose partiellement comme le produit éthylcyané en jaunissant, et est comme lui insoluble dans la potasse.

L'analyse de ce corps m'a donné :

Poids de la substance : 0,2849

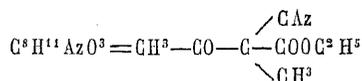
Trouvé : C O<sup>2</sup> = 0,5926

— H<sup>2</sup>O = 0,1838

ce qui fait en centièmes :

|                    | Trouvé. | Calculé sur C <sup>8</sup> H <sup>11</sup> AzO <sup>3</sup> . |
|--------------------|---------|---|
| C p. 100 . . . . . | 56.75   | 56.80   |
| H p. 100 . . . . . | 7.10    | 6.50  |

J'assigne à ce composé la formule probable :



quoique le temps m'ait manqué pour en étudier les produits de décomposition sous l'influence de la potasse qui, dans ce cas, devait me donner de l'acide propionique.

Je ne me fonde, pour lui donner cette formule, que sur les grandes analogies qui existent entre lui et le produit éthylé que j'ai mieux étudié, quoique encore d'une façon incomplète.

## CONCLUSIONS.

En résumé, ce travail comprend :

1° La préparation et l'étude de l'éther acétylcyanacétique, son analyse et ses propriétés.

2° L'étude chimique de ses sels de sodium, de calcium (1).

3° L'étude cristallographique du sel de calcium.

4° La préparation et l'analyse complète du sel de plomb.

5° La préparation des sels de calcium, strontium, magnésium, zinc, nickel, cobalt, mercure et cuivre.

6° La préparation et l'analyse du dérivé cyanobromé de l'éther acétylacétique.

7° La préparation et les propriétés du dérivé éthylcyané de cet éther.

8° Enfin, la préparation et l'étude du dérivé méthylcyané de ce même éther.

(1) Ces deux premiers paragraphes ont été étudiés en commun avec M. le professeur Haller.

---

COMPTE RENDU  
DES TRAVAUX  
DE LA SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY

DEPUIS LE 22 AOÛT 1879 JUSQU'AU 1<sup>er</sup> AVRIL 1882<sup>1</sup>

Par le D<sup>r</sup> L. HECHT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE, SECRÉTAIRE GÉNÉRAL

---

Il y a peut-être quelque avantage pour les compagnies savantes qui, comme la nôtre, s'occupent de l'étude des sciences, à ne pas multiplier les comptes rendus de leurs travaux. Ce n'est, en effet, qu'en embrassant une série d'années, qu'il devient possible de faire ressortir l'importance de recherches quelquefois poursuivies pendant longtemps sur un même sujet, de rapprocher un ensemble de travaux tous consacrés à un même ordre de faits, et de mieux apprécier ainsi les résultats acquis. Le rapport que j'ai l'honneur de vous présenter vous fera, je l'espère, partager ma pensée; il porte sur les travaux de la Société depuis le 22 août 1879 jusqu'au 1<sup>er</sup> avril 1882.

Le grand nombre et la variété des communications qui vous ont été présentées, le puissant intérêt qui s'y rattache, les faits nouveaux qu'elles signalaient, l'empressement avec lequel vous avez suivi les nombreuses séances consacrées à des démonstrations expérimentales ont témoigné de votre activité scientifique.

Sciences mathématiques et physico-chimiques, sciences naturelles, anthropologie, telles sont les divisions que nous avons adoptées.

1. Lu dans la séance du 17 janvier 1883.

## I. — SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

1° *Mathématiques*. — Les sciences mathématiques n'ont été représentées dans vos travaux que par un seul travail, vous le devez à M. Floquet qui vous a fait *sur la théorie des équations différentielles linéaires* une savante communication.

2° *Physique*. — La part de beaucoup la plus large a été faite à l'électricité : les progrès considérables réalisés dans ces dernières années dans cette branche de la physique le faisaient pressentir.

Offrant, à plusieurs reprises, à la Société une gracieuse hospitalité dans la salle de physique de la Faculté des sciences, M. Bichat, grâce aux appareils les plus récents de son riche cabinet, a répété devant vous les curieuses expériences de Graham Bell et Mercadié sur la *radiophonie* : vous avez entendu le son dû aux vibrations qui résultent de la succession très rapide de dilatation et de contraction de l'air contenu entre les molécules de noir de fumée déposé sur une plaque de mica, devant laquelle se meut très rapidement un disque percé de trous équidistants que traverse une lumière intense. M. Bichat vous a rendu témoins de quelques expériences sur les *oscillations électriques* et vous a indiqué l'ingénieuse application qu'il a faite de miroirs animés d'un mouvement de rotation pour décomposer et rendre visibles les éléments d'une étincelle électrique.

MM. Bichat et Brilloin vous ont entretenus de la *transformation du mouvement dans les machines dynamo et magnéto-électriques* ; ils vous ont montré comment une machine dynamo-électrique animée d'une vitesse constante, attelée à une machine magnéto-électrique, lui communique un mouvement alternatif, et ont donné la théorie de ce résultat expérimental, difficile à comprendre au premier abord.

M. Bichat a encore fait fonctionner devant vous deux instruments inventés par Hughes : la *balance d'induction*, ainsi appelée parce que les moindres différences de composition et de poids de deux pièces de métal sont, par l'action qu'elles exercent comme diaphragmes sur les bobines induites dans lesquelles on les a introduites, rendues appréciables à l'aide d'un téléphone ; l'*audiomètre*, également basé sur l'action d'une bobine sur le téléphone,

permet, d'après le point où la perception du bruit transmis par le téléphone devient nulle, de mesurer l'acuité relative de l'ouïe. Les applications pratiques de l'audiomètre au diagnostic et au traitement des maladies des oreilles ont été étudiées dans une thèse pour le doctorat en médecine, inspirée par M. Beaunis et soutenue en 1880, à Nancy, par M. Maillard. Vous avez apprécié combien sont délicates et précises les indications fournies par ces ingénieux instruments.

Réalisant devant vous les belles *expériences de Crookes* sur le trajet des décharges électriques, M. Bichat a fait voir que : tandis qu'elles s'effectuent du pôle positif vers le pôle négatif dans les gaz à la pression ordinaire, les décharges électriques partent du pôle négatif dans les tubes où le vide est poussé très loin ; les molécules gazeuses électrisées par leur contact avec l'électrode négative semblent être repoussées normalement à cette électrode en produisant, grâce à certaines conditions, une chaleur capable de fondre une lame de platine, ou une force mécanique susceptible de mouvoir un tourniquet. Les molécules électrisées marchent en ligne droite ; viennent-elles à rencontrer les parois du tube, leur choc les rend fluorescentes ; arrivent-elles sur des substances phosphorescentes, comme le sulfure de calcium, on obtient de magnifiques effets de phosphorescence. Ces phénomènes que le physicien anglais était tenté de rapporter à un nouvel état de la matière (*matière radiante*), sont attribués par M. Bichat à la liberté du mouvement des molécules, rendue possible par l'influence du vide.

M. Beaunis a fait fonctionner devant vous un *interrupteur électrique* construit par M. Gaiffe. M. Dumont a présenté à la Société les principaux instruments basés sur le principe du *téléphone*, en même temps qu'un modèle construit par lui du nouveau *microphone* du D<sup>r</sup> Boudet, de Paris.

La *vérification de la loi de Mariotte* a été le sujet d'une intéressante communication de M. Bichat : en essayant de vérifier la loi de la compressibilité des gaz au moyen d'un tube de Mariotte dont la branche fermée est capillaire, on constate entre les nombres trouvés et ceux qu'on obtient d'après la loi de Mariotte, des différences notables que l'on ne peut attribuer à des erreurs

d'expérience et qui deviennent d'autant plus considérables que le tube est plus capillaire. Le produit du volume par la pression, qui devait être constant, va en croissant. Le gaz se comprime donc plus difficilement que la loi de Mariotte ne l'indique. M. Bichat explique ce fait, en supposant que, contrairement à ce qu'on admet en général, l'action capillaire varie avec la pression.

M. Bichat enfin a présenté à la Société un de ces *miroirs japonais*, métalliques, convexes, présentant à leur face interne des dessins en relief, qu'on appelle *magiques* parce qu'en réfléchissant à leur aide une lumière vive sur un écran, les dessins du miroir y apparaissent plus ou moins distincts. Person le premier et, après lui, Govi en Italie ont expliqué ce phénomène par des différences de courbure correspondant aux reliefs. Tous les miroirs japonais ne sont pas magiques, mais le deviennent quand on les chauffe, les changements de courbure se produisant par l'inégale dilatation des points en relief. M. Berlin montra que la compression de l'air dans une chambre formée avec un miroir japonais non magique, le rendait magique.

3° *Physique et optique physiologique.* — M. Beaunis a signalé à l'attention un *procédé de renforcement des sons*, qu'il a inventé en réunissant le tambour à levier de Marey à un tube en caoutchouc bifurqué dont chacune des branches se termine par un embout qu'on doit introduire hermétiquement dans l'oreille. Cet appareil qui transmet, en les augmentant considérablement, tous les chocs, frottements ou vibrations communiqués à une partie quelconque du système et notamment du tambour à levier se prête très bien à l'étude du *bruit* qui résulte de la contraction *musculaire*.

M. Charpentier vous a communiqué les résultats des intéressantes recherches que, depuis 1876, il poursuit sur la *vision*. Il vous a montré l'appareil qu'il a inventé et appelé *graduateur de lumière*, et qui permet d'étudier l'effet produit sur l'appareil visuel par la lumière blanche et les différentes couleurs à leur plus faible degré d'intensité, et d'apprécier la *quantité de lumière nécessaire et suffisante pour produire dans l'œil une sensation donnée*. Les expériences réalisées dans cette voie ont permis de conclure à l'existence simultanée dans l'œil de deux modes de sensibilité donnant l'un la notion de lumière ou de clarté, l'autre

la notion de couleur. Quant à la *quantité de lumière nécessaire pour distinguer plusieurs points lumineux*, séparés par un faible intervalle (1 à 2 millimètres pour une distance de 0<sup>m</sup>,20 à l'œil), il faut une plus grande quantité de lumière que pour avoir une sensation lumineuse diffuse résultant de l'ensemble de ces points; cette sensation lumineuse primitive exige pour se produire beaucoup moins de lumière quand l'œil a été pendant 5 à 10 minutes maintenu dans l'obscurité.

· Ayant recherché *l'influence de l'éclairage sur la distinction de deux objets très voisins*, M. Charpentier a trouvé que la diminution de l'acuité visuelle paraît s'effectuer suivant une progression géométrique, pendant que l'éclairage s'affaiblit en progression arithmétique.

Dans le but de déterminer *la limite de petitesse des objets visibles*, M. Charpentier a institué des expériences qui l'ont amené à conclure que, contrairement à l'opinion classique de Müller, Volkmann et Helmholtz, il est encore possible et facile de distinguer des objets formant des images rétiniennes plus petites que 3 millièmes de millimètre, à condition qu'ils soient assez lumineux, mais alors on confond aisément leur intensité lumineuse et leur grandeur.

· M. Charpentier a fait porter d'autres recherches *sur la sensibilité de l'œil pour les objets de petite surface*, et sur *la sensibilité aux différentes lumières*. Quant à ce dernier point, il a constaté que la sensibilité aux différences de lumières successives est bien moins développée qu'à celles de lumières contiguës, et que, d'autre part, le pouvoir de distinction entre deux surfaces lumineuses contiguës varie beaucoup selon le point de la rétine examiné, les parties les plus éloignées du centre de la rétine étant les moins sensibles; au contraire, la sensibilité aux différences de lumières successives a été sensiblement la même pour tous les points, même les plus périphériques de la rétine.

· Enfin, des expériences entreprises dans le but de vérifier les résultats divergents obtenus par Helmholtz, Kœnig, Donders sur *le ton propre des voyelles*, ont permis à M. Charpentier de conclure que : ces hauteurs, bien que variables chez la même personne d'un demi-ton en plus ou en moins, restent, dans ces limites, les

mêmes pour différents individus, quand la prononciation est la même, et dans cette condition paraissent indépendantes de la hauteur du son laryngien.

4° *Chimie*. — M. Haller a donné à la Société les prémices des savantes recherches que pendant plusieurs années il a consacrées à l'étude du *camphre et de ses dérivés*. Dans des communications qui, en raison des détails qu'elles comportent, ne se prêteraient guère à l'analyse, il nous a fait connaître la composition, les propriétés et les rapports chimiques, le mode de préparation du *camphre cyané*, les *dérivés chlorobromé, chlorocyané et bromocyané du camphre*, et vous a entretenus d'un nouvel homologue supérieur de l'acide sulfo-camphorique (*acide hydroxycampho-carbonique*), d'un *essai de production d'une phtaléine du camphre*.

En 1879 déjà, M. Haller avait décrit sous le nom de *bornéol cyané* un produit secondaire de la préparation du camphre cyané; ce cyanate de bornéol offre de l'intérêt en ce que son pouvoir rotatoire, relativement faible, est variable suivant le mode de préparation. Dans les résidus de la préparation de ce corps se rencontre un *éther carbonique du bornéol*; M. Haller vous en a entretenus, ainsi que d'un *dérivé bromocyané du bornéol* qu'on obtient par l'addition de brome à une solution de bornéol cyané dans le sulfure de carbone.

S'élevant à des considérations plus générales, M. Haller vous a parlé de l'influence de certains sulfates, tels que le sulfate de cuivre anhydre et l'alun calciné sur l'éthérification; il a assimilé leur rôle à celui qu'exercent dans les recherches de Berthelot sur l'éthérification, les acides auxiliaires tels que les acides chlorhydrique et sulfurique.

Mentionnons encore une communication de M. Haller sur l'*essence de sarriette (Satureia montana, L.)*, plante qui croît sur les montagnes des environs de Grasse. D'une couleur jaune-orange, possédant une odeur aromatique qui rappelle celle de l'origan, l'essence de sarriette ne renferme pas trace d'un camphre quelconque, mais est constituée par un mélange de carbures et de phénols; parmi ceux-ci, le carvacrol entre dans sa composition pour 35 à 40 p. 100.

M. Arth vous a fait connaître les résultats de ses recherches

sur les propriétés chimiques, la préparation et la forme cristalline des *éthers cyanique, benzoïque et succinique du menthol*; l'éther cyanique du menthol rentre dans la classe des éthers de M. Cloëz et est analogue au cyanate de bornéol découvert par M. Haller.

