

N° D'ORDRE.

184

H. F. uf. 167 (v, 5)
THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES,

PAR M. HENRI DEBRAY.



THÈSE DE CHIMIE. — Du GLUCIUM ET DE SES COMPOSÉS.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *29* avril 1855 devant la Commission d'examen.



MM. DUMAS, *Président.*

BALARD,
P. DESAINS, } *Examineurs.*

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

de l'École Polytechnique, du Bureau des Longitudes,

Rue du Jardinnet, 12.

1855.



ACADÉMIE DÉP^{LE} DE LA SEINE.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Doyen. MILNE EDWARDS, Professeur.. Zoologie, Anatomie, Physiologie.

Professeurs honoraires. {
Le baron THENARD.
BIOT.
PONCELET.

Professeurs. {
CONSTANT PREVOST..... Géologie.
DUMAS..... Chimie.
DESPRETZ..... Physique.
STURM..... Mécanique.
DELAFOSSÉ..... Minéralogie.
BALARD..... Chimie.
LEFÉBURE DE FOURCY... Calcul différentiel et intégral.
CHASLES..... Géométrie supérieure.
LE VERRIER..... Astronomie physique.
DUHAMEL..... Algèbre supérieure.
CAUCHY..... Astronomie mathématique et
Mécanique céleste.
GEOFFROY-SAINT-HILAIRE. Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
LAMÉ..... Calcul des probabilités, Physique mathématique.
DELAUNAY..... Mécanique physique.
PAYER..... Botanique.
C. BERNARD..... Physiologie générale.
P. DESAINS..... Physique.

Agrégés. {
MASSON..... } Sciences physiques.
PELIGOT..... }
BERTRAND..... } Sciences mathématiques.
J. VIEILLE..... }
DUCHARTRE..... Sciences naturelles.

Secrétaire. E. PREZ-REYNIER.

THÈSE
DE CHIMIE.

DU GLUCIUM ET DE SES COMPOSÉS.

HISTORIQUE.

En 1797, Vauquelin, analysant l'émeraude de Limoges, y découvrit une terre nouvelle qu'il désigna sous le nom de *glucine*.

On a depuis démontré l'existence de cette terre dans plusieurs espèces minérales, qui sont : le cymophane ou chrysobéryl, la phénakite, les gadolinites, la leucophane et l'helvine.

L'émeraude de Limoges est fort abondante, on peut en retirer jusqu'à 13 pour 100 de son poids de glucine; mais la préparation de cette terre est si longue et si dispendieuse, que les chimistes qui ont voulu en faire l'étude complète en ont été empêchés par le manque de matière.

Aussi les travaux relatifs à la glucine sont-ils peu nombreux et généralement très-restreints.

Berzelius est le premier chimiste qui se soit occupé de la question.

Mais son premier Mémoire (1) ne contient qu'une série de réactions de la glucine. On y chercherait vainement des analyses de composés bien définis. On peut même dire que ses recherches ultérieures, dont le résumé fidèle se trouve dans les éditions successives de son *Traité de Chimie*, n'ont aucunement élucidé la question.

Toutefois, l'analogie que présente la glucine précipitée de ses dissolutions acides par l'ammoniaque avec l'alumine obtenue dans les mêmes circonstances, l'insolubilité dans les acides de la glucine calcinée, et l'idée reçue que l'alumine pouvait dans certaines espèces minérales être remplacée par la glucine, conduisirent Berzelius à ranger cette base à côté de l'alumine. Ces vues parurent confirmées par la découverte du chlorure de glucium.

Ce corps, qui présente au premier abord des analogies frappantes avec le chlorure d'aluminium, fut obtenu par M. H. Rose, qui appliqua à la glucine la méthode qu'OErsted avait précédemment employée pour la préparation du chlorure d'aluminium, et qui avait été indiquée par MM. Gay-Lussac et Thenard.

Il en fut de même, lorsque en 1827 M. Wöhler isola le glucium (2); le métal ou plutôt la poudre grise obtenue par ce chimiste présentait tous les caractères essentiels des métaux de la seconde section.

En 1840, M. Gmelin (3) et le comte Schoffgotsch (4) publièrent, chacun de leur côté, des observations relatives à la glucine, qui ne modifièrent en rien les idées reçues.

M. Gmelin donnait une méthode de séparation de la glucine et de l'alumine fondée sur la propriété que présente cette terre de se précipiter d'une dissolution alcaline

(1) *Annales de Schweigger*, tome XV, page 296.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* (1828).

(3) *Annales de Poggendorff*, tome IV, page 175.

(4) *Annales de Poggendorff*, tome IV, page 83.

de potasse suffisamment étendue par une ébullition prolongée.

La glucine était ainsi rapprochée du sesquioxyde de chrome.

D'après le comte Schoffgotsch, la précipitation de la glucine n'est complète qu'autant que la dissolution potassique est dans un état de dilution particulier. La dissolution retient de la glucine si elle est trop ou trop peu étendue.

D'après le même chimiste, la glucine peut décomposer le carbonate de soude à une haute température, en chassant de l'acide carbonique.

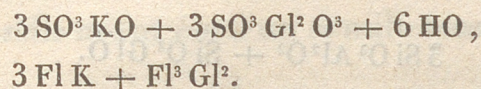
On trouve de plus dans ce travail des analyses de l'hydrate et du carbonate qui se produisent lorsqu'on fait bouillir la dissolution de glucine dans le carbonate d'ammoniaque.

M. Awdejew publia, en 1843 (1), un Mémoire important, qui contenait l'étude de faits opposés aux idées de Berzelius.

Ce chimiste, après avoir vainement essayé de produire le sulfate double de glucine et de potasse analogue à l'alun (ce qui eût été l'une des meilleures preuves en faveur de l'analogie de cette base et de l'alumine), obtint un sel double dans lequel les quantités d'acide sulfurique combinées à la potasse et à la glucine étaient égales.

La même loi de composition fut observée pour le fluorure double de glucium et de potassium.

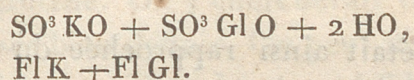
D'après Berzelius, les formules de ces deux sels devaient être :



Comme on le voit, on arrivait ainsi à des symboles inaccoutumés, tandis qu'en admettant pour la glucine la formule RO des protoxydes, on obtenait les expressions de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome VII, page 155.

forme plus simple et plus régulière :



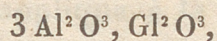
Les considérations minéralogiques donnèrent à M. Awdejew de nouveaux arguments en faveur de son hypothèse.

L'examen des cymophanes de l'Oural et de Ceylan démontra que le rapport entre les quantités de glucine et d'alumine était aussi invariable que dans l'émeraude.

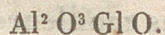
L'hypothèse de la substitution des deux bases que l'on avait admise, surtout pour cette espèce, se trouvait alors renversée.

Les analyses de M. Damour (1) sur le cymophane de Haddam le conduisirent au même résultat.

La composition du cymophane ainsi établie par ces chimistes se représentait, d'après Berzelius, par la formule .

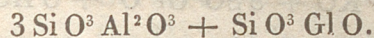


et d'après M. Awdejew, par la formule plus simple :



Le cymophane devenait donc un aluminat de glucine analogue aux spinelles par sa composition, mais de forme cristalline différente.

Les analyses d'émeraude faites antérieurement par Berzelius, Scheerer, Gmelin, citées par M. Awdejew, s'accordent parfaitement avec son hypothèse, et la formule de l'émeraude devient



Sans suivre l'auteur dans l'examen des autres minéraux renfermant de la glucine, je me bornerai à dire que pour les mieux connus son hypothèse se trouva suffisamment justifiée.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome VII, page 172.

Ces recherches supposaient évidemment la connaissance du poids atomique de la glucine. M. Awdejew le déduisit de l'analyse du sulfate de glucine et le trouva égal à 158,084.

