BnF Gallica

Série du cyanogène / par H. Moissan,...

Source gallica.bnf.fr / Université Paris Sud

BnF Gallica

Moissan, Henri (1852-1907). Auteur du texte. Série du cyanogène / par H. Moissan,.... 1882.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
- La réutilisation non commerciale de ces contenus ou dans le cadre d'une publication académique ou scientifique est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source des contenus telle que précisée ci-après : « Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France » ou « Source gallica.bnf.fr / BnF ».
- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service ou toute autre réutilisation des contenus générant directement des revenus : publication vendue (à l'exception des ouvrages académiques ou scientifiques), une exposition, une production audiovisuelle, un service ou un produit payant, un support à vocation promotionnelle etc.

CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter
utilisation.commerciale@bnf.fr.

MOISSAN, HENRI

Série du cyanogène

Paris 1882

Source gallica.bnf.fr / Université Paris Sud

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES)

SÉRIE DU CYANOGÈNE

PAR

H. MOISSAN

Docteur ès sciences physiques,
Pharmacien de 1re classe,
Maitre de conférences et chef des travaux pratiques à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
28, Rue St-Dominique
PARIS
(7e)

PARIS
IMPRIMERIE A PARENT, A. DAVY, Succr
29-31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE

1882

36114

JUGES DU CONCOURS

MM. BERTHELOT, *président.*
TROOST.
BOUIS.
LEROUX.
RICHE.
JUNGFLEISCH.
SCHLAGDENHAUFFEN.

JUGES SUPPLÉANTS :

MM. BOURGOIN.
G. BOUCHARDAT.
PRUNIER.
QUESNEVILLE.

Secrétaire :

M. MADOULÉ.

Candidats :

MM. VILLIERS.
MOISSAN.

GÉNÉRALITÉS.

L'étude de la série cyanique est une des plus instructives que puisse nous offrir la chimie. Bien que cette série ne soit en rien comparable aux autres et qu'elle ne nous présente pas l'ampleur que nous rencontrons dans une série analogue à celle des carbures ou des alcools, la difficulté du sujet, la marche même suivie dans la suite des découvertes, nous permet mieux de juger la somme énorme de travail qui a été nécessaire, pour arriver à étudier, classer et obtenir synthétiquement les nombreux composés qu'elle renferme. Tandis qu'une synthèse générale, que des méthodes de préparation peu nombreuses, peuvent éclairer tout à coup l'étude d'une série de corps comme les éthers ou les alcoôls, nous ne rencontrons rien de semblable dans la série du cyanogène. C'est par un ensemble de travaux nombreux, continus, quelques-uns signés des plus grands noms de la science, que l'on arrive à coordonner et à expliquer les faits acquis antérieurement et mal interprétés.

Et cependant, au point de vue philosophique, peu de chapitres de la chimie peuvent offrir un aussi bel exemple de

la marche et de la ténacité de l'esprit humain dans les sciences expérimentales.

Aujourd'hui, nous partons, dans cette étude, d'un corps composé jouant le rôle d'un corps simple, et par une suite de combinaisons, de polymérisation ou d'isomérie, nous arrivons aux produits dont l'édifice chimique est des plus compliqués, aux corps fournis par les phénomènes de la vie. Et nous devons ajouter que ces composés, dont quelques-uns sont connus depuis peu de temps, ont été pour la plupart obtenus synthétiquement dans le laboratoire. Nous ferons remarquer à ce sujet que cette série du cyanogène nous présente justement une des premières synthèses organiques qui, comme l'a si bien fait remarquer M. Berthelot, « en raison même de la nature des corps sur lesquels elle porte, est demeurée isolée et sans fécondité ». (Berthelot, *La synthèse chimique*, Germer-Baillière, Paris, 1876, p. 214.)

Nous n'avons pas la prétention dans cette thèse de traiter d'une façon complète l'étude de la série du cyanogène. Une semblable tâche était au-dessus de nos forces, vu le grand nombre de mémoires publiés sur ce sujet. (Notre bibliographie que nous avons cherché à rendre aussi exacte que possible comporte environ 1,500 mémoires.)

Dans une première partie nous avons donné avec détails le cyanogène, l'acide cyanhydrique, les cyanures, l'acide cyanique, les cyanates et, en général, tout ce qu'au-

trefois on regardait comme appartenant plus particulièrement à la chimie minérale. Nous avons traité plus rapidement ce qui touchait à la chimie organique, tels que les cyanamides, les urées, les uréides et les produits qui s'y rattachent.

Dans une deuxième partie, nous avons résumé les recherches, le dosage et l'emploi pharmaceutique des principaux composés de la série cyanique.

Enfin, nous avons consacré un appendice à la description des chromocyanures, composés qne nous étions occupés à étudier au moment où le concours s'est ouvert à l'Ecole.

SÉRIE DU CYANOGÈNE

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I.

Cyanogène.

Le cyanogène (de κυανός bleu et γεννάω j'engendre) a été découvert en 1815, par Gay-Lussac. « Ce n'est point un corps simple, on ne peut en douter. Par des procédés faciles, on y démontre la présence de l'azote ainsi que celle du carbone, et néanmoins, dans le plus grand nombre de ses réactions, il joue le rôle d'un corps simple. Partout où il n'est pas altéré dans sa constitution élémentaire, il se comporte comme le chlore, le brôme et l'iode. Il joue si bien ce rôle même, qu'il autorise vraiment des doutes sur la simplicité de ces sortes de corps, qui pourraient bien être réduits quelque jour en des éléments analogues à ceux du cyanogène lui-même. » (Dumas. *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. I, p. 520.)

Préparation. — Le procédé qui est employé le plus souvent pour préparer le cyanogène est celui de Gay-Lussac.

Voici la description qu'en a donnée ce savant :

« En exposant à la chaleur le cyanure de mercure, dans une petite cornue de verre ou dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il commence bientôt à noircir ; il paraît se fondre comme une matière animale, et alors le cyanogène se dégage en abondance. Ce gaz est pur depuis le commencement de l'opération jusqu'à la fin, pourvu toutefois que la chaleur ne soit pas très élevée ; car si elle était portée jusqu'au point de fondre le verre, il se dégagerait un peu d'azote. Il se volatilise du mercure avec une assez grande quantité de cyanure, et il reste un charbon couleur de suie, aussi léger que du noir de fumée : je reviendrai plus bas sur sa nature. Le cyanure d'argent donne aussi du cyanogène quand on l'expose à la chaleur, mais celui de mercure est préférable à tout autre. » (*Annales de chimie*, 1re série, t. LXXXXV, p. 176.)