## II. — SCIENCES NATURELLES.

1° *Minéralogie et cristallographie.* — M. Bleicher a présenté à la Société un microscope Nacet, petit modèle, muni d'un appareil de polarisation, adapté à l'*examen microscopique de coupes transparentes de roches*, pour étudier leurs caractères optiques, et spécialement les extinctions, les colorations diverses, le dichroïsme, le polychroïsme qu'elles peuvent présenter. Vous avez pu apprécier sur des plaques de basalte, granulite, diorite, etc., les services que peut rendre ce mode d'investigation.

M. Wohlgemuth vous a décrit le *système cristallin du camphre cyanobromé*, dont les cristaux sont des octaèdres à base rectangulaire, et a signalé un *cas d'hémiédrie* présenté par les *cristaux prismatiques à quatre ou cinq pans du bornéol cyané*.

2° *Géologie et paléontologie.* — La géologie et la paléontologie ont occupé dans vos travaux une place importante.

Notre regretté collègue, M. Delbos, nous a décrit les conditions géologiques dans lesquelles, en 1870, ont été trouvés à Bollwiller (Haut-Rhin) des *ossements fossiles humains de l'époque du mammoth*, dont M. Collignon plus tard fit l'étude anthropologique. C'est dans le lehm gris de la vallée du Rhin, supérieur au diluvium vosgien, que ces ossements furent découverts.

Dès son arrivée parmi nous, M. Bleicher a pris à tâche d'étudier à nouveau les terrains du département de Meurthe-et-Moselle et plus spécialement ceux des environs de Nancy. Les nombreuses courses géologiques qu'il entreprit dans ce but furent fécondes en résultats; il vous les a exposés dans de nombreuses communications pleines d'intérêt.

Le *basalte d'Essey-la-Côte* (canton de Gerbéviller) est peu ou point feldspathique; il contient de l'apatite (phosphate de chaux) en notable abondance, du mésotype infiltré dans la masse de la roche compacte. Les tufs volcaniques qui l'accompagnent rappellent

beaucoup les roches de Thélod par leur aspect et leur composition minéralogique, mais ne contiennent pas de mica. Ces *roches de Thélod* (canton de Vézelize) renferment, d'après M. Bleicher, un certain nombre d'espèces minérales qu'on rencontre habituellement dans les roches volcaniques; elles auraient été métamorphosées après coup par des sources minérales qui les ont chargées de calcite et y ont provoqué des pseudomorphoses très remarquables.

M. Bleicher a complété l'étude de la *grande oolithe* (étage bathonien) de Meurthe-et-Moselle, en analysant ses couches, en suivant ses affleurements et en groupant les nombreux fossiles qu'on y rencontre en horizons paléontologiques; il vous a soumis les espèces fossiles qui les caractérisent.

Dans une carrière des environs de Nancy (Baraques-de-Toul), à la base de l'étage bathonien, MM. Fliche et Bleicher ont découvert un gisement de plantes fossiles de 0<sup>m</sup>,10 d'épaisseur, consistant en fruits, bases de feuilles de plusieurs espèces de cycadées, des rameaux, feuilles et fruits de conifères et peut-être des traces de monocotylédones.

M. Fliche a soumis à une savante analyse ces débris végétaux qui, empâtés dans du grès à ciment calcaire, indiquent un courant marin venu d'un continent ou île jurassique située à l'Est et couverte d'un tapis végétal composé d'espèces déjà connues, non encore décrites ou nouvelles pour l'Est de la France. Les familles représentées dans ce gisement ont autorisé M. Fliche à conclure, avec d'autres observateurs, qu'à l'époque où se déposaient les couches bajociennes et bathoniennes, la Lorraine jouissait, au moins au niveau de la mer, d'un climat beaucoup plus chaud qu'à l'époque actuelle.

Vous devez encore à M. Bleicher une intéressante communication sur *la stratigraphie et la paléontologie du minerai de fer de Meurthe-et-Moselle*, qu'il a poursuivi de Viterne à Pont-à-Mousson sur une longueur de 50 kilomètres. Tel que le comprennent les métallurgistes, il se compose de deux séries de couches: l'une inférieure, souvent assez riche en fer, contient une faune généralement regardée comme liasienne; elle a les plus grandes analogies avec les sables de Midford du Yorkshire; l'autre supérieure,

considérée comme oolithique (étage bajocien), n'a plus que des affinités éloignées avec les formes synchroniques d'Angleterre, et diffère moins de celles de l'Alsace et de l'Allemagne.

L'intérêt que porte M. Bleicher à la géologie de la Lorraine ne lui a pas fait oublier celle de l'Alsace. Il vous a présenté les échantillons d'un *horizon fossilifère nouveau* (poissons, insectes, crustacés isopodes terrestres, mollusques bivalves et univalves, feuilles, fruits) qu'il a découverts dans le *terrain tertiaire tongrien* (oligocène et myocène inférieur) de la *Haute-Alsace*. Cette végétation oligocène et les crustacés isopodes terrestres que M. Bleicher le premier a découverts dans ce terrain ont comblé une lacune importante.

Tout récemment encore, il vous entretenait d'un *terrain carbonifère marin* qu'en collaboration avec M. Mathieu Migé, de Mulhouse, M. Bleicher a découvert en Haute-Alsace, à Burbach-le-Haut. Ce nouveau gisement, unique dans les régions de l'Est, présente en abondance des foraminifères, quelques polypiers et bryozoaires caractéristiques du carbonifère marin supérieur tel qu'il existe à Visé (Belgique).

Enfin, faisant appel à des souvenirs de voyage, M. Bleicher vous a tracé une intéressante esquisse de la *topographie et de la géologie du Sud oranais*.

Géologue passionné, marcheur infatigable, M. Wohlgemuth, dans de nombreuses et lointaines excursions, a étudié les terrains de notre région : le callovien, qu'on admet d'habitude comme le commencement de l'oolithe moyenne, a plus spécialement fixé son attention. Il vous a rendu compte de ses recherches sur le *contact du callovien avec le bathonien* (second des deux étages de l'oolithe inférieure) dans les départements de la Haute-Marne, Meuse, Meurthe-et-Moselle et Vosges. Le bathonien supérieur se développe beaucoup en épaisseur vers le Nord, tandis que le callovien disparaît à peu près à partir de Toul dans la vaste plaine de la Woëvre, et les marnes oxfordiennes à ammonites pyritisées semblent reposer directement sur le bathonien.

M. Wohlgemuth a rectifié une erreur stratigraphique du mémoire de MM. Terquem et Jourdy sur le *calcaire oolithique militaire du grand Failly*, qui appartient, pense-t-il, non au bathonien moyen

comme on l'avait prétendu, mais à la partie la plus supérieure du bathonien et est l'équivalent des calcaires oolithiques miliaires d'Étain.

Quant aux *calcaires blancs de Creuë* (près Saint-Mihiel), M. Wohlgemuth adopte l'opinion de Buvignier qui les place dans le corallien inférieur, car ils reposent sur le minerai de fer qui termine supérieurement l'oxfordien, et cela contrairement à M. Hébert qui a placé ces calcaires dans l'oxfordien supérieur. Le facies différentiel que présente l'oxfordien dans la Haute-Marne et dans le Châtillonnais (Côte-d'Or), où il a été appelé argovien, a été de la part de M. Wohlgemuth l'objet d'une étude attentive.

Dans un résumé de ses importantes recherches sur le *terrain jurassique moyen* (callovien, oxfordien, corallien) à l'Est du bassin de Paris, depuis les Ardennes jusqu'à la Côte-d'Or, il vous a exposé les caractères et la classification des couches de cette formation, d'après les faunes dont il a pu réunir de nombreux éléments.

M. Wohlgemuth vous a encore montré : 1° une ammonite trouvée par lui au fort de Villey-le-Sec, qu'il a déterminée sous le nom d'*Ammonites procerus* (Seebach), espèce identique à l'*Ammonites quercinus* (Terquem et Jourdy); 2° un cas très rare de *tératologie* observé par lui sur un oursin (*Echinobrissus microcaulus*) recueilli dans l'oxfordien supérieur. Au lieu de présenter le type 5, cet oursin est construit sur le type 4; par suite de la fusion probable des deux ambulacres pairs de gauche, il n'y a en tout que quatre ambulacres; aussi, le périprocte ou orifice anal a-t-il été rejeté à gauche du plan de symétrie.

MM. Fliche et Wohlgemuth vous ont entretenus d'un *gisement de plantes de l'époque jurassique* découvert près de Poix (Ardennes) dans une carrière ouverte à la partie supérieure de l'oolithe miliare du bathonien supérieur. Un grand nombre de plaques couvertes de débris végétaux, paraissaient former là une surface rappelant un fond sableux, peu profond, couverte d'une prairie d'algues marines. Le gisement contient en outre des végétaux terrestres, conifères et cycadées.

3° *Botanique*. — Une transition naturelle entre la géologie et la botanique nous est fournie par l'intéressante étude qu'a faite M. Fliche des *modifications subies par la végétation forestière*

depuis le commencement de la période actuelle dans le bassin de la Seine et spécialement dans la région de la forêt d'Othe et de la vallée de la Vanne. De l'examen des tourbières et des charbons trouvés dans les nombreux amas de scories provenant d'anciens fourneaux romains ou du moyen âge pour la réduction du fer, M. Fliche a pu conclure que : les remarquables modifications subies par la forêt d'Othe, analogues à celles qu'on observe en Danemark, s'expliquent, pour la disparition du pin sylvestre, par un changement de climat et, pour la disparition du hêtre, par l'action de l'homme, sans qu'il soit nécessaire de recourir à une prétendue loi d'alternance des espèces forestières, comme on l'a fait quelquefois.

M. Fliche nous a encore donné une attrayante description de la forêt de la Sainte-Baume (Var) située un peu au nord d'Aubagne, entre Marseille et Toulon. Protégée par d'antiques traditions religieuses, sans avoir été jamais soumise à des exploitations régulières, remarquable par la grande variété de sa végétation, surtout dans ses formes ligneuses, présentant quelques espèces méditerranéennes au milieu d'essences plus boréales, cette forêt est un reste de l'état forestier que présentait la Provence à l'époque quaternaire. Une fraîcheur beaucoup plus grande du climat et par suite du sol, due à la forme, à l'altitude et à l'orientation de la montagne qui supporte la forêt, explique le caractère spécial qu'elle a conservé.

M. Le Monnier vous a fait apprécier un exemple de *duplication de la corolle* observé par lui sur des fleurs doubles de pensées, rares en général et dans le cas spécial, remarquables par le mode particulier de doublement constaté. Les étamines, à la métamorphose régressive desquelles la duplication est d'habitude rapportée, étaient en nombre normal ; les pétales de la fleur double conservaient en partie les caractères des pièces de la corolle dans la fleur simple ; le doublement résultait donc de la prolifération de chaque pétale en particulier, sans le concours de l'androcée.

M. Le Monnier vous a encore entretenu de l'apparition d'un *champignon parasite de la vigne* (*Vibriscæa hypogæa*) dont la présence avait déterminé dans un vignoble de Bouillonville, près de Thiaucourt (Meurthe-et-Moselle), des dégâts analogues à ceux

duphylloxera. L'examen des racines des ceps malades, la constatation directe des caractères du parasite ont heureusement permis à M. Le Monnier de rassurer nos viticulteurs.

A titre de rareté botanique dans les régions lorraines, M. Le Monnier vous a présenté une petite mousse, le *Schistostega Osmandacea*, trouvée par un de ses préparateurs, M. Vuillemin, près de la fontaine Guery, dans la forêt d'Épinal.

Continuant avec succès les savantes recherches de notre regretté collègue M. Engel, M. Lemaire vous a exposé les résultats de ses explorations dans les eaux vives et marécageuses des environs de Nancy, à Messein, Tomblaine, Liverdun, etc. Près de 150 espèces d'algues microscopiques, à carapace siliceuse (*Diatomées*), comprenant 135 espèces et 13 variétés, dont plusieurs présentent les caractères des formes alpines, et dont la plupart sont nouvelles pour notre région, constituent les résultats que, par ses laborieuses investigations M. Lemaire a acquis à la science.

M. Humbert vous a fait connaître deux plantes exceptionnelles dans nos contrées, originaires du Midi de la France, *Crepis nicæensis* et *Sideritis montana*, qu'il a recueillies à Laxou et à Malzéville. Leur importation probable avec les graines des plantes alimentaires ou fourragères, explique leur apparition aux environs de Nancy.

M. Godfrin vous a présenté les résultats de ses études sur l'*histologie des téguments séminaux des Phanérogames angiospermes*. Les graines provenant d'un ovaire indéhiscent ont des téguments peu résistants ; celles qui proviennent d'un ovaire déhiscent ou d'une baie ont des téguments plus ou moins solides. La dureté du spermoderme est due à l'épaisseur des parois de l'épiderme externe ou de couches plus profondes. Les faibles inégalités de la surface de la graine sont dues à l'épiderme. Le spermoderme de certaines graines présente des stomates dont l'existence paraît constante dans un même genre. La structure du spermoderme, bien que caractéristique dans plusieurs familles, n'est pas un criterium absolu pour la distinction des familles. Telles sont les conclusions, en partie nouvelles, de l'importante monographie dans laquelle M. Godfrin a condensé ses recherches.

C'est dans la même voie qu'ont été poursuivis les travaux de M. Mangin, sur les racines adventives des *Monocotylédones* et sur

les relations anatomiques entre la tige, la feuille et l'axe floral de l'*Acorus calamus*. Les détails histologiques sur lesquels portent ces recherches échappent à l'analyse, aussi ne pouvons-nous, bien à regret, que les mentionner.

Vous n'avez pas oublié l'important travail consacré par M. Maillot à l'*Étude comparée du Pignon et du Ricin de l'Inde* au point de vue botanique, histologique et chimique. C'était la première communication de M. Maillot à la Société; ce devait être la dernière. Peu de mois après, il était enlevé à la science et à ses amis, par la maladie dont son ardeur au travail lui avait fait méconnaître l'inexorable gravité!

4<sup>e</sup> Zoologie. — Au nom de M. Jourdain, l'un de nos membres correspondants, M. Friant vous a lu une note sur le *Mécanisme de la respiration chez les tortues terrestres*. En opposition avec ceux qui admettent encore que les tortues, comme les grenouilles, font pénétrer l'air dans les poumons par des mouvements de déglutition, M. Jourdain pense, avec P. Bert et Perrault, qu'au moment de l'inspiration, il y a chez les tortues appel de l'air dans les poumons par suite de la dilatation de ces organes; l'élasticité du tissu pulmonaire joue ici un rôle important. Puis la capacité pulmonaire diminuant, l'expiration se produit sous l'influence des muscles *diaphragmaticus* et *transversus abdominis*, non d'un trait comme chez les mammifères, mais en deux temps séparés par un assez long intervalle. Dans les mouvements respiratoires très amples, les déplacements des membres et de la tête contribuent à modifier la capacité pulmonaire.