Après l'hydrogène, le glucium se trouvait de tous les corps celui dont l'équivalent fût le plus léger.

Berzelius tira de ce fait une objection, selon lui capitale, contre l'hypothèse de M. Awdejew; admettant toutefois les expériences de ce chimiste, il fixa l'équivalent de la glucine au nombre 197,12, la formule étant représentée par le symbole R^2O^3 .

Dans ses belles recherches sur la production des espèces minérales, Ebelmen obtint la glucine cristallisée de la même manière que l'alumine.

Cette observation, très-importante en elle-même, ne me paraît pas cependant un argument très-puissant en faveur de l'hypothèse de Berzelius.

L'oxyde de zinc et l'alumine ont, en effet, la même forme cristalline, et cependant personne n'a songé à rapprocher ces deux oxydes que tant de propriétés chimiques différentes séparent d'une manière si complète.

C'est donc par l'étude des propriétés chimiques de la glucine que l'on peut espérer de décider la question.

J'ai pensé que de nouvelles recherches sur un sujet encore si peu connu ne seraient point sans intérêt, et je présente aujourd'hui les premiers résultats de mon travail.

Je dois avant tout témoigner ici ma reconnaissance à M. H. Sainte-Claire Deville, mon maître, dont les bienveillants conseils m'ont été d'un si utile secours.

Glucium.

Isolé pour la première par M. Wöhler, au moyen de l'action réductrice que le potassium exerce sur le chlorure, ce métal a présenté les caractères suivants :

« Le glucium est une poudre d'un gris foncé, qui a entièrement l'apparence d'un métal précipité en parties très-

divisées. Sous le brunissoir, il prend un éclat métallique sombre. Comme à la chaleur violente à laquelle il est réduit il n'éprouve aucune agglomération, on peut penser qu'il doit être très-difficile à fondre. »

J'ai obtenu le glucium sous forme d'un métal blanc, dont la densité est de 2,1.

C'est, comme on le voit, le plus léger de tous les métaux que ne décomposent point l'eau au-dessous de 100 degrés, l'aluminium y compris.

Ce métal peut être forgé et laminé à froid, sans qu'il soit même besoin de le recuire. Sa température de fusion est inférieure à celle de l'argent.

Le glucium de M. Wöhler ne s'oxyde point dans l'air à la température ordinaire; mais au degré de chaleur rouge il y brûle avec un grand éclat.

Dans le gaz oxygène, la combustion est plus vive encore.

Le métal que j'ai obtenu peut être fondu dans la flamme oxydante du chalumeau, sans jamais présenter le phénomène d'ignition qui accompagne la combustion du zinc ou du fer placés dans les mêmes circonstances.

Je n'ai pu l'enflammer dans une atmosphère d'oxygène pur.

Dans ces deux expériences, le métal se recouvre d'une légère couche d'oxyde qui paraît le préserver de toute oxydation ultérieure.

Action du soufre. — D'après M. Wöhler, « le sulfure de glucium produit, en se formant, une incandescence presque aussi éclatante que celle qui a lieu pendant la combustion de ce métal dans le gaz oxygène. La combinaison s'effectue aussitôt que le soufre a été séparé par la chaleur de son mélange avec le glucium, et que le métal se trouve dans une atmosphère de soufre. »

Je n'ai pu reproduire cette expérience avec le métal que j'ai obtenu. Le glucium fondu est resté inattaqué dans la vapeur de soufre.

Comme M. Fremy, dans ses belles recherches sur les sul-

fures, n'a pu produire le sulfure de glucium, en employant l'action simultanée du charbon et du sulfure de carbone sur la glucine, il est probable que la glucine, différant en cela de l'alumine, ne donne point dans aucun cas de sulfure.

Le zinc est, avec le glucium et l'aluminium, le seul métal qui résiste à l'action directe du soufre; mais on possède des méthodes indirectes qui permettent de sulfurer facilement ce métal.

Chlore. — Le chlore réagit sur le glucium à l'aide d'une douce chaleur; la production du chlorure n'est cependant pas accompagnée du vif dégagement de lumière observé avec le métal de M. Wöhler.

Le glucium devient seulement rouge au milieu d'un courant rapide de chlore.

Iode. — La combinaison s'est surtout bien effectuée au rouge sombre; elle n'a pas paru accompagnée de dégagement de chaleur bien sensible.

A une basse température, l'iode échappe en partie à la réaction, et va former, avec l'iodure, une masse rougeâtre, qui devient même liquide et noirâtre sous l'influence d'une plus grande quantité d'iode.

Silicium. — Le silicium s'unit facilement avec le glucium, et donne un composé dur et cassant, susceptible d'un beau poli. C'est ce corps que l'on obtient toutes les fois que l'on prépare le glucium dans des vases de porcelaine, la silice étant réduite par ce métal. Après plusieurs fusions dans de tels vases, le glucium peut renfermer jusqu'à 20 pour 100 de silicium.

Ces diverses réactions ont été obtenues de la manière suivante :

Le glucium était placé dans une nacelle contenue dans un tube de verre vert.

Le tube, plus ou moins chauffé suivant le besoin de l'expérience, était traversé soit par l'oxygène, le chlore ou

par une des vapeurs de soufre ou d'iode entraînées par un courant d'oxyde de carbone ou par un courant d'hydrogène.

Eau. — Le glucium ne décompose point l'eau à la température de l'ébullition. Il ne la décompose même pas au rouge blanc.

Action des acides. — L'acide chlorhydrique gazeux attaque le glucium à la température d'une faible lampe à alcool.

La réaction est accompagnée de chaleur comme dans le cas de l'action du chlore. Lorsqu'on opère sur du métal contenant du silicium, il se produit en même temps du chlorure de silicium.

L'acide chlorhydrique, même étendu, le dissout facilement, en dégagant de l'hydrogène. Si le métal contient du silicium, celui-ci reste inattaqué et présente alors la forme graphitoïde, indiquée, pour la première fois, par M. H. Sainte-Claire Deville.

L'acide sulfurique, étendu ou concentré, agit de la même manière que l'acide chlorhydrique.

L'acide nitrique, même concentré, est, à la température ordinaire, sans action sur le glucium, qui se dissout avec difficulté dans l'acide nitrique concentré et bouillant.

Inattaquable par l'ammoniaque, il se dissout avec facilité dans la dissolution potassique.

Le métal de M. Wöhler et celui que j'ai obtenu sont caractérisés par des réactions souvent bien différentes.

Quelques-unes des différences observées peuvent s'expliquer par l'état de division plus ou moins grand dans lequel se trouve le métal au moment de la réaction.

On conçoit aisément que dans le chlore le glucium brûle plus facilement s'il est très-divisé, que lorsqu'il est en globules; mais on ne comprend pas que le glucium divisé brûle énergiquement dans le soufre, lorsque les globules y restent entièrement inattaqués.

L'action si opposée de l'acide nitrique sur les deux substances me paraît tout aussi inexplicable.

Il ne me paraît donc pas improbable d'admettre que le glucium de M. Wöhler n'était point le métal pur. Si l'on admet, en effet, qu'il renfermait du potassium et du platine, on s'expliquera facilement toutes les propriétés observées par cet habile chimiste.

La différence dans les résultats ne peut être attribuée ici qu'à la différence des méthodes employées pour la préparation du métal.

La méthode de M. Wöhler est trop connue des chimistes pour qu'il soit nécessaire de la rappeler ici ; je décrirai donc seulement le procédé que j'ai mis en usage. C'est celui de M. H. Sainte-Claire Deville ; il permet de régulariser la décomposition du chlorure, et peut s'effectuer dans des vases non métalliques.

On introduit dans un large tube de verre deux nacelles, contenant l'une du chlorure de glucium, l'autre du sodium privé, par la compression entre deux feuilles de papier, de la plus grande partie de son huile de naphte.