Avant d'indiquer cette préparation, Gay-Lussac donne des détails importants pour obtenir le cyanure de mercure. C'est qu'en effet, cette décomposition du cyanure de mercure par la chaleur avait été faite par Proust, avant 1815. Ce savant avait obtenu par ce procédé, en opérant sur un sel impur, un mélange de gaz contenant de l'acide cyanhydrique et du cyanogène, mais il n'avait pas reconnu l'existence de ce dernier corps. L'expérience de Proust (*Annales de chimie*, t. LX, p. 228) est compliquée, peu claire ; celle de Gay-Lussac n'est qu'un dédoublement. La différence apportée dans la façon de faire la même expérience par deux hommes de la valeur de Gay-Lussac et de Proust nous semblé assez intéressante pour que nous n'ayons pu résister au désir de citer cette page importante du beau mémoire de Gay-Lussac :

« En faisant digérer l'oxyde rouge de mercure avec le bleu de Prusse, on obtient un cyanure parfaitement neutre, cristallisant en longs prismes quadrangulaires, coupés obliquement. On peut, par des évaporations et des cristallisations successives, le débarrasser du fer qu'il contient; mais je préfère le faire bouillir, comme l'a indiqué M. Proust, avec le deutoxyde de mercure, qui précipite complètement l'oxyde de fer, et je sature ensuite l'excès d'oxyde de mercure avec un peu d'acide hydrocyanique ou même d'acide hydrochlorique. C'est ce cyanure ainsi préparé que je décompose par la chaleur pour obtenir le radical prussique; cependant, pour des expériences ordinaires, on pourra se dispenser de ces précautions.

En faisant bouillir ce cyanure avec le deutoxyde de mercure, il en dissout une quantité considérable: de neutre qu'il était, il est devenu très alcalin; il ne cristallise plus en prismes, mais en très petites houppes, et sa solubilité paraît un peu augmentée. En l'évaporant à siccité, il se charbonne très aisément, ce qui oblige de n'employer que la chaleur du bain-marie. Cette combinaison, qu'on aurait pu désigner sous le nom de sous-prussiate, a été aperçue par M. Proust. En la décomposant par la chaleur, elle donne bien du cyanogène, mais il est mélangé de gaz carbonique et d'azote. M. Proust dit qu'on obtient de l'ammoniaque, de l'huile en assez grande abondance, du gaz carbonique, de l'azote et de l'oxyde de carbone. Pour moi, quoique je me sois attaché à reconnaître la présence de l'huile et de l'ammoniaque, je n'ai pu en découvrir la plus légère trace.

L'exactitude de M. Proust m'étant trop connue pour douter des résultats qu'il avait obtenus, j'étais porté à croire que le cyanure qu'il avait employé était très différent du mien. Enfin, après quelques recherches, je suis

parvenu à reconnaître la cause de la différence qui existait entre nos résultats. M. Proust a employé un cyanure humide, et moi un cyanure très sec et, sans la présence de l'eau, il eût été difficile que la découverte du cyanogène pût lui échapper. Le cyanure de mercure neutre et parfaitement sec ne donne que du cyanogène; mais s'il est humide, il fournit seulement de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et beaucoup de vapeurs hydrocyaniques. En employant le cyanure alcalin et humide, on obtient les mêmes produits dans des proportions différentes, et, de plus, de l'azote et un liquide brun que M. Proust a pris pour de l'huile, mais qui n'en est point. » (*Annales de chimie*, 1re série, t. LXXXXV, p. 112, 1815.)

On peut encore préparer le cyanogène par les procédés suivants :

Dœbereiner a conseillé de chauffer doucement de l'oxalate d'ammoniaque avec vingt à trente fois son poids d'acide sulfurique concentré. Mais il est à remarquer que dans cette préparation il se forme toujours en même temps que le cyanogène de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone que l'on ne peut séparer du premier gaz.

M. Kemp distille dans une cornue un mélange intime de deux parties de ferrocyanure de potassium parfaitement sec, et de trois parties de bichlorure de mercure. Il reste dans la cornue un mélange de couleur foncée renfermant du chlorure de potassium et du cyanure de fer. Il est probable que, dans cette réaction, il se produit tout d'abord du cyanure de mercure qui se dédouble ensuite (Kemp, *Ann. der chem. u. pharm.*, t. XLVIII, p. 100.)

Dans la préparation précédente, il se forme toujours, en même temps que le cyanogène, une certaine quantité d'azote; pour éviter cette impureté, Berzélius a proposé de remplacer le cyanoferrure de potassium par le cyanure.

Mais, lorsque l'on voudra obtenir un gaz bien pur, il faudra toujours employer le procédé de Gay-Lussac en prenant toutes les précautions indiquées par ce savant.

Formation par synthèse. — La synthèse directe du cyanogène par l'union du carbone et de l'azote n'a pas encore été obtenue. Mais M. Berthelot par la combinaison de l'acétylène et de l'azote sous l'action de l'étincelle électrique a formé de l'acide cyanhydrique.

$$C^4H^2 + Az^2 = 2(C^2AzH).$$

L'acide ainsi préparé est transformé en cyanure de mercure que l'on dédouble ensuite en mercure et en cyanogène ; et, comme dans son importante synthèse de l'acétylène, ce savant partait des éléments hydrogène et carbone, il obtint ainsi d'une façon très élégante la synthèse du cyanogène.

On réalise cette expérience en faisant passer pendant quelque temps une série de fortes étincelles dans le mélange des deux gaz, dilués avec huit ou dix fois leur volume d'hydrogène ; cette addition a pour but d'empêcher la précipitation du carbone. Le gaz acquiert une forte odeur d'acide cyanhydrique ; on l'agite avec une très petite quantité de potasse de façon à fixer l'acide cyanydrique ; on lave l'éprouvette avec un peu d'eau, on verse dans la liqueur une goutte d'un mélange récent de sulfates ferreux et ferrique purs, afin de transformer le cyanure de potassium en cyanoferrure. On précipite ensuite le tout par la potasse, et l'on reprend par une quantité d'acide chlorhydrique exactement nécessaire pour redissoudre le précipité. La présence du bleu de Prusse indique alors d'une façon très nette l'existence de l'acide cyanhydrique.

Le cyanogène prend encore naissance à l'état de combi-

naison avec l'hydrogène ou avec les métaux chaque fois que le carbone et l'azote se rencontrent à haute température en présence d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. C'est le cas de l'expérience de Desfosses, dans laquelle on fait passer un courant d'air sur un mélange de potasse et de charbon maintenu au rouge. Il se forme dans ce cas un cyanure alcalin duquel il est facile de retirer le cyanogène.

Lorsque l'on fait passer de l'ammoniaque gazeuse sur du charbon porté au rouge, on obtient de l'acide cyanhydrique qui s'unit à l'excès d'ammoniaque (Clouët).

Enfin, on peut unir le sulfure de carbone et l'ammoniaque, puis transformer le mélange en sulfocyanate, combiner cet acide sulfocyanique à la potasse et désulfurer ce nouveau composé au moyen d'un métal. On obtient ainsi le cyanure de potassium (Gélis). C'est une réaction sur laquelle nous insisterons plus loin.

Analyse. — Gay-Lussac a fait l'analyse du cyanogène de deux façons : 1° au moyen de l'eudiomètre ; 2° par un grillage au moyen de l'oxyde de cuivre.

Voici comment ce savant décrit ses expériences : « Le cyanogène étant très inflammable, je l'ai fait détonner dans l'eudiomètre de Volta avec environ deux fois et demie son volume d'oxygène. En supposant que l'on opère sur 100 parties de cyanogène, on trouve après l'inflammation une diminution de volume qui s'élève de 4 à 9 parties : en traitant le résidu par la potasse ou la baryte, il diminue de 195 à 200 parties, qui sont du gaz carbonique. Le nouveau résidu, analysé sur l'eau avec l'hydrogène, donne de 94 à 98 parties d'azote, et l'oxygène qu'il contient, ajouté à celui qui représente l'acide carbonique, est égal, à 4 ou 5 centièmes près, à celui qui a été employé.