M. Friant a relaté un exemple de la prodigieuse *fécondité des poissons*: sur une carpe pesant 12 kilogr., l'abdomen était considérablement distendu par l'ovaire qui, débarrassé du liquide qui l'imprégnait, pesait 5<sup>g</sup>,350 et renfermait 1,890,240 œufs.

M. Macé a rapporté les recherches faites par M. Feltz sur la *maladie* qui, en 1881, a sévi sur les poissons cyprinoïdes, notamment sur les *barbeaux* habitant les cours d'eau de Meurthe-et-Moselle. On a trouvé chez eux des abcès dont le pus crémeux et les tissus sains ambiants renferment un grand nombre de petits corps ovalaires et fusiformes; ces organismes semblent devoir être classés parmi les *grégarines*.

A propos d'une épizootie de *cachexie aqueuse* qui régnait, en 1879-1880, parmi les moutons des environs de Nancy, M. Bleicher et M. Macé vous ont fait chacun une communication sur l'*Anatomie de la Douve du foie (Distoma hepaticum)*, parasite qui détermine cette maladie.

M. Kœhler vous a montré une *tumeur développée aux dépens du sternum d'un oiseau (Turdus merula)* et que l'analyse histologique lui a fait considérer comme un *sarcome myéloïde*, avec tendance à l'ossification. M. Kœhler vous a communiqué, de plus, les résultats de ses recherches sur la *structure du système nerveux de la Nephelis octoculata*, et sur l'*appareil digestif et circulatoire du Spatangus purpureus*.

M. Feltz vous a tenu au courant de ses intéressantes recherches de *pathologie expérimentale*. Il ressort de ses nombreuses expériences que l'*inoculation du charbon* pratiquée à l'aide de la lancette sur des femelles de lapins et de cobayes pleines, détermine à bref délai la mort de ces animaux par contamination du sang, qui se charge d'une infinité de bactériidies. Celles-ci ne se retrouvent pas dans le sang du fœtus qui, inoculé à son tour, ne provoque pas d'accidents charbonneux. On peut en conclure que les bactériidies sont arrêtées par le placenta qui est à leur égard un véritable filtre organique. Ces résultats viennent à l'appui des opinions défendues avec tant d'autorité par M. Pasteur, qui soutient que l'agent contaminant est constitué par la bactériдие à l'exclusion des autres éléments du sang.

### III. — ANTHROPOLOGIE.

M. Gross vous a présenté un cas très rare de *téatologie* observé sur un jeune homme de 22 ans, né à Laxou. Membre supérieur gauche représenté par un moignon de 26 centimètres de long, terminé par une main difforme composée de 3 os métacarpiens qui supportent 3 doigts irrégulièrement constitués; main articulée avec un humérus très court, par l'intermédiaire d'un os rudimentaire qui remplace l'avant-bras absent, tels sont les éléments de cette anomalie que M. Gross fait rentrer dans le groupe de la *Phocomélie* d'I. G. Saint-Hilaire.

M. Collignon a fait à la Société deux communications du plus haut intérêt, relatives à la *race lorraine* étudiée d'après *des ossements trouvés à Nancy en 1879* et d'après une série de *crânes lorrains mérovingiens* provenant du cimetière de Liverdun et de *crânes lorrains modernes* trouvés à Nancy, Metz et dans la Lorraine allemande. De ses consciencieuses recherches sur les nombreux os dont il disposait, des mesures craniométriques obtenues, M. Collignon a pu déduire des notions sur des caractères ethniques des populations lorraines. L'immense majorité des têtes est nettement brachycéphale (tête ronde); 3 têtes sous-dolichocéphales dénotent l'influence kimrique. Les indices, c'est-à-dire le rapport entre elles des diverses mesures du crâne et de la face, sont les mêmes chez les Lorrains et les Auvergnats, avec une seule divergence pour l'indice facial qui prouve que, toutes choses égales d'ailleurs, la face des Lorrains est plus large et plus basse que celle des Auvergnats. De l'ensemble des faits qu'il a constatés, M. Collignon s'est cru autorisé à conclure que, du mélange, en Lorraine, de l'élément celtique avec un élément kimrique ou allemand, est sortie une race celtique par les caractères du crâne, un peu plus grande que les Celtes purs, ne présentant le type germanique que 8 fois sur 100 en moyenne et que le Lorrain est avant tout Celte, c'est-à-dire Français.

Dans le même ordre de recherches, M. Collignon vous a présenté des *crânes préhistoriques alsaciens*, tous dolichocéphales, appartenant au Musée de Colmar : 4 furent trouvés dans des sépultures de l'époque de la pierre polie, et par leur aspect général, leurs orbites allongées, leur prognathisme, la forme du maxillaire inférieur appartiennent à la race de Cro-Magnon modifiée par des croisements avec une race inconnue; un crâne trouvé dans un tumulus, de forme plus arrondie, plus large, est difficile à rapprocher d'un type connu.

Les sept *squelettes humains fossiles de l'époque du mammoth*, trouvés en 1870 par M. Delbos dans le lehm de Bollwiller (Haut-Rhin), ont été de la part de M. Collignon l'objet de savantes considérations. Il a cru trouver dans ces squelettes les représentants de deux races distinctes : celle de Cannstadt et celle de Furfooz qui est beaucoup plus récente. M. Collignon a fait ressortir devant vous

les caractères qui les différenciaient, la petitesse des fémurs qui sont à colonne, les péronés cannelés et, de plus, l'étranglement du radius au-dessous de la cupule et l'*inclinaison en arrière du plateau articulaire supérieur du tibia* (entraînant comme conséquence une flexion de la jambe dans la marche), caractères que le premier il a signalés.

Sur les *crânes* américains que vous a montrés M. Collignon, vous avez constaté des *déformations artificiellement provoquées*, analogues à celles qu'il y a peu d'années encore, on rencontrait dans les environs de Toulouse et dans le Limousin.

M. Collignon vous a entretenu de l'*indice de hauteur du maxillaire inférieur*, résultant du rapport variable qui existe entre la hauteur du corps de cet os, à la symphyse et au niveau de la branche montante. La mesure de cet indice pourrait être utile comme caractère différentiel des races.

Enfin, M. Collignon vous a présenté une *hache en pierre polie* trouvée à Mandres-aux-Quatre-Tours (canton de Domèvre-en-Haye, Meurthe-et-Moselle). Remarquable par sa belle facture, cette hache, comme presque toutes celles que M. Bleicher a pu recueillir en Alsace, est en *grauwacke* provenant très probablement d'un caillou de la Moselle. La dureté de la *grauwacke*, le beau poli dont elle est susceptible, expliquent la préférence accordée à cette roche par les populations préhistoriques.

Quelques mots encore sur le mouvement de la Société : depuis le 22 août 1879, la Société a eu à déplorer la mort de 7 membres titulaires. Les exigences de leur carrière ont forcé 4 membres titulaires à quitter Nancy ; aux termes du règlement, ils sont entrés dans la classe des membres correspondants ; plusieurs d'entre eux ont prouvé la valeur qu'ils attachent à ce titre, en continuant à nous envoyer d'intéressants travaux. Ces vides ont été comblés et au delà par l'admission de 18 nouveaux membres titulaires ; les travaux importants qu'ils ont déjà fournis, l'empressement qu'ils mettent à suivre nos séances, témoignent, s'il en était besoin, de leur activité scientifique. L'augmentation du nombre de nos membres associés prouve que les travaux de la Société sont appréciés

comme ils le méritent parmi nos concitoyens : 49 membres titulaires et 20 membres associés constituent, au 1<sup>er</sup> avril 1882, le personnel de la Société. Notre bibliothèque, réorganisée sur de nouvelles bases, dans des vitrines que l'administration municipale a bien voulu nous accorder, ne laisse pas que de devenir importante.

Les publications de la Société sont appréciées au dehors ; plusieurs sociétés scientifiques ont encore demandé à entrer en relation avec la nôtre et ont porté à 93 le nombre de celles avec lesquelles nous échangeons régulièrement nos publications.

Grâce à l'habile gestion de notre dévoué trésorier, M. Friant, et à la subvention que le Conseil municipal de Nancy veut bien chaque année libéralement lui accorder, la situation financière de la Société est satisfaisante.

Elle permettra, tout donne lieu de l'espérer, de joindre à notre *Bulletin*, la publication de *Mémoires* et de continuer ainsi la série des *Mémoires* qui faisaient l'honneur de l'ancienne Société des sciences naturelles de Strasbourg. Continuer à maintenir les traditions d'activité scientifique qu'elle nous a léguées, propager et fortifier autour de nous le goût de l'étude des sciences, tel est le rôle modeste mais utile, qu'à Nancy, nous devons nous efforcer de remplir.



# OSCILLATIONS

## DU PLAN DE POLARISATION

PAR LA DÉCHARGE D'UNE BATTERIE

SIMULTANÉITÉ DES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUE ET OPTIQUE

PAR

MM. E. BICHAT, Professeur

Et R. BLONDLOT, Maître de conférences

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

(Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1882.)



Nous nous sommes proposé d'étudier la rotation du plan de polarisation produite lorsqu'on fait agir sur un corps transparent le courant de durée très courte et d'intensité rapidement variable obtenu par la décharge d'une batterie.

I. — Entre un polariseur et un analyseur à l'extinction, on place une bobine à fil long et fin et bien isolé que l'on relie aux deux armatures d'une batterie. Un excitateur intercalé dans le circuit permet à la décharge de se produire lorsque la différence de potentiel est suffisante.

Au moment de chaque décharge, l'œil placé devant l'analyseur constate une vive réapparition de la lumière, ce qui montre que le plan de polarisation a été dévié.

II. — Ce fait constaté, nous avons cherché à l'analyser. A cet

effet, nous avons disposé devant l'analyseur un miroir tournant autour d'un axe vertical. Le polariseur étant muni d'une fente verticale, on observe l'image de la fente dans le miroir au moyen d'une lunette. Par une disposition convenable, on forçait l'étincelle à éclater au moment où, dans son mouvement de rotation continu, le miroir occupait une position telle que l'image de la fente fût visible dans la lunette : on voyait ainsi dans le miroir tournant la réapparition de lumière due à chaque décharge.

En général, on voit dans le champ de la lunette une série de larges bandes lumineuses séparées par des bandes obscures plus étroites. L'apparence rappelle absolument celle que l'on observe lorsqu'on étudie, comme l'a fait M. Federsen, la lumière de l'étincelle. On sait que, dans ce cas, la décharge est oscillatoire. Il en est de même de la rotation du plan de polarisation : si l'on tourne en effet l'analyseur d'un petit angle dans un certain sens, on voit les images de rang impair augmenter d'éclat et, en même temps, les images de rang pair s'affaiblir. Si l'on tourne en sens inverse, les images de rang impair s'affaiblissent, et les images de rang pair deviennent plus lumineuses.

*Le plan de polarisation est donc soumis à des rotations successives alternativement de sens contraire : il oscille autour de sa position normale. A toute décharge oscillatoire correspond un mouvement oscillatoire du plan de polarisation.*

III. — Cela posé, y a-t-il simultanéité entre les phénomènes électrique et optique, ou bien le mouvement du plan de polarisation se manifeste-t-il un temps appréciable après l'action électrique ?

Pour résoudre cette question, nous avons disposé notre appareil de manière à voir en même temps dans le miroir tournant les bandes dues à la lumière de l'étincelle et celles qui proviennent de l'oscillation du plan de polarisation. A cet effet, on plaçait l'excitateur de manière que l'étincelle éclairât une fente verticale. Un miroir fixe renvoyait la lumière provenant de cette fente sur le miroir tournant, et, de là, dans la lunette. Le miroir mobile étant au repos, on réglait le miroir fixe de manière que les images des deux fentes vues dans la lunette fussent rigoureusement dans le prolongement l'une de l'autre.

Pendant la rotation du miroir, et au moment où éclate l'étincelle, chacune des images se dilate dans le sens horizontal. On voit ainsi l'un au-dessus de l'autre deux systèmes de bandes alternativement lumineuses et obscures : l'une est due à la lumière de l'étincelle; l'autre provient de l'appareil de polarisation. L'expérience montre que les bandes brillantes de l'un des systèmes forment exactement le prolongement des bandes lumineuses de l'autre système, et qu'il en est de même des bandes obscures.

Donc, avec l'approximation très grande que notre appareil nous permettait d'obtenir, *nous pouvons conclure que les deux phénomènes électrique et optique sont simultanés.*

Pour mesurer cette approximation, nous avons déplacé le miroir fixe de manière à détruire la correspondance des deux images et à les placer de telle sorte que le bord droit de l'une coïncidât avec le bord gauche de l'autre. Il est clair que ce déplacement produit le même effet qu'un retard qui pourrait exister entre les deux ordres de phénomène. Dans nos expériences, le déplacement que nous avons ainsi produit équivaldrait à un retard d'environ  $\frac{1}{300000}$  de seconde. On voit alors, de la manière la plus nette, que les deux systèmes de bandes ne correspondent plus. Nous pouvons donc affirmer que le retard, s'il existe, est inférieur à  $\frac{1}{300000}$  de seconde.

Les expériences ont été faites en employant successivement comme corps transparent le flint lourd et le sulfure de carbone.

M. Villari (1), faisant tourner un cylindre de flint entre les pôles d'un puissant électro-aimant, a constaté que, pour une vitesse suffisante, le phénomène de la polarisation rotatoire n'existe plus.

Il en a conclu que pour produire l'aimantation du flint il faut un temps compris entre 0,001 et 0,002 seconde. Or, la sensibilité de notre méthode nous permettait d'apprécier un déplacement correspondant à un temps 44 fois plus petit. Il nous semble donc qu'il faut chercher une autre explication à la très intéressante expérience de M. Villari. Nous sommes d'ailleurs, d'accord avec lui sur ce

1. *Annales de Poggendorff*, t. CXLIX, p. 324, 1873.

point que la rotation du plan de polarisation cesse au même instant que l'action électrique.

IV. — Il résulte de la simultanéité que nous avons reconnue entre les phénomènes électrique et optique une méthode pour analyser les courants de courte durée dans des circuits où il ne se produit pas d'étincelle : il suffira d'étudier, comme nous l'avons fait, le phénomène optique.