Le tube de verre est placé sur une grille à analyse, il est traversé par un courant d'hydrogène, qui va du chlorure au sodium. L'introduction du métal dans le tube n'a lieu qu'après l'expulsion complète de l'air que celui-ci renfermait.

On chauffe d'abord la partie du tube où se trouve la nacelle de sodium. Ce métal fond et se dépouille des dernières traces d'huile de naphte qu'il renfermait. On chauffe alors le chlorure.

La vapeur du chlorure entraînée par l'hydrogène arrive sur le sodium fondu. On le voit alors se gonfler ; sa surface, d'abord lisse et brillante, se recouvre d'aspérités cristallines, formées sans doute par l'alliage des deux métaux. Cette partie de l'opération est accompagnée d'un déga-

gement de chaleur qui porte au rouge la matière de la nacelle.

Mais bientôt ces aspérités disparaissent sous l'influence d'un courant continu de chlorure, et leur destruction est accompagnée d'un tel dégagement de chaleur, que la nacelle est parfois brisée si elle est en porcelaine.

La matière devient alors extrêmement brillante, et du sel marin fondu est projeté contre les parois supérieures du tube, qui serait infailliblement brisé, si l'on n'avait eu préalablement le soin de le chauffer dans tout son contour.

On juge que l'opération est terminée quand le chlorure de glucium distille au delà de la nacelle.

Il est bien entendu qu'on peut mettre dans le tube plusieurs nacelles contenant du sodium : les phénomènes qui viennent d'être décrits se reproduiraient pour chacune d'elles.

Le tube refroidi, on retire les nacelles à sodium, et l'on trouve, à la place du métal, un plus grand volume (quatre ou cinq fois celui du métal) de matière noirâtre, composée de sel marin et de glucium en paillettes brillantes, et quelquefois même en globules.

Cette masse, détachée rapidement des nacelles, et fondue dans un petit creuset, donne des globules de glucium, que l'on sépare du sel par un simple lavage à l'eau ordinaire.

La réunion des particules métalliques s'effectue facilement, si l'on ajoute à la matière des nacelles du sel marin bien desséché, qui joue alors le rôle de fondant.

Les nacelles et les creusets qui m'ont servi à la préparation du glucium pur étaient façonnés avec un mélange d'alumine et de chaux préalablement calciné à une haute température.

De la glucine.

La glucine a l'aspect d'une poudre blanche, légère, sans odeur ni saveur.

Elle est infusible à la température élevée du chalumeau à éther et oxygène ; elle se volatilise alors à la manière de l'oxyde de zinc et de la magnésie (1).

La chaleur ne durcit pas la glucine comme l'alumine, elle la rend toutefois moins facilement soluble dans les acides.

L'acide sulfurique concentré et bouillant la dissout toujours assez rapidement ; mais l'action de l'acide nitrique est d'autant plus lente, que la glucine a été plus fortement calcinée.

La potasse fondue la dissout facilement ; elle peut même chasser l'acide carbonique du carbonate de potasse.

Ebelmen a obtenu la glucine cristallisée en prismes hexagonaux, en exposant à une chaleur forte et continue une dissolution de glucine dans l'acide borique fondu.

On peut obtenir des cristaux de glucine, nettement visibles au microscope, par une méthode plus facilement applicable que la précédente, et qui consiste à décomposer le sulfate de glucine en présence du sulfate de potasse.

Le sulfate de glucine ne se décompose qu'à une haute température en présence d'une quantité considérable de sulfate de potasse. On s'explique alors la cristallisation d'une substance formée au sein d'une masse liquide à une haute température.

Les cristaux ainsi obtenus sont séparés du sulfate de potasse par un simple lavage. Ils paraissent avoir la forme des cristaux d'Ebelmen.

La calcination du carbonate double de glucine et d'ammoniaque donne aussi de la glucine cristallisée.

On obtient un hydrate de glucine, en précipitant un sel de cette base par l'ammoniaque.

(1) L'expérience a été faite par M. Gaudin, avec son chalumeau à oxygène et éther.

La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas la précipitation.

L'hydrate de glucine récemment préparé ressemble, en tous points, à l'hydrate d'alumine : seulement il absorbe, en séchant à l'air, une quantité notable d'acide carbonique.

Séché à l'abri de l'acide carbonique, il se transforme en une poudre blanche, dont la composition serait, d'après M. Schoffgosth,



L'hydrate de glucine perd facilement son eau par la chaleur, et devient alors insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

L'hydrate s'y dissout, au contraire, avec facilité ; mais la dissolution est retardée par la présence de l'alumine, et n'est complète, dans ce cas, qu'après une digestion de plusieurs jours.

La potasse dissout l'hydrate de glucine, mais elle la laisse se précipiter par l'ébullition, lorsque la dissolution est convenablement étendue d'eau.

La glucine ainsi obtenue est une poudre dense très-facile à laver.

Si la dissolution est trop concentrée, une partie de la glucine peut rester en dissolution. Il en est de même si la dissolution est trop étendue (1).

Le carbonate de potasse ou de soude peut aussi dissoudre la glucine hydratée.

Il en est de même de l'acide sulfureux et du bisulfite d'ammoniaque.

La glucine, précipitée de quelques-unes de ses dissolutions par l'ammoniaque, est redissoute en totalité par une ébullition prolongée.

J'ai observé ce fait surtout pour l'oxalate et l'acétate de glucine.

(1) SCHOFFGOSTH, *Annales de Poggendorff*, tome IV, page 183.

Cette propriété, qui appartient aussi à l'alumine, me paraît due à la tendance que ces acides possèdent de former avec l'ammoniaque des bisels susceptibles de dissoudre les bases.

Préparation de la glucine.

On extrait généralement la glucine de l'émeraude de Limoges.

Voici le procédé indiqué par Berzelius :

« On pulvérise le béryl dans un mortier de porphyre, puis on lave la poudre par suspension, pour en retirer les parties les plus fines, que l'on fait fondre ensuite dans un creuset en platine avec 3 parties de carbonate potassique. La masse calcinée est dissoute dans l'acide hydrochlorique, on évapore doucement la dissolution jusqu'à siccité, et on dissout le résidu dans l'eau qui laisse la silice.

» La liqueur qui contient du chlorure aluminique et du chlorure glucique est précipitée par l'ammoniaque caustique. On lave bien le précipité, et, sans le sécher, on le fait digérer avec une dissolution de carbonate ammonique, qui dissout la glucine, sans attaquer l'alumine. Mais il faut employer pour cela une très-grande quantité de sel ammonique. On filtre la liqueur et on chasse le carbonate par l'ébullition. Il se précipite une poudre blanche qui est du carbonate glucique. Ce sel, bien lavé et séché, puis calciné au rouge, donne la glucine pure. »

L'attaque du béryl est, comme on le voit, très-difficile par ce procédé. Le boursoufflement du mélange de carbonate et d'émeraude au moment de la fusion, qui force à n'employer que de petites quantités de matières, est un obstacle à la préparation de quantités notables de glucine.

Il en est de même pour la potasse et le bisulfate de potasse qui ont été employés dans cette préparation.

L'emploi de la chaux caustique (1) m'a permis de lever cette difficulté, et j'ai pu attaquer facilement plusieurs kilogrammes d'émeraude.

La préparation que je vais décrire n'est, en réalité, qu'une application de la méthode analytique de M. H. Sainte-Claire Deville : la marche suivie est tout à fait la même que s'il s'était agi de faire l'analyse de l'émeraude.

L'émeraude pulvérisée (2) est mélangée avec la moitié de son poids de chaux vive en poudre. On fond le mélange, placé dans un creuset de terre, dans un fourneau à vent (3). La température à laquelle s'effectue cette fusion est bien inférieure à celle des essais de fer ; elle peut donc être facilement produite.