En négligeant les petites différences qui empêchent ces nombres d'être dans des rapports simples, on peut admettre que le cyanogène contient assez de carbone pour produire deux fois son volume d'acide carbonique, c'est-à-dire deux volumes de vapeur de carbone et un volume d'azote condensés en un seul. Si cette supposition est exacte, il faut que la densité du radical qu'on peut en conclure soit égale à celle que donne l'expérience. Or, en prenant la densité de l'air pour unité, deux fois celle de la vapeur de :

Carbone	0,8320
Celle de l'azote.....	0,9691
dont la somme est.....	1,8011

La densité du cyanogène calculée d'après les données de l'analyse précédente serait donc 1,8011 ; par l'expérience, j'ai trouvé 1,8064.

L'analyse du cyanogène me paraissant de la plus grande importance, je l'ai tentée encore par d'autres moyens. Ayant introduit dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités un mélange d'une partie de cyanure de mercure et de dix d'oxyde de cuivre, j'ai mis par-dessus de la limaille de cuivre, que j'ai commencé par porter au rouge obscur. En chauffant ensuite successivement le mélange, la décomposition s'en est opérée avec la plus grande facilité. Le gaz recueilli contenait :

Azote.....	33.4
Gaz carbonique....	66.6

résultat qui montre avec la plus grande évidence, que le cyanogène contient deux volumes de vapeur de carbone, et un volume d'azote. » Gay-Lussac (*Loc. cit.*, p. 185.)

Différents modes de formation. — Le cyanogène peut prendre naissance à l'état surtout de combinaisons avec l'hydrogène ou les métaux dans un grand nombre de circonstances. Nous avons vu plus haut quelles étaient les synthèses les plus importantes du cyanogène.

Il nous suffira de rappeler ici que ce composé s'obtient par l'action de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique anhydre ou de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque, ou l'oxamide (Malagutti.)

Par la déshydratation du formiate d'ammoniaque.

$$C^2H^1O^4, AzH^3 = C^2AzH + 2H^2O^2.$$

Par l'action du chloroforme sur l'ammoniaque (Hofmann).

$$AzH^3 + C^2HCl^3 = C^2AzH + 3HCl.$$

Dans l'action de l'émulsine sur l'amygdaline, MM. Liebig et Wœhler ont démontré que l'amygdaline, soumise à l'action des acides étendus ou à celle des ferments, et particulièrement de l'émulsine, fixe les éléments de l'eau, produit du glucose, de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^6O^2 + C^2AzH.$$

Et, comme les deux substances, amygdaline et émulsine, se trouvent dans les amandes amères, on comprend que ce soit au moment même de la trituration en présence de l'eau que l'odeur d'acide cyanhydrique se développe. C'est ainsi que doit s'expliquer la présence de l'acide cyanhydrique dans le kirsch et l'eau de laurier-cerise.

L'acide cyanhydrique se produit encore parfois dans la

distillation sèche des matières azotées ou par la réaction de l'acide azotique sur certaines substances organiques; dans la décomposition putride des matières animales, dans la destruction brusque de quelques dérivés nitrés et surtout dans la calcination, à l'abri de l'air, des matières animales en présence des alcalis.

Propriétés. — Le cyanogène, dans les conditions ordinaires de température et de pression, est un gaz incolore, ayant une odeur vive et pénétrante qui rappelle celle des amandes amères.

En présence d'un excès d'air, il brûle avec une flamme pourpre en donnant de l'acide carbonique et de l'azote.

$$C^4Az^2 + 8O = 2C^2O^4 + Az^2.$$

Sa densité, prise par rapport à l'air, est de 1,8064.

D'après Gay-Lussac, l'eau à 20° dissout 4 fois 1/2 son volume de cyanogène et l'alcool 28 fois son volume. L'éther et l'essence de térébenthine en dissolvent à peu près autant que l'eau. Il est étonnant que, depuis Gay-Lussac, cette étude de la solubilité du cyanogène dans les différents liquides n'ait pas été reprise.

Une pression de 5 atmosphères à la température ordinaire ou un froid de — 22° à la pression de 760 millim. suffisent pour le faire passer de l'état gazeux à l'état liquide.

Cyanogène liquide. — Corps incolore, d'une densité de 0,866 à 17°,2, conduisant mal l'électricité, ayant un pouvoir réfringent de 1,316 et dont le point d'ébullition est de —34°. (Davy et Faraday, *Phil. Transaction*, 1823, p. 196.)

Le camphre, l'hydrate de chloral, le sulfure, les chlorures de carbone se dissolvent avec facilité dans ce liquide.

L'iode le colore en rouge. Le phosphore et l'acide picrique s'y dissolvent en plus faible quantité ; enfin le soufre, le sélénium, le tellure, les oxydes et les résines y sont insolubles. L'acide iodique et l'iodate de potassium le colorent en rose (*Gore, Chem. News*, t. XXIV, p. 303).

Les tensions de la vapeur du cyanogène liquide aux différentes températures ont été déterminées par Bunsen. Nous les reproduisons dans le tableau suivant (*Annales de Poggendorff*, t. XLVI, p. 101):

TEMPÉRATURES.	PRESSIONS EN MÈTRES.
— 20.....	0.80
— 15.....	1.10
— 10.....	1.41
— 5.....	1.75
0.....	2.07
+ 5.....	2.44
+ 10.....	2.88
+ 15.....	3.33
+ 20.....	3.80

MM. Loir et Drion ont liquéfié le cyanogène en le faisant passer dans un tube entouré d'éther que l'on évaporait rapidement au moyen d'une insufflation d'air; le gaz passait à l'état liquide d'après MM. Loir et Drion à la température de 22°. Suivant A. W. Hoffmann cette liquéfaction a lieu à 21°. (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch*, 1870, p. 663.)

Cyanogène solide. — Si l'on continue à abaisser la température du cyanogène liquide, on le voit passer rapidement à l'état solide. Il se présente alors sous la forme d'une masse radiée ayant une apparence cristalline et fondant à — 34°,4.

Action de l'étincelle électrique.— Lorsque l'on fait passer des étincelles électriques dans une éprouvette remplie de cyanogène, en employant le dispositif si commode de M. Berthelot, il se produit une vive lueur, le carbone se précipite sur les parois de l'éprouvette, et il reste de l'azote.

Si l'expérience dure environ quinze minutes, la décomposition est complète et le gaz n'a pas changé de volume. (Andrews et Tait. *Journ. of the chem. Soc.*, t. XIV, p. 361 et *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXII, p. 110.)

Lorsque l'on opère, non plus sur du cyanogène pur, mais sur un mélange d'hydrogène et de cyanogène, il se forme par l'action de l'étincelle électrique de l'acide cyanhydrique que l'on peut caractériser en le transformant en bleu de Prusse.