# TRAVAUX

De M. A. HALLER

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY, MAÎTRE DE CONFÉRENCES  
A LA FACULTÉ DES SCIENCES

---

## I.

### Étude sur l'essence de sarriette (1).

(Séance du 6 Janvier 1882.)

Cette essence a été obtenue par la distillation de la sarriette (*Satureia montana L.*), plante qui croît sur les montagnes qui entourent la plaine des terres arables dans les Alpes-Maritimes, aux environs de Grasse. Elle a été préparée, sur notre recommandation, par M. Goby, distillateur à Grasse, qui s'est obligeamment mis à notre disposition. 150 kilogr. de plantes fournissent environ 125 grammes d'essence. Dans l'espoir d'y rencontrer un camphre particulier, nous l'avons soumise à la distillation et avons constaté qu'elle ne renfermait pas trace de ce corps, mais qu'elle était constituée par un mélange de carbures et de phénols.

L'essence de sarriette est d'un jaune-orange, pas très fluide, d'une odeur aromatique rappelant celle de l'origan. Elle a pour densité 0,7394 à 17°. Son pouvoir rotatoire, pour une longueur de 200 millimètres, est de  $\alpha_D = - 6^{\circ}5$  à la température de 17°. Agitée avec son poids d'une solution de soude caustique à 20 p. 100, son volume diminue. La solution alcaline, débarrassée de l'hydrocarbure insoluble et acidulée avec de l'acide chlorhydrique, se sépare en deux couches. On décante le produit huileux et brun qui surnage, on lave la liqueur aqueuse à l'éther pour

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XCIV.

enlever les dernières portions de phénol et on réunit cette solution éthérée au phénol séparé. Après avoir desséché ce mélange sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther et on distille au thermomètre. Il passe peu de produit au-dessous de 230°. La presque totalité distille entre 230° et 240°. Après plusieurs rectifications, on parvient à isoler une notable quantité d'un liquide qui passe entre 232°-233° (non corrigé). Ce produit est incolore, très réfringent ; il a une consistance épaisse et possède une odeur phénolique. Sa densité à 17° est 0,972. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Soumis à un froid de 18°, il devient épais et visqueux sans cristalliser. Sa solution alcoolique donne, avec le perchlorure de fer, une coloration verte qui passe au jaune (Fluckiger). Si l'on mélange une goutte de ce produit avec une goutte d'aniline et qu'on additionne ce mélange, étendu de beaucoup d'eau, de quelques centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite de soude renfermant du carbonate de soude, on obtient une belle coloration bleue qui passe au rouge par addition d'acide, réaction identique avec celle que M. Jacquemin a obtenue avec le phénol ordinaire et l'aniline.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| Matière . . . . .         | 0.3278 |
| Acide carbonique. . . . . | 0.9535 |
| Eau. . . . .              | 0.2905 |

ce qui donne en centièmes :

|   | Trouvé (1). | Calculé pour C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O. |
|---|-------------|---|
| C | 79.31       | 80.00   |
| H | 9.84        | 9.33  |
| O | 10.85       | 10.67   |

Cette formule C<sup>10</sup>H<sup>14</sup>O fait de ce corps un isomère du thymol. Ce composé n'est en effet autre chose que du carvacrol, identique avec celui que Schweitzer (2) obtint par la transformation du carvol contenu dans l'essence de cumin, identique aussi avec le

(1) Cet écart pour le carbone tient à ce que le produit analysé n'était pas complètement sec.

(2) *Journal für pr. Chem*, t. XXIV, p. 257.

$\beta$  thymol de Muller (1) et Palt (2), avec l'oxycymol de MM. Kekulé et Fleischer (3), avec le carvacrol que M. Jahns a retiré de l'essence d'*Origanum hirtum* (4), etc.

Pour bien s'assurer de cette identité, on en a préparé un dérivé, l'acide carvacrotinique, acide qui est au carvacrol ce que l'acide salicylique est au phénol. Ce dérivé, déjà décrit par MM. Kekulé et Fleischer, s'obtient en suivant le procédé indiqué par Kolbe et Lautemann (5) pour la préparation de l'acide thymotique. On fait passer un courant d'acide carbonique sec dans du carvacrol légèrement chauffé dans lequel on dissout en même temps du sodium. Il se forme une masse jaunâtre et visqueuse qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique ; on reprend par une solution de carbonate d'ammoniaque le liquide qui se précipite, on décante la solution ammoniacale, on la concentre par l'ébullition et on l'additionne d'acide chlorhydrique. Il se sépare ainsi des flocons blanc jaunâtre d'acide carvacrotinique que l'on purifie en les redissolvant dans le carbonate d'ammoniaque, évaporant et reprécipitant par l'acide chlorhydrique. Le produit ainsi purifié est dissous dans l'eau bouillante et la solution est abandonnée à cristallisation. Les cristaux obtenus constituent un mélange de deux acides ; l'un d'eux se présente sous la forme de cristaux arborescents fondant à 118°-120° ; il est moins soluble que le second qui cristallise en prismes réunis en faisceaux et fondant à 134°-135°. Ce dernier paraît être celui isolé par MM. Kekulé et Fleischer, qui lui assignent le point de fusion 133°-134°. La solution de l'un et l'autre de ces acides donne avec le perchlorure de fer une belle coloration bleue.

L'essence de sarriette renferme de 35 à 40 p. 100 de carvacrol.

Indépendamment de ce phénol, elle paraît encore en contenir un autre qui distille au-dessus de 235°. La petite quantité d'essence que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de faire l'étude de ce second phénol.

(1) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. II, p. 130.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XII, p. 482.

(3) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 1087.

(4) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 2015.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 206.

Quant aux carbures que cette essence renferme, ils distillent l'un de 172° à 175° et l'autre de 180° à 185°, et paraissent être des terpènes.

## II.

### Note sur la campholuréthane (1).

(Séance du 1<sup>er</sup> mars 1882.)

Dans une précédente communication, j'ai décrit, sous le nom de cyanate de bornéol, un composé qu'on obtient comme produit secondaire de la préparation du camphre cyané. J'ai démontré, en préparant ce composé par l'action directe du cyanogène sur le camphol sodé, que dans l'opération ci-dessus, la formation de ce dérivé était due à la présence du bornéol sodé mélangé au camphre sodé.

J'ai réussi à produire le même dérivé en employant, au lieu de cyanogène, le chlorure de cyanogène gazeux. On l'isole de la même manière.

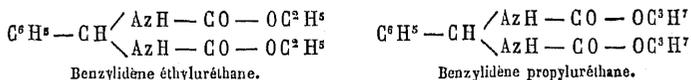
Nous avons vu que ce corps se décomposait, sous l'influence de la chaleur, en acide cyanurique et bornéol; que la potasse en solution alcoolique le dédoublait en cyanate de potasse et camphol, enfin que la potasse en fusion le scindait également en camphol, acide carbonique et ammoniaque. Toutes ces propriétés et la composition du corps ( $C^{11} H^{10} Az O^2$ ) permettaient de le considérer soit comme un éther cyanique plus une molécule d'eau ( $C^{11} H^{17} Az O + H^2 O$ ), soit comme un éther cyanurique, plus 3 molécules d'eau ( $C^{39} H^{51} Az^3 O^3 + 3 H^2 O$ ), soit enfin comme une combinaison d'acide cyanique et de bornéol. Ces faits s'accordent aussi avec la fonction uréthane. En effet, une étude plus approfondie de ce corps et la préparation de nouveaux dérivés permettent de lui assigner cette fonction.

M. Bischoff (2), dans son travail sur les uréthanes éthylique et

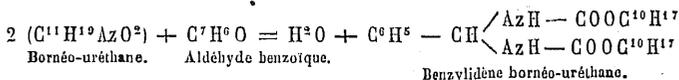
(1) Lue dans la séance du 1<sup>er</sup> mars 1882. — *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 869.

(2) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 628.

propylique, a démontré que ces éthers carbamiques jouissaient de la propriété de se combiner aux aldéhydes en général, et en particulier à l'aldéhyde benzoïque, pour former des composés auxquels il assigne les formules de constitution suivantes :



On a cherché à préparer avec le dérivé du bornéol en question un composé analogue. Dans ce but, on a dissous dans l'éther un mélange de campholuréthane et d'aldéhyde benzoïque dans les proportions indiquées par l'équation :



On a ensuite saturé la solution étherée de gaz chlorhydrique. Le liquide s'échauffe au commencement de la réaction; après saturation, on abandonne à l'évaporation spontanée. Le résidu, pressé entre des doubles de papier, est lavé à l'éther et dissous dans l'alcool bouillant. Après deux ou trois cristallisations, on arrive à avoir le produit sous la forme de petites aiguilles soyeuses et brillantes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther froids, solubles dans l'alcool bouillant, dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable, etc. Il fond à 185°-187°. Bouilli avec de l'eau, il se décompose en dégageant une odeur d'aldéhyde benzoïque. Cette décomposition est plus rapide quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu. Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants

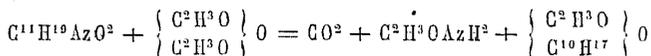
|                         |                        |                         |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| I. Matière 0.279        | II. Matière 0.2907     | Matière 0.352           |
| CO <sup>2</sup> 0.737   | CO <sup>2</sup> 0.768  | AzH <sup>3</sup> 0.0234 |
| H <sup>2</sup> O 0.2305 | H <sup>2</sup> O 0.245 |                         |

En centièmes :

|    | Trouvé |       | Calculé pour C <sup>28</sup> H <sup>40</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . |
|----|--------|-------|---|
|    | I.     | II.   |   |
| C  | 72.04  | 72.05 | 72.19   |
| H  | 9.2    | 9.3   | 8.71  |
| Az | 5.57   | 5.57  | 5.8   |

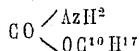
La bornéo-uréthane se combine également avec l'aldéhyde ordinaire pour former une masse jaunâtre, visqueuse, qui ne distille pas sans décomposition et qui, bouillie avec de l'eau, dégage une odeur d'aldéhyde.

La manière dont le composé  $C^{11}H^{19}AzO^2$  se comporte vis-à-vis de l'anhydride acétique à une température de  $140^{\circ}$ - $150^{\circ}$  vient encore confirmer sa fonction uréthane. En effet, si l'on chauffe au bain d'huile, à la température indiquée ci-dessus, un mélange de campholuréthane et d'anhydride acétique, on constate qu'il y a un dégagement d'acide carbonique et formation d'acétate de bornéol et d'acétamide :



L'acide carbonique a été recueilli dans l'eau de chaux. Quant à l'éther campholacétique, on a pris son point d'ébullition ( $225^{\circ}$ ). L'acétamide a été obtenu sous la forme de fines aiguilles qu'on a caractérisées au moyen de la potasse bouillante. Il s'est dégagé de l'ammoniaque, et le produit bouilli, traité par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, donne de l'éther acétique.

De l'ensemble de ces propriétés il est donc permis de conclure que le produit  $C^{11}H^{19}AzO^2$  possède la fonction uréthane ou éther carbamique et que par analogie on peut lui assigner la formule de constitution :



Je poursuis ces recherches sur d'autres alcools primaires, secondaires et tertiaires.

### III.

#### Sur une campholuréthane gauche dérivée d'un camphol gauche instable.

(Séance du 1<sup>er</sup> juillet 1882.)

Dans son beau travail sur l'isomérisie des camphols (1), Montgolfier a démontré que le bornéol obtenu par le procédé Bau-

(1) Thèse de la Faculté des sciences de Paris, 1878.

bigny était un mélange de bornéol droit à pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D = +37^\circ$  et de bornéol gauche de même pouvoir rotatoire à gauche. Il a de plus fait voir que ce dernier différait du camphol de garance en ce que, sous l'influence des agents oxydants, il fournit un camphre droit et que, par l'action de l'acide acétique à  $200^\circ$ , il passe presque en totalité à l'état de bornéol droit. Le camphol de garance, qui est le bornéol gauche stable, fournit par oxydation un camphre gauche et n'est pas transformé en droit sous l'influence de l'acide acétique.

Ayant eu l'occasion de préparer des quantités relativement considérables de camphol d'après le procédé Baubigny, j'ai cherché à isoler ce bornéol gauche (appelé instable par Montgolfier pour le distinguer du camphol gauche vrai), à l'effet de le transformer en campholuréthane gauche. Vu la difficulté d'obtenir ce camphol à l'état pur en assez grande quantité, on est parti d'un mélange renfermant ce corps uni à une petite quantité de bornéol droit. Le pouvoir rotatoire de ce produit était  $(\alpha)_D = -22^\circ$ . Pour le transformer en uréthane, on a légèrement modifié le procédé opératoire qui nous a permis de préparer la campholuréthane droite, décrite précédemment sous le nom de cyanate de bornéol (1). On a dissous 15 grammes de camphol dans 150 grammes de toluène et on a chauffé la solution additionnée de 1<sup>er</sup>,5 de sodium pendant 12 heures au bain d'huile. Après disparition du sodium, on a fait passer dans le liquide légèrement refroidi un courant de chlorure de cyanogène bien sec. Le produit saturé fut ensuite agité à plusieurs reprises avec de l'eau, décanté, séché sur du chlorure de calcium et distillé pour séparer l'hydrocarbure. Le résidu de la distillation, après avoir été essoré, fut sublimé au bain d'huile à  $110^\circ$  : il resta au fond du ballon un produit visqueux qu'on épuisa à l'eau bouillante ainsi que le liquide provenant de l'essorage. Après refroidissement, l'eau abandonna l'uréthane sous la forme de fines aiguilles beaucoup plus petites que celles fournies par l'uréthane droite. Le produit, recueilli sur filtre, fut ensuite dissous dans l'alcool; celui-ci

(1) *Bulletin de la Société des sciences de Nancy*, 1879, p. 132, et Thèse de la Faculté des sciences de Paris, 1879, p. 23.

l'abandonna sous la forme de cristaux confus, chagrins à la surface et dont il a été impossible de déterminer la forme.

Le pouvoir rotatoire de ce produit est égal à  $(\alpha)_D = -16^{\circ}5$ .

Il y a tout lieu de supposer que cette uréthane renferme de petites quantités de campholuréthane droite et que, par conséquent, son pouvoir rotatoire à gauche est encore plus élevé.

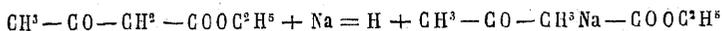
Nous nous proposons de revenir sur ce travail et de préparer une plus grande quantité de ce dérivé de manière à pouvoir en faire l'analyse et étudier un certain nombre de ses propriétés. Dès que nous aurons à notre disposition une certaine quantité de bornéol gauche stable, nous préparerons aussi son uréthane et espérons pouvoir ainsi trouver un produit analogue au droit, mais possédant des facettes hémédriques à gauche et déviant la lumière polarisée à gauche.