Le verre ainsi obtenu, réduit en poudre, est très-attaquable par les acides.

On humecte d'abord le verre pulvérisé avec de l'eau acidulée par l'acide nitrique, de manière à obtenir une bouillie assez épaisse, puis on ajoute de l'acide nitrique concentré, en ayant soin de remuer la masse, qui se transforme, à froid, mais mieux à chaud, en une gelée homogène.

On évapore le produit de l'attaque pour chasser l'excès d'acide, puis on chauffe de manière à décomposer les azotates d'alumine, de glucine et de fer ; il est convenable d'élever la température à la fin de l'opération pour qu'une faible portion de l'azotate de chaux soit décomposée.

(1) M. Berthier a eu le premier l'idée de substituer la chaux à la potasse. Il employait 3 parties de chaux pour 1 partie d'émeraude. J'ai modifié le procédé en diminuant considérablement la quantité de chaux : ce qui m'a permis d'obtenir un mélange plus fusible et donnant, par conséquent, un verre homogène facile à obtenir.

(2) La porphyrisation et les lavages par décantation sont tout à fait inutiles.

(3) Je fondais à chaque opération 500 grammes d'émeraude et 250 grammes de chaux caustique.

Cette décomposition des nitrates peut s'effectuer dans une capsule de porcelaine à fond plat, chauffée au bain de sable, ou mieux dans des capsules de fer émaillées que l'on peut manier plus facilement.

Le résultat de cette calcination est composé de silice insoluble, d'alumine, de glucine et de sesquioxyde de fer insolubles dans l'eau, et enfin d'azotate de chaux et d'un peu de chaux.

On le fait bouillir avec de l'eau renfermant du sel ammoniac. L'azotate de chaux est enlevé rapidement par l'eau, et la chaux décomposant le sel ammoniac se dissout à la longue en dégageant de l'ammoniaque.

Ce dégagement cesse quand toute la chaux est dissoute ; comme il est le plus sûr garant de la non-dissolution de l'alumine et de la glucine, la calcination des nitrates devrait être reprise si le dégagement d'ammoniaque, dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, n'avait pas eu lieu.

La chaux dissoute, on décante la liqueur, et on lave (par décantation) le précipité de silice et des terres jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chaux.

On s'en assure au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

La séparation de la silice et des terres est très-facile : il suffit de reprendre le précipité par l'acide nitrique bouillant pour dissoudre l'alumine, la glucine et le fer, la silice restant complètement insoluble.

Le temps de la durée de la dissolution est d'autant plus long que la calcination a été plus forte ; mais il n'excède jamais quelques heures.

La dissolution des nitrates d'alumine, de glucine et de fer est versée dans une dissolution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque du commerce. La précipitation des terres a lieu sans dégagement d'acide carbonique, et la glucine se redissout à la longue dans le carbonate d'ammoniaque.

L'addition de l'ammoniaque a pour but d'empêcher la destruction d'une partie du carbonate d'ammoniaque lors du mélange des dissolutions; d'ailleurs l'ammoniaque n'empêche nullement la dissolution de la glucine dans le carbonate d'ammoniaque.

Cette dissolution ne doit être considérée comme complète qu'après plusieurs jours (sept ou huit) de digestion.

Comme le carbonate d'ammoniaque peut dissoudre un peu de fer, il convient d'ajouter à la dissolution ammoniacale quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque qui le précipite totalement.

La liqueur filtrée est distillée dans une cornue de verre munie d'un récipient constamment refroidi; le carbonate d'ammoniaque se condense dans ce récipient, tandis que la glucine, précipitée à l'état de carbonate par l'ébullition de la liqueur, reste dans la cornue avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque.

Le carbonate de glucine que l'on obtient ainsi est une poudre blanche assez dense, très-facile à filtrer et à laver; on le recueille sur un filtre.

Le carbonate d'ammoniaque distillé sert aux opérations suivantes.

Le carbonate de glucine permet d'obtenir les autres composés du glucium; une simple calcination le transforme en glucine.

M. Berthier a indiqué une méthode de séparation de l'alumine et de la glucine, qui consiste à délayer les terres bien lavées dans de l'eau, où l'on fait passer un courant d'acide sulfureux. Leur dissolution dans cet acide est complète. On fait alors bouillir la liqueur tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Il se précipite un sous-sulfite d'alumine dense, facile à laver, tandis que la glucine reste en dissolution.

Cette méthode, facile en apparence à exécuter, ne m'a pas donné de bons résultats: dans certains essais, la glu-

cine a été presque totalement précipitée avec l'alumine.

La méthode de Gmelin, d'un emploi si délicat dans l'analyse, ne peut pas être utilisée pour la préparation de la glucine.

Je donnerai plus loin un procédé de séparation qui permet d'obtenir la glucine plus rapidement que par le carbonate, mais toutefois dans un état de pureté moins grand, et que j'ai employé avec avantage pour la préparation des sels de glucine.

Quelle que soit d'ailleurs la méthode de séparation de l'alumine et de la glucine employée, la préparation de la glucine n'en reste pas moins une opération longue et pénible.

La série des opérations à effectuer pour obtenir la dissociation des éléments de l'émeraude constitue surtout la principale difficulté.

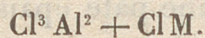
Du chlorure de glucium.

On obtient ce corps en cristaux blancs qui sont déliquescents et fument à l'air; ils sont solubles dans l'eau, sans résidu.

Le chlorure de glucium fond sous l'influence de la chaleur, et se volatilise à une température voisine du rouge sombre.

Il est notablement moins volatil que le chlorure d'aluminium.

Depuis les recherches récentes de M. H. Sainte-Claire Deville, on sait que le chlorure d'aluminium peut se combiner avec quelques protochlorures pour former une série de composés, fusibles à une basse température, volatils au rouge sans altération, et dont la composition se représente par la formule



Ce sont des spinelles chlorés.

Ces composés s'obtiennent avec facilité ; il suffit, en effet, de mélanger du chlorure d'aluminium avec la moitié de son poids de sel marin pour obtenir le composé de sodium de cette série.

Une simple distillation le donne pur.

J'ai essayé de produire de semblables corps avec le chlorure de glucium.

Je l'ai mélangé avec du sel marin dans la proportion nécessaire pour former le composé correspondant à la formule

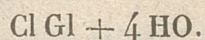


mais ces deux corps se sont nettement séparés sous l'influence de la chaleur.

On ne réussit pas davantage lorsqu'on veut produire le composé $\text{Cl}^3 \text{Al}^2 + \text{Cl Gl}$, en opérant comme pour le précédent.

Le chlorure du glucium est très-soluble dans l'eau. Pour l'obtenir cristallisé par voie humide, on est obligé d'évaporer le liquide sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique. La présence d'un excès d'acide chlorhydrique favorise la cristallisation.

Le chlorure de glucium ainsi obtenu est hydraté, et sa formule, d'après M. Awdejew, est



Le chlorure hydraté de glucium se décompose sous l'influence de la chaleur en acide chlorhydrique et en glucine.

On prépare le chlorure de glucium comme le chlorure d'aluminium.

La glucine est mélangée avec la moitié de son poids de charbon en poudre fine; on y ajoute ensuite de l'huile, de manière à former une pâte épaisse, que l'on calcine à l'abri du contact de l'air dans un creuset de terre.

La matière ainsi obtenue est introduite en morceaux ou

en poudre dans un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère.

○ Ce tube communique par l'une de ses extrémités avec un appareil pouvant donner du chlore sec ; son autre extrémité est munie d'une allonge effilée qui sert surtout à empêcher l'entrée de l'air dans l'appareil.

Le tube chauffé graduellement est porté au rouge ; l'eau hygrométrique absorbée par le mélange est chassée dans l'allonge.