C'est au moyen de cette réaction importante que M. Berthelot a pu reconnaître dans l'analyse des gaz tous les composés azotés. Si l'azote pur se trouve en présence d'un carbure d'hydrogène, ce carbure fournira sous l'action de l'étincelle électrique de l'acétylène qui s'unira à l'azote pour donner de l'acide cyanhydrique. Si l'azote est à l'état de combinaison carbonée volatile, il fournira encore, en présence de l'hydrogène, par combustion incomplète, une certaine quantité d'acide cyanhydrique. Nous avons indiqué plus haut, à propos de la synthèse du cyanogène, les précautions employées par M. Berthelot pour déceler des traces d'acide cyanhydrique.

L'effluve à forte tension transforme le cyanogène en paracyanogène, ainsi que l'a observé M. Berthelot. (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 373.)

Action de la chaleur. — Le cyanogène doit être porté à une température très élevée pour se décomposer. MM. Buff et Hofmann, en maintenant un fil de fer rougi par un cou-

rant électrique dans 50 centimètres cubes de gaz cyanogène, sont arrivés dans l'espace d'une demi-heure à décomposer ce corps en ses éléments. (*Ann. der chem. und pharm.*, t. CXIII, p. 129.) Cette action se produit du reste beaucoup mieux par la haute température que fournit l'étincelle électrique, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Paracyanogène. — Mais il est une transformation polymère produite par l'action d'une chaleur modérée sur le gaz cyanogène, transformation curieuse sur laquelle nous croyons devoir insister.

Le cyanogène, comme la plupart des composés de la série cyanique, se polymérise avec la plus grande facilité.

Lorsque Gay-Lussac découvrit le cyanogène en dédoublant le cyanure de mercure par la chaleur, il fit mention d'une matière couleur de suie, aussi légère que du noir de fumée, qui restait comme résidu. Son poids pour une quantité de cyanure de mercure qui avait donné 3 litres de gaz était d'environ 0 gr. 25. Brûlée avec de l'oxyde de cuivre, cette substance a fourni de l'azote et de l'acide carbonique dans des proportions qui se rapprochent du rapport en volume de 1 à 2. (*Loc. cit.*, p. 182.)

Gay-Lussac ne poursuit pas plus loin cette étude; il semble qu'il ait pressenti la difficulté de cette question à une époque où elle était encore presque impossible à résoudre, et il continue l'étude des composés de l'acide cyanhydrique en y apportant ses vues claires et savantes.

Johnston (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XII, p. 280.) reprend cette étude du paracyanogène, montre qu'il n'est ni fusible, ni volatil, qu'il se dissout dans les acides concentrés d'où l'eau peut le précipiter, qu'il brûle à l'air à haute température et il croit trouver, au milieu de cette substance noire et amorphe, plusieurs corps déterminés.

Brown (*Traité de chimie de Berzélius*, 2e édition française 1845, t. I, p. 321.), opère la décomposition du cyanure de mercure au rouge sombre, sous une forte pression, dans un canon de fusil obstrué par un tampon de plâtre. Dans ces conditions, la vapeur mercurielle traversait la masse poreuse de plâtre et le paracyanogène restait dans le tube.

Brown a prétendu que ce cyanogène chauffé au rouge blanc dans un vase donnant issue au nitrogène, sans qu'il puisse y avoir renouvellement d'air, se racornissait et abandonnait du nitrogène en laissant à la fin une masse noirâtre agglomérée, qui, après le refroidissement, n'était plus du charbon, mais du silicium. Et Berzélius ajoute: jusqu'à présent la métamorphose de ce charbon dans le radical de l'acide silicique n'a réussi à aucun autre chimiste.

Thaulow (*Journ. fur prakt. chem.*, t. XXXI, p. 226.) obtint le paracyanogène par la décomposition du cyanure d'argent par la chaleur. Il admit que la moitié seulement du cyanogène se dégageait et que le gaz ainsi obtenu était un isomère du cyanogène de Gay-Lussac et avait des propriétés physiques et chimiques différentes.

Comme on peut le voir, à mesure que l'on s'éloigne du mémoire de Gay-Lussac, la question se complique et devient de moins en moins claire. Nous laisserons de côté les recherches de Liebig, de Rammelsberg, de Delbruck, de Spencer, et nous arriverons à l'important mémoire de MM. Troost et Hautefeuille sur ce sujet (*Annales de l'École normale*, 2e série, t. II, p. 253, année 1873).

Pour préparer le paracyanogène, MM. Troost et Hautefeuille chauffent du cyanure de mercure pendant vingt-quatre heures en tubes scellés à la tempèrature de 440°. Les 40/100 environ du cyanogène passent à l'état de paracyanogène. Puis, pour débarrasser ce corps du mercure qui s'y trouve intimement mélangé, ils le chauffent 440° dans un

courant de gaz cyanogène. Ce mode de purification du paracyanogène par voie sèche, et à une température peu élevée est préférable au procédé ordinaire de purification par l'acide sulfurique et calcination au rouge sombre, car le paracyanogène est un corps poreux et très hygrométrique qui retient énergiquement tous les réactifs avec lesquels on le met en contact.

Ce paracyanogène est soumis à l'action de la chaleur dans des tubes en verre de Bohême que l'on met à l'aide de tubes capillaires de cuivre et d'un robinet à trois voies, en communication avec un manomètre et une machine pneumatique de Geissler. Cette disposition permet de mesurer la pression du cyanogène, de faire le vide au début de l'expérience, et d'extraire le gaz produit pour en constater la pureté.

Si dans cet appareil on porte le paracyanogène à la température de 440°, la pression ne varie pas sensiblement, mais aussitôt que l'on dépasse 500°, on voit pour chaque température le manomètre indiquer une pression constante. Cette pression va en croissant avec la température. Ce fait est mis en évidence par les chiffres suivants, tirés du mémoire de MM. Troost et Hautefeuille.

TEMPÉRATURES.	TENSIONS.
502.....	54
506.....	56
559.....	123
575.....	129
587.....	157
599.....	275
601.....	318
629.....	368
640.....	1310

Le gaz recueilli est du cyanogène. On voit donc que le

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

paracyanogène entre certaines limites de température se transforme partiellement en cyanogène et que cette transformation s'arrête dès que le cyanogène produit exerce sur le paracyanogène restant une pression déterminée pour chaque température.

MM. Troost et Hautefeuille ont donné le nom de tension de transformation à cette pression qui est fonction de la température. Et comme la tension de transformation vers 500° est inférieure a celle de l'atmosphère, on s'explique qu'en chauffant à cette température, dans un courant de cyanogène et sous la pression de 760 millim. le produit de la calcination en vase clos du cyanure de mercure, on puisse éliminer tout le mercure, sans détruire, même en partie, le paracyanogène formé dans cette opération.

A 860°, le paracyanogène se transforme complètement en cyanogène gazeux. Inversement, bien que d'une façon plus lente, MM. Troost et Hautefeuille ont pu, par une élévation de température, transformer en paracyanogène du cyanogène liquide enfermé dans des tubes de verre. Le gaz cyanogène chauffé à une température donnée avec une tension initiale supérieure à la tension de transformation se change partiellement en paracyanogène.