#### IV.

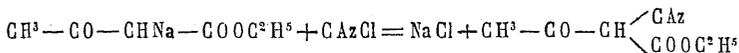
**Action du chlorure de cyanogène et du cyanogène sur l'éther acétoacétique sodé. — Préparation de l'éther acétylcyanacétique et de quelques-uns de ses dérivés métalliques, par MM. A. HALLER, professeur, et HELD, agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.**

(Séance du 16 juin 1882.)

M. Haller, poursuivant ses recherches sur les dérivés cyanogénés, eut l'idée d'étudier l'action du chlorure de cyanogène sur certains éthers, et en particulier sur l'éther malonique et l'éther acétylacétique. Les résultats qu'il a déjà obtenus avec l'éther malonique seront l'objet d'une communication spéciale. La méthode qu'il emploie pour obtenir ces dérivés peut être généralisée et appliquée à un grand nombre de corps. Le travail qu'il expose a été fait en commun avec un de ses élèves et a comme point de départ l'éther acétylacétique. Ce composé jouit de la propriété d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de sodium pour donner de l'éther acétylacétique sodé :

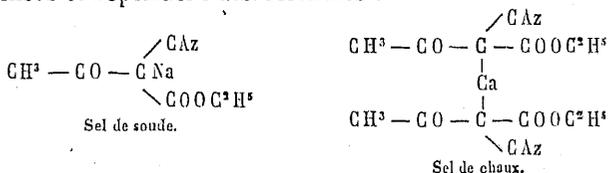


Si l'on traite une solution alcoolique de ce dérivé sodé par un courant de chlorure de cyanogène ou un courant de cyanogène, la réaction suivante a lieu :

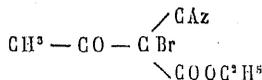


il se forme de l'éther acétylcyanacétique que les auteurs ont pu isoler par un traitement approprié. L'analyse de ce corps a pleinement confirmé les vues théoriques.

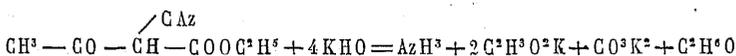
Ce corps cristallise à une température basse et les cristaux fondent vers 26°; il peut rester longtemps en surfusion. Il présente une réaction acide, bien que rien dans sa constitution ne fasse prévoir cette fonction. Il peut en effet former des sels avec les métaux; les sels de chaux, de soude, de plomb sont nettement cristallisés et répondent aux formules :



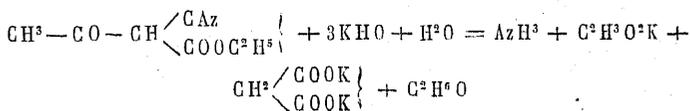
Traité par le brome, ce composé donne lieu à un dégagement d'acide bromhydrique et fournit sans aucun doute le dérivé :



Bouilli avec de la potasse, il se dédouble en carbonate de potasse, acétate de potasse et alcool :



Cette décomposition a été opérée avec un excès de potasse. Les auteurs se proposent de revenir sur cette réaction, car il est probable qu'en limitant l'action de l'alcali, on pourra transformer la fonction nitrile CAz en fonction acide et obtenir ainsi comme produits de dédoublement, de l'acide acétique, de l'ammoniaque et de l'acide malonique suivant l'équation :



Chauffé dans un tube avec de l'acide chlorhydrique, l'éther acétylcyanacétique donne les mêmes produits de dédoublement qu'avec un excès de potasse.

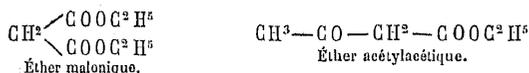
M. Haller prévoit toute une série de corps se rattachant à ce singulier composé. Son collaborateur, M. Held, qui continue ce travail, a en effet déjà obtenu des dérivés éthylés et méthylés dont il a fait l'étude et qui sont consignés dans un mémoire spécial du même recueil.

## V.

### Sur une nouvelle classe de composés cyanés à réaction acide. Éther cyanomalonique (1).

Ainsi qu'on l'a annoncé dans une communication antérieure, je poursuis l'étude des dérivés cyanogénés et cherche en particulier comment se comportent le cyanogène et le chlorure de cyanogène vis-à-vis de certains éthers dans lesquels la théorie actuelle admet l'existence d'un groupe  $\text{CH}^2$  compris entre deux groupes  $\text{COOH}$  ou entre un groupe  $\text{CO}$  et un groupe  $\text{COOH}$ .

Il en est ainsi de l'éther malonique et de l'éther acétylacétique :



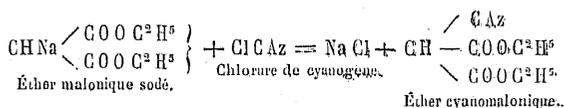
Dans ces derniers temps, les éthers de ce genre ont été l'objet de travaux remarquables de la part de M. Wislicenus et de ses élèves.

Nos premières recherches portent sur les éthers malonique et acétylacétique. Cette note comprend les résultats obtenus avec l'éther malonique. Dans une autre note, nous avons indiqué ceux que nous avons obtenus, en collaboration avec M. Held, en partant de l'éther acétylacétique. L'éther malonique employé a été préparé en suivant le procédé indiqué par M. Conrad (2) : traitement d'un mélange de malonate de chaux bien sec et d'alcool absolu par un courant d'acide chlorhydrique, lavant, séchant et rectifiant.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCV, p. 142.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCIV, p. 126.

L'éther employé bout à 195°. Pour obtenir le dérivé sodé, on a également opéré comme le conseille ce savant. On ajoute à une solution récemment préparée de 4<sup>gr</sup>,8 de sodium dans 50 grammes d'alcool absolu, 32 grammes d'éther malonique pur. Le mélange homogène est ensuite traité par un courant de cyanogène pur et sec. Ce gaz est rapidement absorbé, tandis que la liqueur s'échauffe au point qu'elle entre en ébullition. On modère la réaction en plongeant le ballon dans l'eau froide, et l'on arrête le courant dès qu'une portion de la liqueur étendue d'eau ne présente plus de réaction alcaline. Le liquide, jaunâtre et épais, est étendu de son volume d'eau et agité avec l'éther pour enlever la majeure partie de l'alcool et de l'éther malonique non entré en réaction. Le produit aqueux est ensuite acidulé et de nouveau agité avec l'éther. Cette solution étherée laisse par évaporation un liquide rougeâtre, à réaction franchement acide, qui constitue le dérivé cyané cherché. Ce composé se forme en vertu de la réaction :



Pour le purifier, il suffit de le dissoudre dans le carbonate de soude, de filtrer la liqueur et de la traiter par de l'acide sulfurique étendu. Les gouttelettes huileuses qui se déposent sont recueillies, agitées avec un peu d'eau, puis décantées et séchées sur du chlorure de calcium.

Même après ce traitement, le produit est encore coloré; pour l'obtenir incolore, on est obligé de le distiller dans le vide. Cette distillation ne s'effectue pas sans difficulté ni sans perte. Quand on opère sous une pression de 25 millimètres, une partie du liquide passe de 120° à 130°, tandis qu'une autre partie reste dans la cornue sous la forme d'une masse visqueuse, rouge par transparence et possédant une fluorescence d'un jaune verdâtre.

Le produit distillé est incolore, dégage une odeur piquante et a une réaction acide. Exposé à l'air, il se colore légèrement en rouge. Il est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide, soluble dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines. Il décompose les carbonates de soude, de chaux, de plomb, avec dégagement d'acide carbonique.

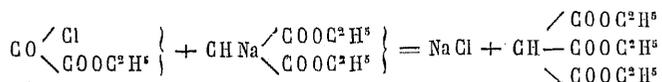
L'analyse donne les résultats suivants :

|                                |        |                                 |        |
|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| Matière . . . . .              | 0.2654 | Matière . . . . .               | 0.3607 |
| (I) Acide carbonique . . . . . | 0.5005 | (II) Acide carbonique . . . . . | 0.6901 |
| Eau . . . . .                  | 0.1610 | Eau . . . . .                   | 0.2226 |

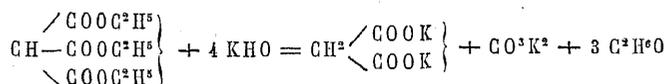
ce qui donne en centièmes :

|   |       | Trouvé. |     |  |
|---|-------|---------|-----|--|
|   |       | I.      | II. | Calculé pour C <sup>8</sup> H <sup>11</sup> O <sup>4</sup> . |
| C | 51.43 | 52.1    |     | 51.89  |
| H | 6.7   | 6.5     |     | 5.94   |

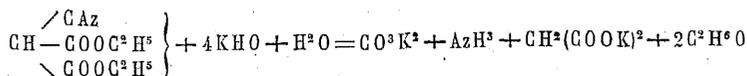
On a traité cet éther par de la potasse bouillante, dans le but de le saponifier et de transformer la fonction nitrile qu'il possède en fonction acide. On devait de la sorte obtenir un acide tricarboxylique dont l'éther a été découvert par M. Conrad (1) et appelé par lui éther formyltricarbonique. Ce savant a obtenu ce composé en traitant l'éther malonique sodé par de l'éther chlorocarbonique :



Mais en voulant saponifier ce composé pour en extraire l'acide formyltricarbonique, il a constaté qu'il se scindait en carbonate de potasse et malonate de potasse (2) :



L'éther cyanomalonique subit un dédoublement analogue lorsqu'on le fait bouillir avec la solution de potasse. Il se forme du carbonate et du malonate de potasse :



Nous avons vu plus haut que l'éther cyanomalonique a une réaction acide et qu'il était susceptible de se combiner aux métaux pour former de véritables sels.

Le sel de soude  $\text{CNa} \begin{array}{l} \diagup \text{CAz} \\ \diagdown \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array} \left. \vphantom{\text{CNa}} \right\} = (\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$  s'obtient en traitant une solution de carbonate de soude par l'éther cyanomalonique, évaporant à siccité et reprenant par l'alcool bouillant. La solution alcoolique,

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 752.

(2) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1236.

abandonnée à elle-même, laisse déposer le sel sous la forme d'une masse mamelonnée ou radiée, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Déposé du sein de sa solution aqueuse, ce sel se présente en cristaux durs et brillants ou sous la forme de fines aiguilles enchevêtrées.

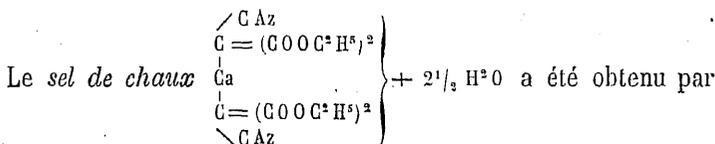
L'analyse a donné les nombres suivants :

Matière. . . . . 0.3536      Sulfate de soude obtenu. 0.123

ce qui donne en centièmes :

Trouvé.                      Calculé pour  $C^8 H^{10} Na Az O^4$ .

11.28                      11.11



dissolution du carbonate de chaux dans une solution aqueuse de l'éther en question. Le liquide, abandonné sous une cloche, fournit le sel en magnifiques cristaux appartenant au système anorthique. C'est le prisme fondamental (pans et bases) avec des modifications doubles sur les arêtes des bases *b*. Ce sel est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Si l'on essaie de concentrer les solutions aqueuses au bain-marie, il se précipite sous la forme de gouttelettes huileuses, solubles dans un excès d'eau.

*Analyse. — Dosage de l'eau.*

Matière chauffée pendant 6 heures à 115°-120°. . . 0.761

Perte de poids . . . . . 0.077

ce qui réduit en centièmes :

Trouvé.                      Calculé pour  $C^{16} H^{20} Ca Az^2 O^8 + 2\frac{1}{2} H^2 O$ .

H<sup>2</sup>O 10.11                      9.93

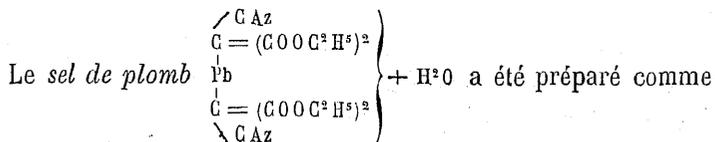
*Dosage du calcium.*

Matière. . . . . 0.3188      SO<sup>4</sup>Ca trouvé. . . 0.0933

ce qui donne en centièmes :

Trouvé.                      Calculé pour  $C^{16} H^{20} Ca Az^2 O^8 + 2\frac{1}{2} H^2 O$ .

Ca 8.6                      8.7



le composé ci-dessus. Il cristallise au sein de l'eau sous forme d'aiguilles réunies en houppes ou sous forme de paillettes brillantes. Il est soluble dans l'alcool, et ce dernier l'abandonne en cristaux prismatiques transparents, fondant à 87°-88° en donnant une masse transparente et vitreuse. Comme le sel de chaux, il se précipite de ses solutions sous la forme de gouttelettes huileuses si l'on essaie de les concentrer au bain-marie.

Les composés métalliques que nous venons de signaler sont analogues à ceux que nous avons obtenus, M. Held et moi, au moyen de l'éther acétylcyanacétique ; ils seront décrits plus loin. Ils se rapprochent aussi des dérivés métalliques des éthers acétylacétique et acétylacétique chloré étudiés par Geuther, Conrad (1), Allihn (2). Seulement, tandis que ces dérivés ont été obtenus par action directe des métaux sur les éthers, ou en traitant ceux-ci par des solutions ammoniacales ou potassiques des oxydes métalliques, les sels dérivés de l'éther cyanomalonique ont été préparés en décomposant les carbonates par l'éther cyané. L'introduction du groupe cyanogène dans cette molécule a donc eu pour effet de rendre plus prononcée encore la propriété que possèdent cet éther et son analogue, l'éther acétylcyanacétique, d'échanger l'hydrogène contre les métaux, propriété mise en évidence par M. Wislicenus dans son beau travail sur les synthèses qui ont pour point de départ l'éther acétylacétique.

Nous nous proposons de continuer l'étude de ce corps et d'en préparer les dérivés méthylés, éthylés, acétylés, etc.

Nous avons également l'intention d'étudier l'action du chlorure de cyanogène sur d'autres éthers composés dont les acides présentent une constitution analogue à celle que possèdent les acides malonique et acétylacétique.

Dès maintenant nous pouvons dire : *Toutes les fois qu'on introduit le radical CAz dans un groupe CH<sup>2</sup> compris entre deux groupes carboxyles ou entre un groupe CO et un carboxyle, la molécule prend une fonction acide.*

(1) CONRAD, *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CLXXXVII, p. 269.