On fait alors dégager le chlore qui, traversant le mélange, produit de l'oxyde de carbone et du chlorure de glucium.

Celui-ci se condense en masse compacte dans la partie du tube voisine du fourneau. La quantité de matière entraînée par l'oxyde de carbone et qui va se condenser dans l'allonge est insignifiante.

On peut enflammer l'oxyde de carbone à l'extrémité de l'allonge ; c'est le moyen le plus sûr de s'en débarrasser.

On peut remplacer le chlore dans cette réaction par l'acide chlorhydrique gazeux.

Les produits de la réaction sont du chlorure de glucium, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ; on peut même, de cette manière, obtenir le chlorure exempt de fer, lors même que la glucine en contiendrait à l'état d'oxyde. Mais l'emploi du chlore est beaucoup plus commode, de sorte que cette réaction n'a qu'un intérêt théorique.

Il n'est point absolument nécessaire de dessécher le chlore, puisque, à la température de l'opération, l'eau serait décomposée par le charbon et par le chlore en oxyde de carbone et acide hydrochlorique réagissant comme le chlore sec ; mais il vaut mieux néanmoins opérer avec du chlore sec, pour ne pas trop priver le mélange du charbon qu'il renferme.

On peut obtenir le chlorure de glucium en faisant passer

du chlore sur un mélange d'émeraude finement pulvérisée et de charbon.

Ce mélange doit être préparé comme celui de glucine et de charbon.

On opère alors dans une cornue de grès tubulée, dont le col traverse le fond d'un creuset en terre où viendra se condenser le chlorure.

Ce creuset est fermé par un entonnoir, dont la douille débouche dans une allonge qui conduit les gaz dans une cheminée.

Les produits de la réaction sont de l'oxyde de carbone, des chlorures de silicium, d'aluminium et de glucium. Le dernier se condense seul dans le creuset, dont la température s'élève considérablement pendant le cours de l'opération. On en retrouve en outre contre les parois de l'entonnoir et dans l'allonge; mais alors il est mélangé avec tout le chlorure d'aluminium et un peu de chlorure de silicium.

Le chlorure de glucium ainsi obtenu, distillé une seule fois, est parfaitement pur.

On peut extraire la glucine du mélange des deux chlorures en les dissolvant dans l'eau et évaporant à siccité, afin de rendre insoluble la silice du chlorure de silicium qui les imprègne, et de décomposer les chlorures.

On dissout les oxydes dans l'acide nitrique, et l'on traite la solution des nitrates comme il a été dit plus haut.

Cette préparation permet d'obtenir bien plus rapidement le métal; elle constitue en outre le moyen le plus facile de dissocier les éléments de l'émeraude.

Iodure de glucium.

L'iodure présente tous les caractères essentiels du chlorure, seulement il est un peu moins volatil.

Ce corps est facilement décomposé par l'oxygène, qui en dégage l'iode et le transforme en glucine.

Cette réaction se produit à la température d'une lampe à alcool.

L'affinité de l'iode pour le glucium n'est donc pas bien considérable.

Fluorure de glucium.

Le glucium peut se combiner avec le fluor; on connaît une combinaison analysée par M. Awdejew, et dont la formule est



Ce composé se produit en versant une dissolution de fluorure de potassium dans un sel de glucine. Ce corps, très-peu soluble à froid, se dépose sous forme d'écaillés brillantes.

Sulfate de glucine.

Ce sel est blanc, sa saveur est acide et légèrement sucrée. Il cristallise en gros octaèdres qui dérivent du prisme droit à base carrée.

Inaltérable à l'air à la température ordinaire, il s'effleurit dans un air sec et chaud.

La chaleur le fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis elle le décompose au rouge sombre en acide sulfureux, en oxygène et en glucine.

L'eau en dissout, à la température de 14 degrés, environ son propre poids. Une dissolution saturée de sulfate de glucyne, à cette température, contenait 6^{gr},714 d'eau et 6^{gr},338 de sulfate cristallisé.

Sa solubilité augmente avec la température, et l'eau bouillante peut en dissoudre une quantité illimitée.

L'acide sulfurique rend le sel moins soluble à froid; il en est de même de l'alcool, qui le dissout néanmoins en proportion notable quand il n'est pas absolu.

Le sulfate de glucine cède, dans beaucoup de cas, une partie de son acide avec une grande facilité.

On peut en effet obtenir des sels basiques de glucine en dissolvant des quantités considérables de glucine ou de carbonate de glucine dans le sulfate ordinaire. Ces sels sont solubles du moins en dissolution concentrée.

Berzelius a montré que l'on pouvait obtenir ainsi un sulfate tribasique de glucine en dissolvant du carbonate de glucine dans une dissolution concentrée du sulfate. On arrête l'opération quand il ne se dégage plus de gaz carbonique.

La liqueur filtrée et évaporée donne pour résidu une masse gommeuse.

Ce sulfate étendu d'une grande quantité d'eau laisse précipiter de la glucine et se transforme en sulfate bibasique aussi incristallisable.

D'après Berzelius, le précipité formé dans cette circonstance serait un sulfate sexbasique; mais j'ai observé que le précipité suffisamment lavé ne contenait pas sensiblement d'acide sulfurique.

Le sulfate de glucine peut aussi décomposer le carbonate de baryte. A froid, la moitié seulement de l'acide se précipite si la dissolution est étendue, et il se forme du sulfate bibasique de glucine; mais, à chaud, la précipitation est complète.

L'action du sulfate de glucine sur le zinc offre quelque intérêt. Le sulfate de glucine dissout le zinc en dégageant de l'hydrogène qui brûle avec une flamme bleuâtre remarquable. Si la dissolution est étendue, il se produit un sulfate bibasique de glucine et de sulfate de zinc. Mais si la dissolution est concentrée, il peut se former par une longue ébullition un sulfate plus basique de glucine, décomposable par l'addition de l'eau.

Le sulfate d'alumine, dans les mêmes circonstances, dégage de l'hydrogène, et se transforme en sulfate de zinc et en sous-sulfate d'alumine insoluble. Ce sous-sulfate est très-dense et facile à laver.

J'ai déduit de ces deux réactions le procédé de séparation de l'alumine et de la glucine dont j'ai parlé précédemment.

Le mélange des deux terres est dissous dans l'acide sulfurique. On ajoute à la liqueur étendue de l'ammoniaque par petites portions : il se produit un précipité qui se redissout à l'aide de la chaleur ; on cesse quand le précipité devient persistant.

On fait alors bouillir, en présence du zinc, en ayant soin d'ajouter de l'eau à mesure qu'elle s'évapore. L'alumine se précipite à l'état de sous-sulfate, et la glucine reste en dissolution avec le sulfate de zinc formé.

On filtre de temps en temps une portion de la liqueur, que l'on fait bouillir séparément avec du zinc.

L'opération est terminée quand il n'y a plus de précipitation.

Au bout de quelques heures d'ébullition, la presque totalité de l'alumine est séparée ; mais les dernières portions se précipitent plus difficilement.

On peut alors laisser la liqueur essayée par le zinc en contact avec ce métal pendant vingt-quatre heures, la précipitation est complète au bout de ce temps.

La dissolution de glucine et de zinc est formée de sulfate bibasique de glucine et de sulfate de zinc. En y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique, on précipite le zinc. On s'assure d'ailleurs de son élimination complète en ajoutant de l'acétate de soude à la liqueur.

La glucine précipitée par l'ammoniaque est lavée, puis redissoute dans l'acide sulfurique : on obtient du sulfate de glucine qu'une nouvelle cristallisation a toujours donnée parfaitement pur. Cette méthode, qui réussit si bien pour la préparation du sulfate de glucine, ne peut être employée comme moyen analytique.