Et l'on comprend très bien que cette transformation soit beaucoup plus lente que celle du paracyanogène en cyanogène. Il se trouve dans le tube scellé à la température à laquelle on l'a porté un volume de gaz cyanogène sous une forte pression. Or, un gaz se polymérise toujours plus lentement qu'un solide ou qu'un liquide. L'acide cyanhydrique liquide et l'acide cyanique se polymérisent rapidement. Le phosphore liquide se transforme de même bien plus faiblement en phosphore rouge que le phosphore à l'état de vapeur. Ce dernier exemple n'est pas cependant

complètement comparable à la transformation du cyanogène en paracyanogène.

Nous devons faire remarquer aussi que, dans les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, à cause de l'élévation de température, une certaine quantité de cyanogène était décomposée et que l'on recueillait toujours un peu de carbone et de gaz azote.

En résumé, le paracyanogène n'est qu'un polymère du cyanogène.

Données thermochimiques. — La chaleur de formation du cyanogène a été déterminée par M. Berthelot (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXII, p. 385, 1879).

Ce savant a brûlé le cyanogène par l'oxygène pur et il a trouvé que la chaleur de combustion de $C^4Az^2 = 52$ gr. était de 264 cal. 6.

Le nombre 264,6 surpasse de 76,6 cal. la chaleur de combustion (188) du carbone contenu dans le cyanogène. (Le carbone étant rapporté à l'état de diamant.) Ce chiffre 76 cal. 6 représente précisément la chaleur absorbée dans la formation du cyanogène au moyen de ses éléments.

$$C^4 \text{(diamant)} + Az^2 = C^4Az^2 \text{ gaz absorbé} - 76{,}6.$$

Dès 1864, M. Berthelot avait signalé ce fait curieux que le cyanogène, comme l'acétylène, comme le bioxyde d'azote, se formait avec absorption de chaleur depuis ses éléments.

« Ce caractère tend à rendre compte de cette propriété de radical composé effectif, manifestant dans ses combinaisons ultérieures une énergie plus grande que celle de ses éléments libres. En effet, l'énergie de ceux-ci se trouve exaltée par l'effet de cette absorption de chaleur, au lieu d'être affaiblie, comme il arrive dans les combinaisons qui

dégagent de la chaleur ; et cet accroissement d'énergie rend le système comparable aux éléments les plus actifs. » (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 19.)

Il est un fait assez curieux que nous pensons devoir signaler ici : c'est que certains composés exothermiques détonent avec facilité sous l'influence d'une élévation de température parfois assez faible, ou au contact d'une flamme ou d'une étincelle, tandis que quelques composés endothermiques, comme le cyanogène, placés dans les mêmes conditions, restent parfaitement stables.

Le cyanogène brûle et ne détone pas ; et cependant, si l'on pouvait réussir à décomposer brusquement le cyanogène en ses éléments, le mélange gazeux formé prendrait une température voisine de 4000°. Ce fait peut être rapproché de la particularité que présente la dynamite de détoner grâce à une amorce de fulminate et de brûler au contact d'une flamme sans explosion. M. Berthelot a fourni la théorie thermodynamique de ces effets qui semblent dus à la formation d'une véritable onde explosive, tout à fait distincte des ondes sonores proprement dites.

C'est en s'appuyant sur cette expérience que M. Berthelot est arrivé à produire la détonation du cyanogène.

Dans une éprouvette de verre à parois très épaisses, on introduit un certain volume de cyanogène, 20 à 25 c. c. par exemple. Au centre de la massse gazeuse, on place une cartouche minuscule, contenant une petite quantité de fulminate (0 gr.1 environ), et percée par un fil métallique très fin que peut faire rougir un courant électrique. Le tout est supporté par un tube de verre capillaire en forme de siphon renversé, fixé lui-même dans un bouchon qui ferme l'éprouvette. On fait passer le courant, le fulminate détone, et il se produit une violente explosion et une grande flamme dans l'éprouvette. Après refroidissement, celle-ci

se trouve remplie de carbone très divisé; le cyanogène a disparu et il reste de l'azote

$$C^4Az^2 = C^4 + Az^2.$$

« Ainsi un gaz formé avec absorption de chaleur, tel que le cyanogène, lequel ne détone pas par simple échauffement, peut être amené à faire explosion sous l'influence d'un choc subit et très violent, tel que celui du fulminate de mercure. Ce choc ne porte à la vérité que sur une certaine couche de molécules gazeuses, auxquelles il communique une force vive énorme. Sous ce choc, l'édifice moléculaire s'écroule et la force vive initiale s'accroît à l'instant de toute celle qui répond à la chaleur de décomposition du gaz. De là un nouveau choc produit sur la couche voisine, qui en provoque de même la décomposition; l'action se reproduit et se propage de proche en proche, avec des caractères pareils et dans un intervalle de temps extrêmement court, jusqu'à destruction totale du système. » (Berthelot, *Bul. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 8.)

Enfin les mélanges de cyanogène et de bioxyde d'azote tels que $C^4Az^2 + 4AzO^2$ donnent lieu à des remarques intéressantes. Ce mélange, contenu dans un eudiomètre, détone violemment par une forte étincelle. Enflammé avec une allumette, il brûle progressivement. L'onde explosive ne s'y propage pas. On retrouve ici cette même résistance à la combustion, caractéristique des mélanges formés par le bioxyde d'azote, résistance qui disparaît seulement pour les mélanges susceptibles de développer une température excessive. (Berthelot et Vielle, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 31 juillet 1882.)

Action des métalloïdes.

Oxygène. — A froid, l'oxygène et le cyanogène ne réagissent pas l'un sur l'autre. Au rouge sombre, il se forme de l'azote et les produits de combustion du carbone, acide carbonique ou oxyde de carbone suivant que le cyanogène est plus ou moins complètement brûlé. (Bunsen, *Ann. der chemie und pharm.*, t. IX, p. 137.)

Un mélange de cyanogène et d'oxygène détone en présence d'une flamme ou de l'éponge de platine. (Wœhler, *Poggend. Ann.*, t. XV, 267.)

Pour obtenir un composé oxygéné du cyanogène (acide cyanique), il faut recourir à des procédés indirects ainsi que nous le verrons plus loin.

Soufre. — Gay-Lussac rapporte qu'il a vaporisé du soufre dans du cyanogène sans obtenir de combinaison.

Chlore. — Un mélange de chlore et de cyanogène conservé à la lumière diffuse ne donne lieu à aucune combinaison. Sous l'action des rayons solaires, il se forme des gouttelettes huileuses dont la composition n'a pas été exactement déterminée. Pour obtenir une combinaison de cyanogène et de chlore, il faut opérer par la double décomposition au moyen d'un cyanure métallique et du chlore.

$$C^2AzM + Cl^2 = C^2AzCl + MCl.$$

Il en est de même pour le bromure et l'iodure de cyanogène.

L'action du *phosphore*, de l'*azote* et de l'*arsenic* sur le cyanogène est nulle.

Hydrogène. — A la température ordinaire, l'hydrogène

n'a pas d'action sur le cyanogène. Au rouge sombre, il se forme de l'acide cyanhydrique C^2AzH (Berthelot). Cette transformation se produit aussi sous l'action de l'étincelle ou de l'arc voltaïque, mais la transformation est alors limitée par une réaction inverse, l'acide prussique fournissant dans ces conditions de l'azote et de l'acétylène (Berthelot). Sous l'action de l'effluve, un mélange d'hydrogène et de cyanogène donne de l'acide cyanhydrique (Boilot, C. R. 1874).