(2) ALLIHN, *Berichte der deutsch. Chem. Gesells.*, t. XII, p. 1298.

# RECHERCHES

DE

## MINÉRALOGIE MICROGRAPHIQUE

SUR LA ROCHE DE THÉLOD ET SUR LE BASALTE D'ESSEY-LA-COTE

Par M. BLEICHER

PROFESSEUR D'HISTOIRE NATURELLE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE



Entre les villages de Thélod et de Marthemont, sur le flanc d'une colline qui porte le nom de Côte-de-Thélod, on voit apparaître une sorte de promontoire très prononcé de roches dures, grises noirâtres ou rougeâtres, différant à première vue des roches jurassiques marneuses qui affleurent dans la région.

Ces roches ont attiré l'attention de tous les géologues qui se sont occupés du département de Meurthe-et-Moselle. Levallois (1) admet, dès 1847, qu'ici les marnes supraliasiques ont été converties en pierres sonores, résistantes, divisées en fragments prismatoïdes par une action ignée, qui y a développé de grandes lames de talc et du fer oxydulé.

Dans sa description des terrains qui constituent le département de Meurthe-et-Moselle (2), M. l'ingénieur des mines Braconnier reconnaît que la roche de Thélod affleurant dans la zone de l'*Ammonites jurensis*, sur une largeur de 25 mètres et une hauteur de

(1) *Notices sur les roches d'origine ignée observées à la côte de Thélod.* Nancy, 1847, et *Aperçu de la constitution géologique du département de la Meurthe.* 1851.

(2) P. 167.

12 mètres, est nettement stratifiée, pointillée de petits cristaux de carbonate de chaux, de fer magnétique et de lamelles de talc. Quatre analyses de cette roche, portant les numéros 429, 430, 431, 432, y indiquent la présence de la silice, de l'acide phosphorique, du peroxyde de fer, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie, avec une perte notable au feu. M. Braconnier se range de l'avis de Levallois et regarde cette roche comme le résultat d'une modification des marnes par des sources à une température élevée.

La composition élémentaire de la roche de Thélod est donc connue, mais il reste à en déterminer la composition micrographique à l'aide des procédés optiques et chimiques nouveaux dont la minéralogie dispose depuis quelques années. Dans cette intention, nous avons fait tailler un certain nombre de lames transparentes de cette roche, montrant définitivement quelques-unes d'entre elles, en réservant d'autres pour des recherches microchimiques.

De plus, des fragments de la roche ont été soumis à diverses opérations : *mécaniques*, trituration, lévigation, pour obtenir la séparation du fer magnétique à l'aide du barreau aimanté ; *chimiques*, traitement par l'acide fluorhydrique à chaud dans le but de séparer les silicates, tels que le péridot et le pyroxène, par l'acide chlorhydrique pour séparer le péridot soluble du pyroxène qui ne l'est pas.

L'observation des lames transparentes à contre-jour, avec une loupe un peu forte, donne déjà des renseignements précieux sur l'agencement des éléments de cette roche. On y voit des myriades de points noirs dont les sections plus ou moins carrées indiquent la nature ; c'est le fer magnétique. Le talc de Levallois y paraît sous la forme de taches irrégulières, de structure fibreuse, vertes ou jaune brunâtre. De nombreuses sections transparentes ou jaune verdâtre, à contours plus ou moins nettement polygonaux, y révèlent la présence d'éléments cristallins plus ou moins corrodés ou altérés. Ces différents éléments des coupes paraissent englobés dans une pâte vitreuse ou dans un magma grenu.

Le fer magnétique, la calcite, le talc, étant indiqués dans les recherches minéralogiques dont la roche du Thélod a été l'objet, il suffira, pour ces éléments, d'en faire remarquer l'apparence dans

les coupes vues à la lumière ordinaire, à la lumière polarisée et de faire voir leurs relations avec les autres éléments, pour déterminer l'ordre de succession dans lequel ils se sont formés.

*Fer magnétique.* — Il est extrêmement abondant dans la roche de Thélod, comme l'avait déjà remarqué Levallois, qui a recueilli dans le voisinage du gisement des sables riches en fer magnétique (Musée de la ville de Nancy), provenant de sa décomposition.

La pulvérisation, suivie de lévigation, permet d'isoler les parties les plus riches en fer magnétique.

La poudre ainsi préparée est formée de particules presque toutes attirables au barreau aimanté.

Le fer magnétique de la roche de Thélod ne contient pas de traces de titane (essai au chalumeau avec la perle de phosphore et l'étain). Il se présente sous la forme de cristaux généralement assez grands, agrégés ou non, d'un noir bleuâtre, à contours plus ou moins carrés.

Ces cristaux sont rarement intacts; leurs faces ont été corrodées par le magma vitreux ou grenu qui a, dans certains cas, pénétré dans leur intérieur. On les trouve souvent incorporés dans l'épaisseur des cristaux microlithiques n° 4 que nous rapportons au pyroxène; de plus, ils sont indépendants des plaques de calcite qui n'en contiennent aucun. Le fer magnétique serait donc de seconde formation postérieur au pyroxène, antérieur au magma vitreux et grenu et à la calcite.

*Calcite.* — Cette espèce minérale, très répandue dans la roche de Thélod, paraît remplir les vacuoles irrégulières que laisse le magma vitreux et grenu. Elle est facilement reconnaissable à ses lignes de clivage, à ses couleurs irisées de polarisation. Les acides étendus laissent sur les lames minces, après vive effervescence, de nombreux espaces vides que remplissaient la calcite et l'espèce minérale suivante.

*Apatite.* — L'acide phosphorique indiqué par l'analyse de M. Braconnier est uni dans la roche de Thélod à la chaux pour former l'apatite. Ce minéral se présente sous la forme de cristaux allongés à contours rectangulaires, rarement en sections hexagonales, plus ou moins coupés en tronçons, bleuâtres ou grisâtres, agissant avec peu d'énergie sur la lumière polarisée et laissant, à

la suite de l'action de l'acide nitrique additionné de molybdate d'ammoniaque, des cavités remplies de cristaux microscopiques de phosphomolybdate d'ammoniaque (dodécaèdres rhomboïdaux). Ce minéral a généralement ses faces corrodées par des actions secondaires; le fer magnétique le pénètre dans certains cas; il paraît donc aussi être de première formation.

*Talc.* — Levallois attribue à ce minéral les lames souvent assez grandes, brillantes, noires, brunâtres, se clivant facilement suivant la base du prisme hexagonal, que l'on trouve disséminées dans la roche de Thélod. Au microscope, à la lumière simple, elles se présentent sous la forme habituelle du mica plutôt que sous celle du talc. Leurs bords sont irréguliers, déchiquetés; elles sont marquées de stries régulières longitudinales et leurs couleurs vont du vert clair au brun jaunâtre. De plus, ces lames sont assez facilement fusibles au chalumeau, et elles donnent par le procédé de Szabo des traces évidentes de potasse. Ces caractères chimiques et optiques nous font admettre que c'est plutôt du mica ferro-magnésien et légèrement potassique que du talc. La cause de l'erreur de Levallois peut être due à l'état de décomposition de ces lames à la surface des roches. Là, en effet, elles perdent toute élasticité et prennent le toucher onctueux du talc. Il est même possible que le talc se produise par décomposition du mica.

En effet, sur une des coupes de la roche de Thélod nous avons remarqué des masses à structure radiée, vivement colorées en rouge et en vert à lumière polarisée, que l'on pourrait attribuer à du talc ou à un produit de décomposition serpentineuse du magma vitreux.

A ces quatre minéraux dont la présence avait déjà été indiquée par MM. Levallois et Braconnier dans la roche de Thélod, il faut en ajouter un certain nombre d'autres, sur la nature desquels il est plus difficile de se prononcer. Ce sont : 1° des cristaux micro-lithiques de couleur légèrement jaune verdâtre à la lumière ordinaire, vivement colorés à la lumière polarisée, à contours généralement peu nets, à faces corrodées, quelquefois avec inclusions de fer magnétique, résistant à l'acide chlorhydrique bouillant et à l'action ménagée de l'acide fluorhydrique. Les plus petits d'entre eux présentent souvent, à de très forts grossissements, la forme

allongée et les pointements obtus habituels du pyroxène, espèce minérale à laquelle nous les rapportons pour les raisons ci-dessus énoncées; 2° des cristaux microlithiques allongés, souvent aciculaires, isolés ou réunis en faisceaux, au milieu de plaques d'une substance vitreuse verdâtre, de laquelle ils semblent s'être séparés par dévitrification, avec des masses cristallines très petites, vitreuses, plus ou moins sphériques. Ces deux éléments pourraient être rapportés au pyroxène comme le précédent, car ils résistent à l'action de l'acide fluorhydrique et ont les mêmes propriétés optiques; 3° des cristaux incolores à la lumière ordinaire, vivement colorés à la lumière polarisée, ordinairement fissurés, à aspect chagriné, dont les faces sont corrodées, pénétrées par des cristaux de fer magnétique qui y existent même souvent à l'état d'inclusions.

Les caractères optiques ci-dessus énoncés permettent de supposer qu'ils appartiennent au périclase de première formation.

4° Une masse vitreuse transparente et fissurée, étendue sous la forme de plaques, grenue par places, réunit les éléments cristallins précédemment décrits et limite les vacuoles irrégulières dans lesquelles s'est développée la calcite. Sa couleur à la lumière ordinaire est légèrement verdâtre; elle paraît agir à peine sur la lumière polarisée.

En résumé, la roche de Thélod se compose de cristaux en débris de mica ferro-magnésien qui paraissent antérieurs aux éléments suivants: apatite, pyroxène, périclase, fer magnétique.

Ce dernier paraît être plus ancien que la substance vitreuse qui le corrode et le pénètre souvent, mais plus récent que le pyroxène, le périclase, l'apatite et surtout que le mica. Les plaques de calcite enfin, se moulent sur des vacuoles du magma et présentent à peine quelques traces de cristaux de fer magnétique sur leurs bords.

L'étude micrographique de la roche de Thélod donne-t-elle des renseignements nouveaux sur sa nature? La présence de cristaux avec inclusions attribuables au pyroxène et au périclase dans une roche qui contient de l'apatite et du fer magnétique en abondance ne semble-t-elle pas indiquer qu'il s'agit ici d'une roche réellement éruptive, plutôt que d'une roche simplement métamor-

phique ? Les grandes lames de mica ferro-magnésien qu'elle contient ne sont pas défavorables à cette opinion. Elles diffèrent beaucoup des paillettes de mica blanc nacré qui existent en abondance dans les marnes jurassiques au milieu desquelles affleure la roche de Thélod. Quant à l'abondance de la calcite au milieu de ses cavités, ne peut-elle pas s'expliquer par la décomposition de certaines espèces minérales riches en chaux, ou plutôt encore par la pénétration après coup, dans une roche basaltique vacuolaire, altérée sur son front d'affleurement, d'eaux riches en calcaire ? C'est à cette opinion que nous nous arrêtons, admettant que la roche de Thélod peut être considérée comme un basalte scoriacé, ou une lave basaltique altérée par l'infiltration d'eaux calcaires qui en ont rempli les cavités.

A l'appui de cette opinion, nous ajouterons que l'apparence de stratification que signale M. Braconnier dans les allures de la roche du Thélod, ne nous a pas frappés dans la visite que nous y avons faite avec notre collègue de la Société, M. le docteur Humbert. Il nous a semblé y voir le pointement d'une roche éruptive intercalée, sous la forme d'une nappe de peu d'épaisseur, au milieu de formations sédimentaires qui n'ont été nullement dérangées par elle.

Le basalte d'Essey-la-Côte a fait l'objet d'un grand nombre de travaux dont nous nous contenterons d'indiquer ici les titres et les résultats principaux, n'ayant eu l'occasion d'étudier cette roche intéressante que sur les échantillons que MM. l'abbé Boulay et Lebrun ont donnés au Musée d'histoire naturelle de Nancy.

1818. Gaillardot, *Notice sur la côte d'Essey considérée comme un volcan*. Étude du gisement du basalte, découverte du fer magnétique, du péridot.

1837. Hogard, *Description minéralogique et géologique des régions granitiques et arénacées des Vosges*. Coupe de la côte d'Essey : pyroxène, péridot contenus dans le basalte assimilé à celui du Kaiserstuhl.

1846. Levallois (*Observation sur la roche ignée d'Essey*) s'élève contre l'opinion de Gaillardot qui considérait la côte d'Essey comme un volcan.

1849. Delessé (*Annales des mines*) étudie le pouvoir magnétique du basalte d'Essey.

1850. De Billy, *Annales de la Société d'émulation des Vosges*.  
Aucun résultat nouveau.

1852. Lebrun, *Annales de la Société d'émulation des Vosges*.  
Nouvelles explorations à Essey-la-Côte. Étude complète de la côte  
d'Essey avec coupes démontrant la présence de tufs, de conglo-  
mérats mis à jour par les travaux de notre collègue de la Société,  
M. l'ingénieur en chef Jaquiné. Espèces minérales indiquées :  
péridot, pyroxène, amphibole hornblende, pyrite magnétique,  
fer oxydulé, quartz, phosphate de fer, mésotype, chabasia, calcite  
dans le tuf.

1858. Lebrun, *Annales de la Société d'émulation des Vosges*.  
Description de 295 échantillons de roches recueillies à Essey.  
Analyse chimique du pyroxène, du péridot, de l'amphibole, par  
Braconnot. Étude sommaire de quelques échantillons polis.

1878. Braconnier, *Description minéralogique et géologique des  
terrains qui affleurent dans le département de Meurthe-et-Moselle*.  
Aucun résultat nouveau.

Le basalte d'Essey est donc considéré par les géologues et les  
minéralogistes qui s'en sont occupés, comme une roche essentiel-  
lement composée de péridot, de pyroxène et de fer magnétique,  
sans feldspath labrador ; les zéolithes, mésotype, chabasia, y exis-  
tent accessoirement, et les tufs basaltiques qui accompagnent la  
roche saine sont riches en calcite.

Ces renseignements très complets facilitaient beaucoup l'étude  
microscopique de cette roche, que nous avons entreprise dans le  
but de démontrer qu'entre elle et la roche de Thélod il y a plus  
d'une analogie.

Le basalte d'Essey, vu au microscope en lames minces, à la  
lumière ordinaire, se montre composé des éléments suivants :

*Péridot*. Visible à la loupe ; cristaux incolores à contours irrég-  
uliers, corrodés, fissurés, d'un aspect chagriné, riches en inclu-  
sions vitreuses, plus rarement en inclusions de fer magnétique  
ou d'une substance verdâtre colloïde.