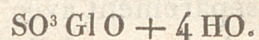
Le zinc chimiquement pur ne réagit en effet qu'avec une difficulté extrême sur les dissolutions des sulfates ; plusieurs

jours d'ébullition en présence de ce métal n'ont pas suffi pour précipiter complètement l'alumine d'une dissolution d'alun parfaitement pur (1).

On obtient le sulfate de glucine en dissolvant le carbonate de glucine dans de l'acide sulfurique étendu.

La liqueur évaporée laisse déposer le sel par le refroidissement. Il est essentiel de conserver à la liqueur une acidité marquée, le sel cristallise plus facilement, et, de plus, si l'on dissolvait du carbonate de glucine jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique, on obtiendrait, comme il a été dit plus haut, un sulfate basique incristallisable.

La composition de ce sel a été déterminée par M. Awdejew, qui lui a trouvé la formule



J'ai vérifié l'exactitude de cette formule par la méthode suivante, qui peut être employée pour l'analyse de plusieurs sulfates.

On pulvérise une certaine quantité du sel. Une partie, calcinée dans un creuset de platine, donne pour résidu la glucine qu'il renfermait. Une autre partie est dissoute et évaporée en présence d'un poids déterminé de chaux. Le mélange évaporé et calciné donne immédiatement, par soustraction, le poids de l'eau contenue dans le sulfate.

(1) Il y a déjà plus de deux ans que j'avais essayé l'action du zinc sur quelques dissolutions métalliques.

En opérant sur l'alun de chrome, j'avais obtenu le sulfate de protoxyde de chrome, qui m'avait permis de préparer l'acétate de protoxyde de chrome avec facilité.

Ce résultat, que j'avais fait connaître à plusieurs personnes, a été indiqué par M. Deville dans les leçons qu'il a faites à la Sorbonne en 1852; l'expérience fut même répétée dans son Cours.

Désirant compléter mes recherches, je ne leur donnai point d'autre publicité.

M. Lœwel, qui les ignorait certainement, a observé les mêmes faits, et le détail de ses expériences se trouve consigné dans un Mémoire intéressant inséré dans les *Annales de Physique* de l'année 1853.

On déduit la quantité d'acide sulfurique de l'augmentation du poids de la chaux, dont on retranche la quantité de glucine contenue dans le sel.

Pour obtenir la chaux caustique, on calcine à la lampe du carbonate de chaux pur. Le poids de cette chaux connu, on l'éteint avec précaution dans le creuset qui la renferme, puis on y ajoute la dissolution du sulfate de glucine. Si la chaux est en excès suffisant, l'évaporation et la calcination feront partir l'eau seule, et l'acide sulfurique sera complètement retenu.

La substitution de la chaux à l'oxyde de plomb, ordinairement employée pour ces analyses, présente des avantages. L'oxyde de plomb peut s'oxyder ou se déoxyder avec facilité pendant la calcination, ce qui laisse toujours un doute sur le poids trouvé; de plus, l'opération avec la chaux peut se faire dans des vases de platine sans aucun danger.

Sulfate double de glucine et de potasse.

Ce sel a été découvert par M. Awdejew. Il l'obtient en croûtes cristallines en faisant évaporer une dissolution contenant 15 parties de sulfate de glucine pour 14 parties de sulfate de potasse.

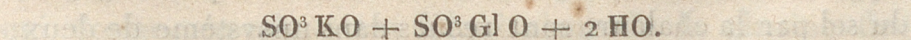
On arrête la concentration quand la liqueur devient trouble. Au bout de quelques jours, elle laisse déposer le sel, qu'on purifie par cristallisation.

Je l'ai obtenu en poudre cristalline en ajoutant à la dissolution concentrée des deux sulfates de l'acide sulfurique, qui a immédiatement précipité le sel.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; beaucoup plus soluble, quoique lentement, dans l'eau chaude.

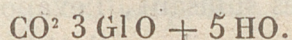
La chaleur lui fait perdre d'abord son eau de cristallisation, puis le décompose en totalité en glucine et en sulfate de potasse, si elle est suffisamment forte et prolongée.

La composition de ce sel est représentée par la formule



Carbonate de glucine.

La glucine est soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, il se dégage d'abord du carbonate d'ammoniaque, puis la liqueur se trouble, et il se dépose un carbonate de glucine pulvérulent dont la composition est représentée par la formule



Mais si l'on arrête l'ébullition au moment où le trouble apparaît et qu'on filtre la liqueur, on obtient une dissolution d'un carbonate double de glucine et d'ammoniaque, sans excès de carbonate d'ammoniaque.

Cette dissolution, additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'elle se trouble, laisse déposer à la longue des cristaux limpides du carbonate double en question.

Carbonate double de glucine et d'ammoniaque.

Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau froide; il se décompose avec facilité dans l'eau chaude en dégageant du carbonate d'ammoniaque. Il donne pour résidu le carbonate ordinaire.

Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool étendu; à peu près insoluble dans l'alcool absolu.

La chaleur le décompose avec facilité, et l'on obtient pour résidu de la glucine en poudre cristalline.

Quoique ce sel ne répande pas sensiblement d'odeur ammoniacale, il se décompose cependant à la longue en perdant son éclat.

Aussi faut-il l'analyser lorsqu'il vient d'être préparé.

L'analyse de ce sel a été faite dans l'appareil employé par M. H. Sainte-Claire Deville pour ses analyses des carbonates doubles ammoniacaux. Sans décrire cet appareil, je rappellerai seulement que l'eau et l'ammoniaque, dégagées du sel par la chaleur, sont reçues dans un système de deux

tubes contenant, l'un de l'acide sulfurique étendu, et l'autre de la ponce imbibée d'acide sulfurique; que l'acide carbonique est absorbé dans un tube contenant de la potasse; et qu'enfin la glucine, restant dans la nacelle où s'opère la décomposition du sel, est pesée après l'opération.

1°. On a pesé 729 milligrammes de carbonate double qui ont donné :

Glucine.....	141
Eau et ammoniaque.....	230
Acide carbonique.....	348
Perte.....	10

Le dosage de la liqueur acide a donné :

Ammoniaque... 206	Eau par différence... 24
-------------------	--------------------------

2°. On a pesé 530 milligrammes de matière qui ont donné :

Glucine.....	101
Eau et ammoniaque.....	163
Acide carbonique.....	258
Perte.....	8

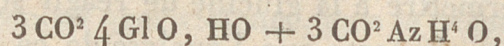
Le dosage de la liqueur acide a donné :

Ammoniaque... 153	Eau par différence... 10
-------------------	--------------------------

Ces analyses donnent en centièmes :

	I.	II.
GlO.....	19,3	19,0
CO ²	47,7	48,7
Az H ⁴ O.....	28,2	28,8
HO.....	3,3	1,8

Elles paraissent correspondre à la formule



qui donne, en admettant l'équivalent de la glucine de

M. Awdejew :

	Calculé.
Gl O.....	18,8
CO ²	49,0
Az H ⁴ O.....	28,7
HO.....	3,5

La perte assez notable que l'on a observée dans ces analyses provient de l'alcool contenu dans les cristaux; la décomposition du sel a toujours été accompagnée de production de vapeurs blanches qui traversaient l'acide sulfurique sans être absorbées.

Il ne serait pas impossible qu'une petite quantité d'eau eût même été décomposée par les éléments de l'alcool sous l'influence de la chaleur.

En tous cas, les rapports des nombres d'équivalents admis dans la formule s'accordent d'une manière très-satisfaisante avec les analyses.

Carbonate double de glucine et de potasse.

Lorsqu'on fait digérer pendant quelque temps la glucine en excès dans une dissolution de carbonate de potasse, on obtient une liqueur qui, additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, laisse déposer à la longue de petits cristaux de carbonate double de glucine et de potasse.