Les corps hydrogénants donnent en général des composés complexes; le cyanogène au lieu de fixer de l'hydrogène se dédouble et produit alors des combinaisons n'appartenant plus à la série cyanique (voir action des acides et particulièrement de l'acide iodhydrique).

Dans quelques cas, si la température n'est pas trop élevée, le groupement du cyanogène peut se substituer à l'hydrogène et jouer le même rôle que les éléments halogènes. En faisant passer dans un tube porté au rouge sombre un courant de cyanogène chargé de vapeurs de benzine, il se produit de l'acide prussique et, dans les liquides condensés, on trouve les benzines mono et bicyanées.

$$C^{12}H^6 + C^4Az^2 = C^{12}H^5C^2Az + C^2AzH,$$

$$C^{12}H^5C^2Az + C^4Az^2 = C^{12}H^4C^4Az^2 + C^2AzH.$$

Dans les mêmes conditions la naphtaline fournit la naphtaline cyanée (Merz et Weith, *Berichte der deutschen chem. Gesell.*, 1877, p. 753).

Action des métaux.

Gay-Lussac en chauffant du potassium dans une cloche remplie de cyanogène vit le volume gazeux diminuer rapidement et la combinaison des deux corps se faire avec in-

candescence. Le résidu était le cyanure de potassium C^2AzK, sel en tous points comparable aux chlorures, bromures et iodures, et dans lequel le cyanogène tenait lieu d'un corps simple, chlore, brome ou iode.

De même que le potassium, les autres métaux alcalins se combinent directement avec le cyanogène, lentement à la température ordinaire, plus rapidement au rouge sombre. Du reste, dans ces dernières conditions, la plupart des métaux s'unissent au cyanogène.

M. Berthelot (Sur la combinaison directe du cyanogène avec l'hydrogène et les métaux, *Annales chimie*, 5me série, t. XVIII, p. 381) a mis ce fait en évidence dans les termes suivants :

« A 300°, le cyanogène forme des cyanures avec le zinc, le cadmium, le fer, au contact desquels ils se trouve maintenu dans un tube scellé. Le cyanogène ne fournit d'ailleurs aucune trace d'azote à cette température et au contact de ces métaux ; une faible proportion seulement se change en produits condensés (paracyanogène, etc.). La formation de ces produits et celle des cyanures déterminent à la surface du métal un enduit brunâtre, qui arrête l'action en empêchant le contact ; mais sans qu'il y ait dissociation proprement dite, les cyanures précédents étant stables par eux-mêmes à 300°. La proportion du cyanogène ainsi absorbé s'est élevée au tiers, à la moitié et davantage, suivant l'étendue des surfaces métalliques.

Le zinc est déjà attaqué à froid au bout de quelques jours, mais superficiellement. A 100°, après trois ou quatre jours il y a absorption manifeste de cyanogène. Dans les deux cas la formation de cyanure a été constatée.

Le cadmium n'est pas attaqué à froid. A 100°, il donne des indices de réaction. Le fer n'a rien fourni à 100°. Le cuivre, le plomb, n'ont pas fourni de cyanures ni à 100 ni

à 300°, mais ils en ont produit une faible dose vers 500 à 550°. Enfin l'argent et le mercure ne se sont combinés au cyanogène à aucune température. »

L'or, le platine et le cuivre sont sans action. Le fer chauffé au rouge sombre dans le cyanogène devient rapidement cassant en mettant de l'azote en liberté (Buff et Hofmann, *Ann. der chem. und pharm.*, t. CXIII). Ces derniers faits doivent être rapprochés des expériences du colonel Caron sur la cémentation. (*Annales de chimie*, 3e série, t. LX, p. 210.)

Oxydes. — Les alcalis caustiques en solution agissent avec énergie sur le cyanogène. Ce gaz est rapidement absorbé; il se forme un mélange de cyanure de potassium et de cyanate de potasse, souillé de matières brunes surtout lorsque le cyanogène est en excès.

Les hydrates alcalino terreux se conduisent de la même façon.

Les oxydants énergiques agissent sur le cyanogène. L'acide hypochloreux anhydre ou hydraté oxyde le cyanogène à froid en donnant de l'acide carbonique, de l'azote, du chlore, du chlorure de cyanogène et même du chlorure d'azote.

$$C^2Az^2 + 2KHO^2 = C^2AzK + C^2AzKO^2 + H^2O^2.$$

Si l'on fait passer un courant de cyanogène dans de l'eau contenant en suspension du minium, de l'oxyde puce de plomb ou du bioxyde de manganèse, le gaz est absorbé et le liquide filtré dégage de l'ammoniaque sous l'influence d'un lait de chaux, mais ne renferme ni carbonate ni acide cyanhydrique.

Une solution de permanganate de potasse est rapide-

ment décolorée par nn courant de cyanogène. Le manganèse est ramené à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

Une solution aqueuse d'acide chromique saturée de gaz cyanogène fournit une abondante cristallisation renfermant beaucoup de chromate d'ammoniaque.

Les hydrates de sesquioxydes de fer et de chrome n'ont pas d'action à froid sur le cyanogène. Au rouge sombre, l'oxyde de cuivre est décomposé par le cyanogène, le cuivre est mis en liberté avec production d'acide carbonique, d'azote et de bioxyde d'azote.

Action de l'eau. — Nous pensons que l'on n'a pas encore tenté de recherches pour savoir si le cyanogène forme avec l'eau des hydrates définis. D'après Gay-Lussac, l'eau à 20° absorbe quatre fois et demie son volume de cyanogène, et cette solution en présence de la lumière ne tarde pas à déposer des flocons noirs qui ont reçu le nom d'acide azulmique. Le liquide filtré renferme de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'urée et de l'oxalate d'ammoniaque. (Wœhler, *Pogg. Ann.*, t. XV, 1827.) Le cyanogène en solution alcoolique ou éthérée se décompose de même à la lumière. La présence d'un acide peut arrêter cette action des radiations lumineuses.

Action de l'hydrogène sulfuré.— Lorsque l'on fait arriver dans un ballon en présence d'une petite quantité d'eau de l'acide sulfhydrique et du cyanogène (ce dernier en excès), on obtient des aiguilles jaunes, inodores, de saveur piquante, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'un composé répondant à la formule C^4Az^2,HS. C'est le monosulfhydrate de cyanogène.

En présence des alcalis concentrés, ce corps se dédouble en cyanure et sulfo-cyanure.

Lorsque l'acide sulfhydrique est en excès, ou mieux lorsque l'on fait arriver les deux gaz dans l'alcool, en maintenant un excès d'hydrogène sulfuré, on obtient le bisulfhydrate de cyanogène $C^4Az^2H^2S^2$, qui se présente à l'état de cristaux orangés solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Acides. — Sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré, le cyanogène fixe les éléments de l'eau et fournit d'abord de l'oxamide

$$C^4Az^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4.$$

puis de l'acide oxalique et de l'ammoniaque

$$C^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^4H^2O^8 + 2AzH^3.$$

Nous avons vu précédemment à propos de l'action de l'eau sur le cyanogène que ces réactions se produisaient lentement dans une solution aqueuse de cyanogène.