*Pyroxène*. Cristaux de première et de seconde formation. Les  
premiers, qui ne dépassent guère les dimensions des cristaux  
microlithiques, sont verdâtres ; leurs sections sont rarement nettes,  
leurs faces souvent corrodées, fissurées, parcourues par des lignes

de clivage à angle droit de la section  $h^1g^1$ . Quelques-uns d'entre eux sont maclés suivant  $h^1$  et présentent autant de bandes hémotropes que certains feldspaths tricliniques des basaltes du Morvan (Michel Lévy). Beaucoup de ces cristaux ont les pointements obtus si caractéristiques de cette espèce minérale. Le fer magnétique se trouve souvent accolé à eux et paraît les avoir pénétrés plus ou moins profondément.

Les cristaux de pyroxène de deuxième formation sont plus microlithiques que ceux de première formation ; ils paraissent s'être séparés de la matière vitreuse transparente ou grenue qui forme la gangue des cristaux.

*Fer magnétique.* Moins abondant que dans la roche de Thélod, de deuxième formation, disposé en cristaux isolés ou agrégés au milieu de la matière vitreuse, inclus dans le périclote, ou soudés aux cristaux de pyroxène de première formation, dont ils ont entamé les faces.

*Apatite.* Moins abondante que dans la roche de Trélod ; cristaux de petite taille, transparents, devenant gris bleuâtres à la lumière polarisée, quelquefois brisés en tronçons. La roche d'Essey, finement pulvérisée, tamisée, donne par l'acide nitrique additionné de molybdate d'ammoniaque de nombreux cristaux de phosphomolybdate d'ammoniaque ; la même réaction peut se faire sur les lames minces.

*Matière vitreuse (gallinace?).* Elle forme le résidu du magma fluide au milieu duquel se sont développés les éléments cristallins précédemment étudiés. Son action sur la lumière polarisée est très faible ; sur les bords des plaques qu'elle forme entre les cristaux, elle laisse voir des cristaux microlithiques allongés, striés, plus ou moins nettement marqués à la lumière polarisée de bandes gris bleuâtre (labrador ?), et des aiguilles cristallines disposées en faisceaux radiés (mésotype ?), agissant sur la lumière polarisée.

Il résulte de ce qui précède que le basalte de la côte d'Essey appartient, en effet, à la catégorie des roches éruptives à peine feldspathiques, qu'il se compose des éléments suivants disposés dans l'ordre de leur formation : périclote, apatite, pyroxène (1<sup>re</sup> formation), pyroxène, fer magnétique, feldspath labrador et matière vitreuse (de seconde formation).



*Déposé*

*Nancy, Lith. Berger-Levrault & C<sup>ie</sup>*

Fig. 1. - ROCHE DU THELOD, VUE A LA LUMIERE POLARISÉE  
(grossissement : 220 diamètres).



*Dépose.*

*Nancy, Lith. Berger-Levrault & C<sup>o</sup>*

Fig. 2.- BASALTE D'ESSEY, VU A LA LUMIÈRE POLARISÉE  
(grossissement : 220 diamètres).

Il a donc de grandes analogies avec le basalte de Riquewihr (Alsace) qui ne contient que très peu de feldspath labrador, et des analogies plus éloignées avec les dolérites du Kaiserstuhl qui en contiennent de plus fortes proportions. Ce caractère au contraire rapproche, avec la présence de l'apatite qui leur est commune, le basalte de la côte d'Essey et la roche du Thélod. La présence de mica et de calcite dans cette dernière établit une certaine différence entre elle et le basalte d'Essey, mais on sait que, d'une part, le mica magnésien accompagne souvent les roches éruptives du genre basalte, que, d'autre part, les basaltes scoriacés ou tufacés sont souvent pénétrés de calcite.

#### EXPLICATION DES FIGURES.

- I. Roche du Thélod.
- II. Basalte d'Essey.
1. Fer magnétique.
2. Apatite.
3. Pyroxène.
4. Péridot.
5. Calcite.
6. Mica.
7. Magma vitreux et masse vitreuse.
8. Mésotype (?)

Les notations ont la même valeur sur les deux figures.

---

## SOCIÉTÉS CORRESPONDANTES.

---

- AMIENS. — Société linnéenne du Nord de la France.  
— Société industrielle d'Amiens.
- AMSTERDAM. — Koninklijke Akademie der Wetenschappen (Académie royale des sciences).
- ANGERS. — Société d'études scientifiques d'Angers.  
— Société industrielle et agricole d'Angers et du département de Maine-et-Loire.
- BALE. — Naturforschende Gesellschaft in Basel.
- BATAVIA. — Bataviaasch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen (Société des arts et sciences de Batavia).
- BERLIN. — Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin.  
— Deutsche Geologische Gesellschaft.
- BERNE. — Naturforschende Gesellschaft in Bern.  
— Schweizerische naturforschende Gesellschaft.
- BESANÇON. — Société d'émulation du Doubs.  
— Société de médecine de Besançon.
- BÉZIERS. — Société d'études des sciences naturelles de Béziers.
- BONN. — Naturhistorischer Verein der preussischen Rheinlande und Westphalens.
- BORDEAUX. — Société linnéenne de Bordeaux.  
— Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux.
- BOSTON. — American Academy of Arts and Sciences de Boston (Massachussets).
- BRESLAU. — Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur.
- BRUNN. — Naturforschender Verein in Brünn.
- BRUXELLES. — Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique.
- CAEN. — Académie nationale des sciences, arts et belles-lettres de Caen.  
— Société linnéenne de Normandie.
- CHEMNITZ (Saxe). — Naturwissenschaftliche Gesellschaft zu Chemnitz.
- CHERBOURG. — Société nationale des sciences naturelles de Cherbourg.
- COIRE. — Naturforschende Gesellschaft Graubündens.
- COLMAR. — Société d'histoire naturelle de Colmar.
- COPENHAGUE. — Kongelige danske videnskaberne selskab Kjöbenhavn (Société royale danoise des sciences).
- DANTZIG. — Naturforschende Gesellschaft in Danzig.
- DUBLIN. — Royal geological Society of Ireland.
- ÉPINAL. — Société d'émulation du département des Vosges.
- ÉVREUX. — Société libre d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres de l'Eure.
- FRIBOURG. — Naturforschende Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau (grand-duché de Bade).

- GIESSEN. — Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.  
 GËRLITZ (Silésie). — Naturforschende Gesellschaft zu Gërlitz.  
 GUÉRET. — Société des sciences naturelles et archéologiques de la Creuse.  
 HAMBURG-ALTONA. — Wissenschaftlicher Verein von Hamburg-Altona.  
 HARLEN. — Hollandsche Maatschapij der Wetenschappen (Société hollandaise des sciences).  
 HAVRE. — Société des arts agricoles et horticoles du Havre.  
 HELSINGFORS. — Vetenskaps-Societetens af Finska (Société des sciences de la Finlande).  
 — Sällskapets pro Faunâ et Florâ fennicâ (Société pour la faune et la flore de la Finlande).  
 INNSBRUCK. — Ferdinandeum für Tyrol und Vorarlberg.  
 LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles.  
 LEIPSICK. — Königliche Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig.  
 LIÈGE. — Société géologique de Belgique.  
 LISBONNE. — Academia real das sciencias de Lisboa.  
 LONDRES. — Royal geographical Society.  
 — Royal geological Society.  
 LUXEMBOURG. — Institut royal grand-ducal de Luxembourg (Section des sciences naturelles et mathématiques).  
 LYON. — Société d'études scientifiques de Lyon.  
 MANCHESTER. — Litterary and philosophical Society of Manchester.  
 MARSEILLE. — Société d'études des sciences naturelles de Marseille.  
 METZ. — Société d'histoire naturelle de Metz.  
 MONTBÉLIARD. — Société d'émulation de Montbéliard.  
 MONTPELLIER. — Académie des sciences et lettres de Montpellier (Section des sciences).  
 MONTRÉAL. — Society of natural history of Montreal (Canada).  
 MOSCOU. — Société impériale des naturalistes de Moscou.  
 MUNICH. — Königlich Baierische Akademie der Wissenschaften (mathem. u. physik. Abth.).  
 MUNSTER. — Westfälischer Provinzial-Verein für Wissenschaft und Kunst.  
 NANCY. — Académie de Stanislas.  
 — Société des sciences, agriculture et arts.  
 — Société de médecine.  
 — Société de géographie de l'Est.  
 — Commission météorologique du département de Meurthe-et-Moselle.  
 NEUCHÂTEL. — Société des sciences naturelles de Neuchâtel (Suisse).  
 NIMES. — Société d'études des sciences naturelles de Nîmes.  
 OFFENBACH. — Verein für Naturkunde in Offenbach a/Main.  
 PARIS. — Association scientifique de France.  
 PERPIGNAN. — Société agricole, scientifique et littéraire des Pyrénées-Orientales.  
 PHILADELPHIE. — Akademy of natural sciences of Philadelphia (Pensylvanie).  
 PISE. — Società toscana di scienze naturali in Pisa.  
 PRAGUE. — Königlich Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften in Prag.  
 PRESSBOURG. — Verein für Natur- und Heilkunde zu Pressburg.  
 RIO-DE-JANEIRO. — Observatoire impérial astronomique et météorologique.  
 ROME. — Academia reale dei Lincei.  
 ROUEN. — Société des Amis des sciences naturelles de Rouen.  
 SAINT-DIÉ. — Société philomathique vosgienne de Saint-Dié.

- SAINT-GALL. — St. Gallische naturwissenschaftliche Gesellschaft.
- SAINT-JEAN-D'ANGÉLY. — Société linnéenne de la Charente-Inférieure.
- SAINT-LOUIS. — Academy of sciences of Saint-Louis (Missouri).
- SAINT-PÉTERSBOURG. — Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg.
- STOCKHOLM. — Kong. Svenska Vetenskaps Akademi (Académie royale suédoise des sciences).
- TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres de Toulouse.  
— Société d'histoire naturelle de Toulouse.
- TOURS. — Société d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres du département d'Indre-et-Loire.
- TURIN. — Accademia Reale delle Scienze.
- UPSAL. — Regia societas scientiarum Upsaliensis.  
— Université d'Upsal.
- VERDUN. — Société philomathique de Verdun.
- VERSAILLES. — Société des sciences naturelles et médicales de Seine-et-Oise.
- VIENNE. — Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien (mathemat. u. wissenschaftliche Abth.).  
— Kaiserl. Königl. zoologische und botanische Gesellschaft in Wien.
- VITRY-LE-FRANÇOIS. — Société des sciences et arts de Vitry-le-François.
- WASHINGTON. — Smithsonian Institution.
- WIESBADEN. — Nassauischer Verein für Naturkunde.
- ZÜRICH. — Naturforschende Gesellschaft in Zürich.
-

## OUVRAGES

REÇUS PAR LA SOCIÉTÉ PENDANT L'ANNÉE 1882.

### I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES ET JOURNAUX.

- AMIENS. — Société linnéenne du Nord de la France. 1880 : septembre-décembre ; 1881 : janvier-juillet.  
— Bulletin de la Société industrielle. 1882 : janvier, mars, mai, juillet.
- AMSTERDAM. — Verhandl. der koninkl. Akademie van Wetenschappen. 1880-1881.  
— Versl. en Mededeelingen. D. XV. 1880 ; XVI. 1881.
- ANGERS. — Bulletin de la Société industrielle et agricole d'Angers et du département de Maine-et-Loire. 1881, 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> sem. ; 1882, 1<sup>er</sup> sem.  
— Bulletin de la Société d'études scientifiques ; 11<sup>e</sup> et 12<sup>e</sup> années. 1881-1882.
- BERLIN. — Abhandl. der königl. Akademie der Wissenschaften. 1879. — Sitzungsberichte, I-XXXVIII, 1<sup>er</sup> janv.-27 juill. 1882.
- BERNE. — Mittheilungen der naturforsch. Gesellsch. 1881 : 1018-1029.  
— Société helvétique des sciences naturelles. Compte rendu des travaux. Brigue, sept. 1880.  
— Verhandl. der Schweizerischen naturforsch. Gesellsch. in Aarau, August 1881. — Neue Denkschriften. Bd. XXVIII. Abth. 1.
- BÉZIERS. — Bulletin de la Société d'études des sciences naturelles. 5<sup>e</sup> année. 1880.
- BONN. — Verhandl. des naturhistor. Vereins der preuss. Rheinlande u. Westfalens. 1881 : 38, 39<sup>ster</sup> Jahrg. — Die Käfer Westfalens von Fr. Westhoff, II. Abth. 1882
- BORDEAUX. — Actes de la Société linnéenne. Vol. 25, 4<sup>e</sup> série, t. V.  
— Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles. 2<sup>e</sup> série, t. IV, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cah ; t. V, 1<sup>er</sup> cah.
- BRESLAU. — 59<sup>ster</sup> Jahresbericht der Schlesischen Gesellsch. für vaterländische Cultur. 1881.
- BRÜNN. — Verhandl. des naturforsch. Vereins. 1878-1879.
- CAEN. — Mémoires de l'Académie nationale des sciences, arts et belles-lettres. 1881.  
— Bulletin de la Société linnéenne de Normandie. 1880-1881.
- CHEMNITZ. — 7<sup>ter</sup> Bericht der naturwissch. Gesellsch. 1878-1880.
- CHERBOURG. — Mémoires de la Société nationale des sciences naturelles et mathématiques. T. XXIII. 3<sup>e</sup> série, t. III. — Catalogue de la bibliothèque.
- COIRE. — Jahresbericht der naturforsch. Gesellsch. Graubündens. 1878-1879 ; 1879-1880 ; 1880-1881.
- COPENHAGUE. — Mémoires de l'Académie royale. Classe des sciences. 6<sup>e</sup> série, vol. II, nos 5, 6, 7 ; vol. II, n<sup>o</sup> 3. — Forhandl. 1881, n<sup>o</sup> 3 ; 1882, n<sup>o</sup> 1.
- DANTZIG. — Schriften der naturforschenden Gesellschaft. V. Bd. 3<sup>tes</sup> h. 1882.