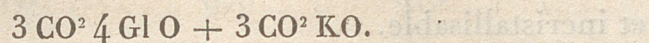
Ce sel, très-soluble dans l'eau froide, se décompose à l'ébullition en laissant déposer le carbonate ordinaire de glucine. Il absorbe facilement l'humidité de l'air; aussi est-il très-difficile à dessécher.

La chaleur le décompose en carbonate de potasse, glucine, acide carbonique et eau.

La température de décomposition est d'ailleurs insuffisante pour permettre à la glucine de réagir sur le carbonate de potasse, de sorte que l'analyse de ce composé est fort simple.

L'appareil de M. Deville a encore été employé dans cette circonstance.

L'analyse a conduit aux mêmes rapports entre la potasse, l'acide carbonique et la glucine que pour le carbonate ammoniacal de glucine; la formule de ce composé est donc la suivante, en ne tenant pas compte de l'eau :



Il est difficile d'obtenir ce sel à l'état de pureté. On n'en obtient d'ailleurs que de petites quantités, sans forme cristalline bien définie.

Aussi je ne donne la formule précédente que parce qu'elle est la même que celle du carbonate ammoniacal, et qu'elle s'adapte d'ailleurs assez bien aux nombres trouvés dans l'analyse.

Les rapports des quantités d'acide carbonique, de carbonate de potasse et de glucine trouvées, sont exprimés par les nombres

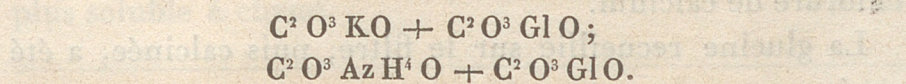
	89	87	128
ou sensiblement	3	3	4

Des oxalates de glucine.

L'acide oxalique dissout facilement le carbonate de glucine, mais sans jamais donner de composés cristallisés.

Mais l'oxalate de glucine produit, en se combinant avec les oxalates de potasse et d'ammoniaque, des composés bien cristallisés et de composition très-simple.

Les formules de ces composés sont :



Oxalate de glucine et de potasse.

Ce sel est blanc, peu soluble à froid. La chaleur le fait d'abord décrépiter avec violence, puis le décompose au contact de l'air en carbonate de potasse et en glucine. Il ne se produit point d'eau.

Ce sel s'obtient en dissolvant le carbonate de glucine dans le bioxalate de potasse. La réaction s'opère à froid, elle est terminée quand il ne se dégage plus d'acide carbonique.

Si l'on opérait à chaud, on pourrait dissoudre une grande quantité de glucine, mais alors le sel formé serait basique et incristallisable.

L'analyse de ce sel a été faite d'abord en le calcinant dans un double creuset de platine.

La glucine séparée du carbonate de potasse par l'eau a été pesée.

Le carbonate de potasse dissous dans l'acide chlorhydrique ne contenait pas de glucine, puisque l'ammoniaque n'y a déterminé aucun trouble.

La liqueur évaporée a donné un résidu de chlorure de potassium, dont le poids a permis de calculer la potasse contenue dans le sel.

Voici les résultats de cette analyse :

On a pris 1080 d'oxalate double, d'où l'on a tiré 105 milligrammes de glucine et 601 milligrammes de chlorure de potassium.

	Trouvé.	Calculé.
GlO.	9,8	9,5
KO.	35,7	35,7

Dans une autre analyse, on a traité l'oxalate double par l'ammoniaque. La liqueur filtrée, ayant été portée à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque, a été précipitée par le chlorure de calcium.

La glucine recueillie sur le filtre, puis calcinée, a été pesée.

L'oxalate de chaux filtré a été aussi calciné; on a déduit la quantité d'acide oxalique précipitée du poids de chaux trouvé.

1449 milligrammes de matière ont été précipités par l'ammoniaque, ils ont donné 143 milligrammes de glucine.

La liqueur filtrée et bouillie, précipitée par le chlorure de chaux, a donné un précipité, qui, calciné, pesait 603 milligrammes; d'où $C^2O^3 = 790$.

On en déduit :

	Trouvé.	Calculé.
C^2O^3	54,5	54,6
GlO.	9,8	9,5

On doit avoir soin de filtrer le précipité de glucine lorsque la liqueur est encore ammoniacale; si l'on voulait chasser l'excès de ce réactif en présence de la glucine, il finirait par la redissoudre tout entière comme je l'ai indiqué déjà.

Mais on peut toujours faire bouillir la liqueur filtrée, et en chasser complètement l'ammoniaque. On risque bien, à la vérité, de produire une petite quantité de bioxalate d'ammoniaque, mais la précipitation de l'oxalate de chaux n'en est pas moins complète dans une liqueur étendue.

Oxalate double de glucine et d'ammoniaque.

L'oxalate double de glucine et d'ammoniaque donne des cristaux incolores qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit (1).

On l'obtient quelquefois en cristaux tabulaires, dont les faces arrondies ne permettent aucune mesure précise. On le prépare au moyen du bioxalate d'ammoniaque et du carbonate de glucium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, il est beaucoup plus soluble à chaud.

(1) Ebelmen avait produit des oxalates doubles de glucine, de potasse ou d'ammoniaque. Leur composition était inconnue à M. de Senarmont, qui m'a appris ce fait quand je lui montrai mes sels.

Il paraît que les sels d'Ebelmen offraient des particularités de forme que je n'ai pas observées jusqu'ici.

Comme je compte revenir sur ce sujet en continuant l'examen des sels de glucine, je n'insisterai pas pour le moment sur leur forme cristalline.

La chaleur le fait décréper avec violence, puis le décompose. Pour déterminer la composition de ce sel, j'en ai fait bouillir, dans un matras, un poids connu avec de l'acide nitrique concentré qui, détruisant l'acide oxalique, a transformé la matière en azotates de glucine et d'ammoniaque. La réaction est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide carbonique et de vapeurs nitreuses.

La dissolution des azotates évaporée, puis calcinée dans un creuset de platine, a donné pour résidu la glucine.

I. 1240 milligrammes de matière ont donné 143 de glucine, soit 11,5 pour 100.

II. 1191 milligrammes de matière ont donné 133 de glucine, soit 11,2 pour 100.

III. 1028 milligrammes de matière ont donné 120 de glucine, soit 11,6 pour 100.

La moyenne de ces expériences est 11,4 pour 100.

La calcination du sel dans un creuset est accompagnée de projection de matière, qui rend trop incertain le résultat de l'expérience. Je n'ai donc pu y avoir recours.

L'analyse organique d'une certaine quantité de matière m'a permis de connaître la quantité d'acide carbonique et d'eau qu'elle était capable de donner en brûlant.

I. 600 milligrammes de matière ont donné 200 milligrammes d'eau et 477 milligrammes d'acide carbonique.

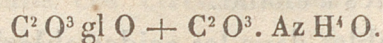
II. 603 milligrammes de matière ont donné 202 milligrammes d'eau et 478 milligrammes d'acide carbonique.

III. 600 milligrammes de matière ont donné 195 milligrammes d'eau et 477 milligrammes d'acide carbonique.

Ces analyses donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
HO. . . .	33,5	33,5	32,5	33,00
CO ²	79,5	79,3	79,5	79,45

Ces analyses s'accordent parfaitement avec la formule



Cette formule donne

HO	32,5
CO ²	79,5
GlO	11,4

si l'on admet l'équivalent de M. Awdejew. On peut aussi se servir des nombres ci-dessus pour déterminer cet équivalent. Les quantités d'acide carbonique trouvées dans les trois expériences sont en effet très-sensiblement les mêmes; il en est de même des quantités de glucine.

L'équivalent de l'acide carbonique ayant été fixé avec une grande précision par les expériences de MM. Dumas et Stass au nombre 22, on en déduit facilement la proportion :

$$79,45 : 88 :: 11,4 : x,$$

88 représente 4 équivalents d'acide carbonique; x équivalent de la glucine 12,61 (1).