Une solution d'acide iodhydrique saturée à 0°, chauffée à 280° en présence de cyanogène, transforme ce gaz en ammoniaque et en hydrure d'éthylène (Berthelot).

$$C^4Az^2 + 12HI = 12I + C^4H^4 + 2AzH^3.$$

Si la solution d'acide iodhydrique ainsi saturée est maintenue à l'ébullition et traversée par un courant de cyanogène, il se forme de la glycollammine ou sucre de gélatine $C^4H^5AzO^4$. (Emmerling, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1873, p. 1351.)

En dirigeant un courant de cyanogène dans de l'acide acétique cristallisable renfermant 4 à 5 % d'eau, maintenant à 100° en vase clos, puis desséchant la matière dans le vide en présence de la chaux, on obtient des cristaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 60°, et décomposables par la chaleur en acide cyanurique et acide cyan-

hydrique. Ce composé a pour formule $C^4Az^3H^3O^3$. (Beketoff, *Berichte Gesell.*, 1870, p. 872.)

Action des bases. — L'action des oxydes métalliques ayant été étudiée précédemment, il ne reste à traiter ici que les réactions fournies par l'ammoniaque et les bases organiques.

Si, dans une éprouvette placée sur le mercure et contenant du cyanogène sec l'on fait passer du gaz ammoniaque, on voit se former d'abondantes fumées blanches. Le volume diminue et, quelques heures plus tard, les parois de l'éprouvette sont recouvertes d'une couche brune de matière solide. Ces faits qui avaient été mis en évidence par Gay-Lussac ont été étudiés à nouveau en 1871 par MM. Jacobsen et Emmerling (*Berichte Gesel*, p. 949). D'après eux, cet enduit brun serait un produit d'addition formé de volumes égaux de cyanogène et d'ammoniaque $C^4H^3Az^3$ auquel ils ont donné le nom d'hydrazulmine.

En présence de l'eau, cette matière donne de l'ammoniaque et une substance noire que les auteurs rapprochent des produits de décomposition du cyanogène en présence de l'eau, produits renfermant de l'acide azulmique.

En présence de l'ammoniaque aqueuse, le cyanogène fournit de l'oxamide, de l'acide oxalique et des produits noirs.

En réagissant sur les ammoniaques composées de la série aromatique le cyanogène donne des produits que nous étudierons plus tard. Il peut aussi se fixer sur un alcaloïde comme la codéine et former ainsi une nouvelle base, la cyanocodéine.

CHAPITRE II.

Combinaisons du Cyanogène avec l'hydrogène et les métaux.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

C^2AzH. — Ce composé qui semble avoir été connu dans l'antiquité a été en réalité découvert par Scheele en 1780 (Scheele, *Opuscula*, t. II, p. 148). Il fut étudié par Berthollet (*Annales de chimie*, t. I, p. 30), qui prouva qu'il ne contient pas d'oxygène, ensuite par Proust et Itner (Proust, *Annales de chimie*, t. LX, p. 185 et 225. — Itner, *Beitrage zur Geschichte der Blausaure*, 1809); mais c'est Gay-Lussac qui, en 1811, l'obtint le premier anhydre, donna sa composition et en fit connaître les propriétés. (Gay-Lussac, *Ann. chim.* (2), t. LXXVII, p. 128).

Préparation. — Gay-Lussac a indiqué le procédé suivant pour obtenir l'acide cyanhydrique. Au col d'une cornue tubulée, destinée à recevoir un mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique, est adapté un tube horizontal d'environ six décimètres de longueur et d'un centimètre et demi de diamètre intérieur. Le premier tiers du tube tenant au col de la cornue est rempli de petits morceaux de marbre blanc, pour retenir l'acide chlorhydrique qui pourrait se dégager, mais qu'il faut tâcher d'éviter : les deux autres tiers contiennent du chlorure de cal-

cium fondu également en petits morceaux, afin de condenser l'eau qui pourrait être mêlée avec la vapeur d'acide cyanhydrique. A l'extrémité de ce tube est adapté le petit récipient, destiné à recueillir l'acide. Il est nécessaire de l'entourer d'un mélange frigorifique ou au moins de glace, pour qu'il en échappe moins à la condensation.

L'acide cyanhydrique se dépose ordinairement dans la première portion du tube sur le marbre ; mais, avec une chaleur modérée, on peut lui faire parcourir successivement toute la longueur du tube, le laisser plus ou moins de temps en contact avec le chlorure de calcium, et enfin le faire passer dans le récipient. Il faut employer l'acide chlorhydrique concentré et en quantité inférieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer tout le prussiate de mercure ; on peut utiliser le résidu en y ajoutant une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique pour préparer une solution aqueuse d'acide cyanhydrique.

L'étude de cette préparation a été reprise par MM. Bussy et Buignet, qui ont proposé d'ajouter un équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque au cyanure de mercure. Cette addition a pour but de former avec le sublimé corrosif produit une combinaison stable qui en isolant le bichlorure de mercure l'empêche de fixer une portion de l'acide cyanhydrique produit (*Journal de pharmacie et de chimie* t. XLV, p. 292, *et Ann. chim.*, 4e s., t. III , p. 233).

L'acide ainsi obtenu n'est pas complètement pur ; M. Arm. Gautier a démontré que le produit préparé par la méthode de Gay-Lussac ne renfermait que 99,10 à 99,20 pour cent d'acide anhydre (Des nitriles des acides gras, par M. Arm. Gautier. *Annales de chimie et de physique*. 4e série, t. XVII, p. 203. 1869).

On peut encore obtenir l'acide cyanhydrique anhydre en décomposant le cyanure de mercure ou mieux le cyanure

d'argent parfaitement desséché par un courant d'hydrogène sulfuré.

Le meilleur procédé consiste à traiter le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique. Voici les précautions que l'on doit prendre dans cette préparation. Dans une cornue tubulée munie d'un tube de sûreté on place : sable siliceux, 4 parties ; cyanure jaune en poudre, 10 parties ; eau 14 parties préalablement mélangées à 8 parties d'acide sulfurique ordinaire. Un long et large tube incliné, adapté au col de la cornue, permet à l'acide cyanhydrique de se dégager, tandis qu'il laisse s'écouler sans cesse dans la cornue les parties moins volatiles. L'acide est reçu ensuite sur une longue colonne verticale de chlorure de calcium, et vient se rendre dans un récipient à deux tubulures, placé dans l'eau tiède, contenant lui-même un peu de chlorure de calcium fondu. Enfin un dernier tube le conduit dans le récipient placé dans la glace. Il est bon de chauffer à la fin de l'opération toute la colonne de chlorure de calcium : elle retient une notable quantité de gaz cyanhydrique qui semble contracter avec lui une combinaison instable que l'eau et la chaleur détruisent. On s'arrête quand le haut de la colonne à chlorure de calcium commence à s'hydrater. On obtient ainsi 18 parties d'acide anhydre pour 100 de cyanure jaune employé (Arm. Gautier).

Synthèse.— Clouet (*Ann. de chimie*, 1re sér., t. XI. p. 30) réalisa le premier la synthèse de l'acide cyanhydrique en dirigeant un courant d'ammoniaque sur du charbon porté au rouge.

$$C^2 + 2\,Az\,H^3 = C^2\,Az\,H,\ Az\,H^3 + H^2.$$

Nous sommes entrés du reste dans les détails de la synthèse de l'acide cyanhydrique à propos de celle du cyanogène (voir page 12).