- DUBLIN. — Transactions of the Royal Irish Academy of Science. Vol. XXXIII, oct. 1881; Juin 1882. — Proceedings. Vol. II, n° 3; vol. III, n° 7 et 8.
- ÉPINAL. — Annales de la Société d'émulation du département des Vosges. 1881, avec supplément. 1882.
- FRIDOURG-EN-BRISGAU. — Ber. der naturforsch. Gesellsch. Bd. VIII, heft 1. 1882.
- GIESSEN. — 20<sup>ster</sup> Ber. der oberhessischen Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde. 1881-1882.
- GÖRLITZ. — Abhandl. der naturforsch. Gesellsch. 17<sup>ter</sup>. Bd. 1881.
- GUÉRET. — Mém. de la Société des sciences naturelles de la Creuse. T. V, 1<sup>er</sup> bull. 1882.
- HAARLEM. — Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. T. XVI, 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> livr.; t. XVII, 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> livr.
- HAVRE (LE). — Société des sciences et arts agricoles et horticoles. 1880 : 21<sup>e</sup>; 1881 : 22<sup>e</sup>-25<sup>e</sup> bull.
- HELSINGFORS. — Meddel. af Societas pro fauna et flora fennica. VI-VIII.  
— Overs. af finska Vetenskaps Societ. förhandl. 1879-1880. — Bidrag till Kännedom af finlands natur o. folk. 2 Häft. 1880. — Observations météorologiques. Vol. VII. 1879.
- INNSBRUCK. — Zeitschr. des Ferdinandeums für Tirol u. Vorarlberg. 3<sup>te</sup> F. 26<sup>stes</sup> H. 1882.
- LAUSANNE. — Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles. N° 87. Juin 1882.
- LEIPSICK. — Die Verhandl. der königl. sächsischen Gesellsch. der Wissensch. Math. Phys. Classe. 1880. I, II. — Jahresb. der Fürstl. Jablonowski'schen Gesellsch. 1881.
- LIÈGE. — Annales de la Société géologique de Belgique. T. VII et VIII. — Séance du 16 juillet 1882. — Mémoires de la Société royale des sciences. 2<sup>e</sup> sér., t. IX.
- LONDRES. — Quarterly Journ. of the Geological Society. 1882. N°s 150, 151.
- LUXEMBOURG. — Recueil des mémoires et travaux publiés par la Société botanique du grand-duché de Luxembourg. N°s IV-V. 1877-1878.
- MONTPELLIER. — Mémoires de l'Académie des sciences et lettres (sect. des sciences).
- MONTREAL. — Constitution and By-Laws of the natural history Society of Montréal. May 1859. — Proceedings and annual meeting for 1871 a. 1881. — Annuaire de Ville-Marie. T. I et II, avec supplém. — The Canadian Antiquarian and numismatic Journal. 1873-1881 : 22 fascicules. — Handbook for the City of Montréal. 1882. — Académie commerciale catholique de Montréal. 1879-1880. — Rapport du Comité spécial permanent de l'immigration et de la colonisation. 1881. — Program. of the meeting of the American Association for the Advanc. of Science at Montreal. 1882. 6<sup>e</sup> livr.
- MUNICH. — Abhandl. der mathemat.-physikal. Classe der königl. Baierschen Akademie der Wissenschaften. 1881. Heft. II.
- NANCY. — Conseil municipal de la ville de Nancy : Procès-verbaux des délibérations du Conseil. Année 1882. — Bulletin administratif de la ville de Nancy. 1881, n°s 5 et 6; 1882, n°s 1, 2, 3, 4, 5 et 6.  
— Mémoires de l'Académie de Stanislas, CXXXII<sup>e</sup> année. 1881.  
— Mémoires de la Société de médecine. Année 1881-1882.  
— Bulletin de la Société de géographie de l'Est. 1881 : 4<sup>e</sup> trim.; 1882 : 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> trim.  
— Revue médicale de l'Est, Janv.-déc. 1882.

- NEUCHÂTEL. — Bulletin de la Société des sciences naturelles. T. XII. 3<sup>e</sup> cah. 1882.
- NIMES. — Bulletin de la Société d'études des sciences naturelles. 1881 : n<sup>o</sup> 12; 1882 : n<sup>os</sup> 1, 2, 3, 6 et 7.
- PARIS. — Discours de M. J. Ferry, ministre de l'instruction publique, prononcé à la Sorbonne le 15 avril 1882.
- Revue des Sociétés savantes publiée sous les auspices du ministère de l'instruction publique et des beaux-arts. 7<sup>e</sup> sér. T. VI et VII. — Revue des travaux scientifiques. 1881. T. II, n<sup>os</sup> 1 à 9. (Envois du ministère de l'instruction publique.)
- Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de Reims, 1881; Congrès d'Alger, 1882; Informations et documents divers, n<sup>os</sup> 33 et 34.
- PHILADELPHIE (Pensylvanie). — Proceedings of the Academy of Natural Sciences. 1881. Part. I, II, III.
- PISE. — Atti della Societa toscana di Scienze naturali. Processi-verbali. 1881-1882.
- PRAGUE. — Abhandl. der Königl. Böhmischen Gesellsch. der Wissensch. 1879-1880. — Sitzungsber. Jahresh. 1879-1880.
- PRESSBOURG. — Verhandl. des Vereins für Natur- u. Heilkunde. Jahrg. 1873-1875; 1875-1880.
- RIO-DE-JANEIRO. — Bulletin astronomique et météorologique de l'Observatoire impérial. 1881 : n<sup>os</sup> 4, 5 et 6; 1882 : n<sup>os</sup> 1 à 9. — Annales de l'Observatoire. T. I.
- ROME. — Atti della reale Accademia dei Lincei. 1881-1882. Vol. VI, fasc. 1-14. Vol. VII, fasc. 1.
- ROUEN. — Bulletin de la Société des Amis de l'histoire naturelle. 1881 : 2<sup>e</sup> sem.; 1882 : 1<sup>er</sup> sem.
- SAINT-DIÉ. — Bulletin de la Société philomathique vosgienne. 7<sup>e</sup> ann. 1881-1882. Livr. suppl. 1881-1882.
- SAINT-GALL. — Ber. über die Thätigkeit der Sanct-Gallischen naturwissensch. Gesellsch. 1879-1880. 1880-1881.
- SAINT-LOUIS (Missouri). — Transactions of the Academy of Science. Vol. IV, n<sup>o</sup> 2. — Historical Society. N<sup>os</sup> 5 et 6.
- TOULOUSE. — Mémoires de l'Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres. 8<sup>e</sup> sér. T. III, 1<sup>er</sup> et 3<sup>e</sup> sem.
- Bulletin de la Société d'histoire naturelle. 15<sup>e</sup> année. 1881.
- Bulletin de la Société académique hispano-portugaise. 1881 : n<sup>o</sup> 34; 1882 : n<sup>o</sup> 1. — Fêtes du centenaire de Caldéron.
- TOURS. — Annales de la Société d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres d'Indre-et-Loire. 1881. 120<sup>e</sup> A. N<sup>os</sup> 1-12.
- TUNIN. — Atti della R. Accademia delle Scienze. Nov. 1879 à juin 1880. — Bollettino. Anno XIV (1879). — Memorie. 2<sup>e</sup> série, t. XXXII et XXXIII.
- USFAL. — Nova Acta regiæ Societatis scientiarum. 3<sup>e</sup> sér. Vol. XI, fasc. I, 1881.
- VIENNE. — Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. 1<sup>ste</sup> Abth. Oct. 1880; April 1881. 2<sup>te</sup> Abth. Oct. 1880; April 1881. 3<sup>te</sup> Abth. Oct. 1880; Feb. 1881.
- Verhandl. der k. k. zoologisch-botanischen Gesellsch. 1882. XXXI. Bd.
- VITRY-LE-FRANÇOIS. — Société des sciences et arts. X. 1879-1880.
- WASHINGTON. — Annual Report of the Board of regents of the Smithsonian Institution for 1880. — List of the foreign correspondents. 1882.

## II. — MÉMOIRES ET BROCHURES.

- R. BLONDLOT. — Sur la détermination de la quantité de magnétisme d'un aimant.  
 — De la Non-existence d'un conducteur traversé par un courant électrique, indépendamment de l'action calorifique.  
 — Sur la conductibilité voltaïque des gaz échauffés.  
 — Sur le diamagnétisme de l'hydrogène condensé. (Extraits des *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. 1875-1881.)  
 — Recherches expérimentales sur la capacité de polarisation voltaïque. Paris, 1881. (Th. pour le doctorat ès sciences physiques.)
- MANGIN. — Origine et insertion des racines adventives et modifications corrélatives de la tige chez les Monocotylédones. Paris, 1882. (Th. pour le doctorat ès sciences naturelles.)
- LE JOLIS. — Note sur le *Myosotis sparsiflora* de la « flore de Normandie ».
- D<sup>r</sup> MACÉ. — Recherches anatomiques sur la grande douve du foie (*Distoma hepaticum*). Paris, 1882.
- D<sup>r</sup> R. COLLIGNON. — Description de crânes et ossements préhistoriques et de crânes de l'époque mérovingienne trouvés en Alsace. Colmar, 1882.
- D<sup>r</sup> ED. LALLEMENT. — A propos de l'épidémie régnante (fièvre typhoïde) à Nancy. Nancy, 1882.
- D<sup>rs</sup> OBERLIN et SCHLAGDENHAUFFEN. — Nouvelles recherches sur le dépôt et les eaux de Schinznach (Suisse). Paris, 1882.
- Estudio Meteorológico y Médico del Clima de Alicante como estacion invernal public por la Sociedad economica de amigos del Pais. 1882.

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE FASCICULE XIV (TOME VI, ANNÉE 1882).

|   | Pages.      |
|---|-------------|
| Liste des membres de la Société . . . . .   | I           |
| I. — PROCÈS-VERBAUX.  |             |
| 1 <sup>o</sup> Botanique.   |             |
| <i>Desmidiées</i> observées dans les environs de Senones (Vosges), par M. Le-<br>maire. . . . .   | XXIV        |
| <i>Forêt</i> de la Sainte-Baume (Var), par M. Fliche . . . . .  | XV          |
| 2 <sup>o</sup> Chimie.  |             |
| <i>Campholuréthane</i> gauche dérivée d'un camphol gauche instable, par M.<br>Haller . . . . .  | XXIX        |
| Essence de <i>sarriette</i> ( <i>Satureia montana</i> ), par M. Haller . . . . .  | XIII        |
| <i>Éther cyanomalonique</i> et ses dérivés métalliques, par M. Haller . . . . .   | XXXI        |
| <i>Éther benzoïque</i> du <i>menthol</i> , par M. Arth . . . . .  | XV          |
| <i>Éthers phthaliques</i> du <i>menthol</i> , par M. Arth . . . . .   | XXV         |
| <i>Éther succinique</i> neutre du <i>menthol</i> , par M. Arth . . . . .  | XXI         |
| Benzoate de <i>menthyle</i> , par M. Arth . . . . .   | XX          |
| 3 <sup>o</sup> Géologie.  |             |
| Valeur des <i>caractères paléontologiques</i> en géologie, par M. Wohlgemuth . . . . .  | XXXVI       |
| <i>Terrain carbonifère marin</i> à Burbach-le-Haut (H <sup>te</sup> -Alsace), par M. Bleicher. . . . .                                    | XVIII-XVIII |
| <i>Terrain carbonifère marin</i> de la vallée de la Bruche (Alsace), par M.<br>Bleicher. . . . .  | XXXIII      |
| <i>Minerais de fer</i> de Meurthe-et-Moselle considéré au point de vue strati-<br>graphique et paléontologique, par M. Bleicher . . . . . | XVIII       |
| Gisement de plantes de l'époque <i>jurassique</i> dans le département des Ar-<br>dennes, par MM. Fliche et Wohlgemuth : . . . . .         | XXI         |
| <i>Oolithe inférieure</i> de Meurthe-et-Moselle, par M. Bleicher. . . . .   | XXXI        |

|   | Pages. |
|---|--------|
| Comparaison du <i>terrain œxfordien</i> dans la Haute-Marne avec le <i>terrain argovien</i> dans le Châtillonnais, par M. Wohlgemuth. . . . .   | XVI    |
| Nouveaux gisements <i>pétrolifères</i> en Alsace, par M. Bleicher. . . . .  | XXXV   |
| 4° Physique.  |        |
| Recherches sur la <i>conductibilité voltaïque</i> de l'air échauffé, par M. Blondlot. . . . .   | XXXII  |
| <i>Oscillations du plan de polarisation</i> , par MM. Bichat et Blondlot. . . . .   | XXIX   |
| 5° Zoologie.  |        |
| Essai d' <i>hybridation</i> entre diverses espèces d' <i>Échinides</i> , par M. Kœhler. . . . .   | XXV    |
| Anatomie de quelques <i>Échinides irréguliers</i> , par M. Kœhler. . . . .  | XXVI   |
| <i>Vésicules de Poli</i> des oursins réguliers, par M. Kœhler. . . . .  | XXVIII |
| Expériences sur les <i>vaccinations anticharbonneuses</i> , par M. Feltz. . . . .   | XXII   |
| II. — MÉMOIRES.   |        |
| <i>Compte rendu des travaux de la Société</i> depuis le 22 août 1879 jusqu'au 1 <sup>er</sup> avril 1882, par M. Hecht. . . . .   | 46     |
| Note sur la <i>campholuréthane</i> , par M. Haller. . . . .   | 70     |
| Sur la <i>campholuréthane gauche</i> dérivée d'un camphol gauche instable, par M. Haller. . . . .   | 72     |
| Action du chlorure de cyanogène et du cyanogène sur l'éther acéto-acétique sodé. — Préparation de l'éther acétylcyanacétique et de quelques-uns de ses dérivés métalliques, par MM. Haller et Held. . . . . | 74     |
| Étude de l'éther <i>acétylcyanacétique</i> et de quelques-uns de ses dérivés, par M. Held. . . . .  | 1      |
| Sur une nouvelle classe de <i>composés cyanés</i> à réaction acide. Éther <i>cyanomalonique</i> , par M. Haller. . . . .  | 76     |
| Étude sur l' <i>essence de sarriette</i> , par M. Haller. . . . .   | 67     |
| Recherches de <i>minéralogie micrographique</i> sur la roche de Thélod et sur le basalte d'Essey-la-Côte (Meurthe-et-Moselle), par M. Bleicher. . . . .   | 81     |
| <i>Oscillations du plan de polarisation</i> par la décharge d'une batterie; simultanéité des phénomènes électrique et optique, par MM. Bichat et Blondlot. . . . .  | 63     |
| Sociétés correspondantes. . . . .   | 90     |
| Liste des publications périodiques, journaux, mémoires et ouvrages reçus par la Société depuis le 1 <sup>er</sup> janvier jusqu'au 31 décembre 1882. . . . .  | 93     |
| Table des matières. . . . .   | 97     |