L'équivalent du glucium serait 4,61, ou sensiblement le tiers de celui de l'aluminium, qui est représenté par le nombre 14.

Conclusions.

De ces recherches, il résulte que :

1°. Le glucium doit être rangé à côté de l'aluminium.

Ces corps intermédiaires entre les métaux précieux et les métaux ordinaires, tels que le fer, jouissent des propriétés suivantes :

Inaltérables à l'air à froid ou à chaud; ne décomposant pas l'eau au rouge blanc. Inattaquables par le soufre, l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins.

(1) Nombre à peine différent de celui de M. Awdejew, 12,64, ou 158,048.



Inattaquables à froid par l'acide azotique concentré, difficilement attaquables à chaud.

Facilement solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

2°. La glucine ne peut être rapprochée de l'alumine.

J'ai dit que les raisons qui avaient conduit Berzelius à admettre son hypothèse, étaient tirées de la ressemblance de la glucine et de l'alumine à l'état d'hydrates, de la volatilité des chlorures, et enfin du remplacement mutuel des deux oxydes dans les minéraux.

Ce dernier point a été parfaitement élucidé par M. Awdejew. Ses analyses et celle de M. Damour, qui établissent rigoureusement la composition de diverses provenances du cymophane, conduisent à une formule invariable.

Les analyses de l'émeraude conduisent également à nier un pareil remplacement.

J'examinerai donc principalement les deux autres points.

L'alumine et la glucine se précipitent, à la vérité, dans les mêmes circonstances, avec le même aspect, mais la ressemblance ne va pas plus loin.

La glucine séchée à l'air en absorbe l'acide carbonique, avec lequel elle forme un carbonate.

L'existence d'un carbonate double, aussi bien cristallisé et défini que le carbonate ammoniacal de glucine, constitue une différence profonde entre cette terre et l'alumine.

La glucine cristallisée a la même forme que l'alumine; c'est là un fait isolé, qui n'aurait d'importance que si les propriétés chimiques des deux oxydes étaient analogues.

Ces deux oxydes diffèrent, au contraire, soit dans leur manière de se comporter au feu, soit vis-à-vis des bases.

La glucine, comme je l'ai dit, se volatilise sans se fondre à la manière de la magnésie, tandis que l'alumine placée dans les mêmes circonstances entre en fusion.

Elle ne peut être fondue avec la chaux comme l'alumine: il faut pour obtenir sa fusion ajouter un corps

jouant le rôle d'acide, comme la silice ou l'alumine.

La glucine, dans ces circonstances, se rapproche encore de la magnésie.

Le chlorure de glucium peut aussi présenter au premier abord une grande ressemblance avec le chlorure d'aluminium ; mais l'étude des propriétés de ce corps détruit bientôt ce rapprochement.

Le chlorure de glucium est moins volatil que le chlorure d'aluminium. La séparation de ces deux corps dans l'opération de l'attaque de l'émeraude par le chlore en est la preuve.

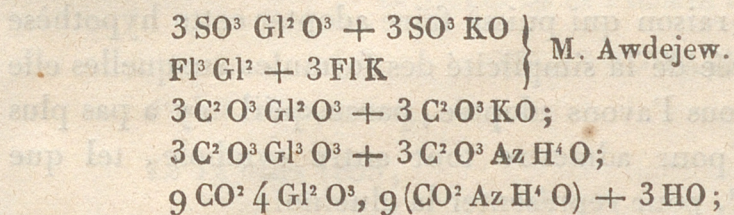
On peut affirmer que le chlorure de glucium se rapproche plus, sous le rapport de la volatilité, du protochlorure de fer que du chlorure d'aluminium.

Sa volatilité est sensiblement la même que celle du protochlorure de zinc.

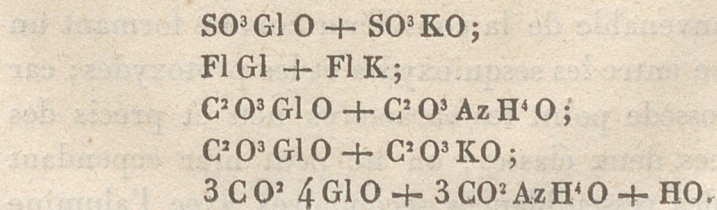
Le chlorure d'aluminium forme, comme on le sait, avec les chlorures alcalins des spinelles chlorés ; le chlorure de glucium ne produit rien de semblable.

Cette différence n'est certainement pas sans importance. A ces diverses raisons on peut en ajouter une autre, tirée de l'examen des sels de glucine.

Dans l'hypothèse de Berzelius, les formules des sels connus seraient :



tandis que dans l'hypothèse de M. Awdejew les formules deviennent :



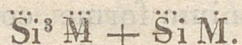
La simplicité de ces derniers mérite bien d'être prise en sérieuse considération, et rendent la formule R^2O^3 vraiment inadmissible.

Mais si l'on admet pour la glucine le symbole (RO), il faudrait se garder de croire qu'on y soit conduit par des analogies réelles existant entre la glucine et les oxydes de cette forme.

Dans aucun cas, la glucine n'est isomorphe avec la magnésie ou la chaux.

Le cymophane peut être représenté par la formule générale des spinelles Al^2O^3GlO ; mais la dissemblance des formes cristallines ne permet pas de le ranger dans cette classe de corps.

L'émeraude diffère complètement par sa cristallisation des silicates de même composition, dont la formule générale est :



On ne trouve pas plus d'analogie lorsque l'on compare : 1^o le sulfate double de glucine et de potasse avec les sulfates doubles de chaux ou de magnésie et de potasse ; 2^o les oxalates de glucine avec les oxalates de magnésie ; 3^o le carbonate double de glucine avec les carbonates doubles des protoxydes de magnésie, de zinc, etc.

La seule raison qui puisse faire adopter cette hypothèse est donc tirée de la simplicité des formules auxquelles elle conduit ; nous l'avons adoptée, parce qu'il n'y a pas plus de raison pour admettre tout autre symbole, tel que R^2O , R^2O^2 , pour représenter la glucine.

Mais la glucine devra être considérée comme sans analogue pour l'instant dans la classe des protoxydes ; il serait peut-être convenable de la considérer comme formant un intermédiaire entre les sesquioxides et les protoxydes ; car si elle ne possède point les caractères nets et précis des oxydes de ces deux classes, on ne peut nier cependant qu'elle ait des ressemblances secondaires avec l'alumine

et le sesquioxyde de chrome d'une part, et les protoxydes de l'autre.

Cette hypothèse n'a rien d'insolite, et dans l'état actuel de la science on pourrait citer d'autres faits conduisant aux mêmes conséquences.

Ainsi, si l'on considère le rôle que joue la chaux dans les minéraux ou dans ses composés artificiels, on sera conduit à admettre, pour cet oxyde, tantôt la formule RO des oxydes magnésiens, tantôt la formule des oxydes alcalins, qui serait, d'après M. Regnault, représentée par le symbole R^2O .

Je n'attache point d'ailleurs à cette idée plus d'importance qu'elle n'en mérite pour l'instant.

Pour arriver à une conclusion sérieuse, il faudrait connaître sans doute des corps présentant avec la glucine et les oxydes connus des analogies plus tranchées que celles qu'on observe entre cette base et ces oxydes.

L'étude des métaux rares apportera certainement de nouveaux éléments à une question que je ne puis qu'effleurer en ce moment.

Vu et approuvé,

Le 12 mars 1855,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 12 mars 1855,

PAR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.



THÈSE
DE PHYSIQUE.

PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ

POUR TENIR LIEU DE LA SECONDE THÈSE.

- I. Action du magnétisme sur les différents corps.
II. Etude des propriétés optiques développées dans les corps transparents par le magnétisme et par les actions mécaniques.

Vu et approuvé,

Le 12 mars 1855,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 12 mars 1855,

PAR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.



PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.