Analyse. — La composition de l'acide cyanhydrique a été déterminée par Gay-Lussac au moyen de l'eudiomètre en se servant d'un mélange maintenu vers 25° d'oxygène et de vapeurs d'acide cyanhydrique. Ce mélange détone sous l'action de l'étincelle électrique.

On peut aussi faire passer un poids connu de vapeur cyanhydrique sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge. Le charbon donne de l'acide carbonique, l'hydrogène de l'eau et le gaz azote est recueilli. Du poids de ces différents corps on déduit la composition représentée par la formule C^2AzH.

La considération des densités montre que l'acide cyanhydrique est composé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation. Si l'on ajoute en effet.

à la demi-densité du cyanogène.	0,9030
la demi-densité de l'hydrogène.	0,0346
On trouve.	0.9376

qui diffère peu de la densité trouvée pour l'acide cyanhydrique.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique pur cristallise à —14 et bout à 26°,1 ; c'est un liquide incolore, d'une odeur d'amandes amères, inaltérable à l'air et à la lumière ; ses cristaux sont nacrés, translucides ou transparents, comme cireux ; ils se tordent sans casser, à la façon d'une feuille d'étain. On peut obtenir des cristaux de 3 à 4 centimètres de longueur enchevêtrés comme les cristaux de bisulfite de soude. M. Gautier pense qu'ils appartiennent au système du prisme droit à base rhombe.

A 7°, la tension de vapeur de l'acide cyanhydrique anhy-

dre est égale à 369 mm. 82 ; à 13°,25 elle atteint 672 millim.

Sa densité est 0,7058 à + 7° et 0,697 à + 18°.

Sa densité de vapeur prise par M. Gautier oscille entre 0,969 et 0,903, suivant que la température est de 31° ou de 197°. La densité théorique est de 0,935. Gay-Lussac avait donné le chiffre 0,9476.

L'acide cyanhydrique est, extrêmement vénéneux, c'est un violent tétanique : nous insistons du reste dans la deuxième partie de cette thèse sur l'action qu'il exerce sur l'organisme.

Données thermochimiques. — La chaleur de formation de l'acide cyanhydrique à partir des éléments (c diamant) est d'après M. Berthelot égale à — 14,100 calories pour l'acide gazeux; — 8,400 calories pour l'acide liquide, et — 8,000 calories pour l'acide dissous. L'acide cyanhydrique gazeux est donc un corps endothermique. En se condensant à l'état liquide, il dégage 5,700 calories et en se dissolvant dans un excès d'eau il abandonnerait 400 calories (Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 375).

Action de la chaleur. — Sous l'action des étincelles électriques, l'acide cyanhydrique gazeux fournit de l'acétylène et de l'azote.

$$2(C^2AzH) = C^4H^2 + Az^2.$$

Cette décomposition est limitée par une action inverse, l'azote et l'acétylène pouvant fournir dans ces conditions de l'acide cyanhydrique, ainsi que nous l'avons vu à propos de la synthèse du cyanogène (Berthelot).

L'acide cyanhydrique liquide, chauffé pendant plusieurs heures en vase clos à la température de 100°, se transforme en une masse noire compacte sans dégagement de gaz (P. de Girard, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 344).

Action de l'oxygène. — L'acide cyanhydrique peut être enflammé en présence de l'air ou de l'oxygène, et il brûle alors avec une flamme bleuâtre.

Il se forme, lorsque l'oxydation est complète, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote.

Un mélange d'oxygène et de vapeurs d'acide cyanhydrique maintenu à 25° peut détoner sous l'action de l'étincelle. C'est en se basant sur cette propriété que Gay-Lussac a fait l'analyse de l'acide cyanhydrique.

Chlore. — Le chlore et le brome mis en présence de l'acide cyanhydrique anhydre fournissent du chlorure et du bromure de cyanogène C^2AzCl et C^2AzBr. Nous insistons plus loin sur ces réactions.

Hydrogène.— Lorsque l'on fait agir l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'acide cyanhydrique, ou mieux lorsque l'on traite cette même solution par du zinc et de l'acide sulfurique, on obtient d'après la réaction générale de Mendius de la méthylamine.

$$C^2AzH + 2H^2 = C^2H^5Az.$$

(*Ann. der chem. und pharm.*, t. CXXI p. 129.)

Sous l'action de l'acide iodhydrique gazeux vers 300°, l'acide cyanhydrique fournit du formène et de l'ammoniaque (Berthelot).

$$C^2AzH + 3H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

Eau. — D'après les travaux de MM. Bussy et Buignet et ceux de M. Armand Gautier, il ne semble pas exister d'hydrates d'acide cyanhydrique doués de stabilité. MM. Bussy et Buignet ont étudié cette question avec beaucoup de soin et ont remarqué : que par son mélange avec l'eau, l'acide

cyanhydrique donne lieu, tout à la fois à un abaissement très notable de température, et à une contraction de volume considérable; que ces deux effets ont une marche parallèle, et que le maximum, pour l'un comme pour l'autre, correspond à trois équivalents d'eau pour un d'acide cyanhydrique.

Acides. — Les acides énergiques convertissent l'acide cyanhydrique hydraté en acide formique et en ammoniaque.

L'action des hydracides a été particulièrement étudiée par M. A. Gautier.

Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sec à travers de l'acide cyanhydrique anhydre, maintenu a — 15° dans un matras, une grande quantité d'acide chlorhydrique entre en solution.

Quand la liqueur est saturée, on la retire de la glace et on peut s'assurer, par la distillation immédiate, qu'il n'y a pas eu de combinaison. Mais si l'on scelle le matras et qu'on le maintienne pendant quelques instants dans un bain à 35 ou 40°, puis qu'on le laisse refroidir, il se produit à un moment donné une vive réaction, le mélange s'échauffe et la masse cristallise. On refroidit, on décante le liquide restant, et l'on répète plusieurs fois la même opération pour transformer en chlorhydrate la majeure partie de l'acide cyanhydrique employé.

Pour obtenir cette combinaison pure et sèche, on la laisse d'abord dans un bain de 40 ou 50 degrés, dans le matras même ou elle s'est déposée. On la pulvérise ensuite rapidement et on la soumet pendant quelques instants, dans le vide, à une température de 30°.

On obtient ainsi un corps blanc cristallin, sans odeur, de saveur acide, très hygrométrique, soluble dans l'eau,

l'alcool anhydre, l'acide acétique monohydraté, le chloroforme, mais s'altérant dans chacun de ces dissolvants, surtout dans le premier, avec beaucoup de rapidité. L'éther anhydre ne le dissout pas.

Soumis à l'action d'une douce chaleur, il jaunit, déjà avant 100°; mais si l'on le chauffe brusquement au bain d'huile, il fond partiellement et se volatilise à la façon du sel ammoniac, sans laisser de résidu; toutefois une portion se dédouble complètement en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique. Dans le vide sec, la dissociation peut amener la disparition du corps solide tout entier.

L'analyse de ce composé a conduit à la formule C^2AzH, HCl (A. Gautier. Des nitriles des acides gras, *Ann. chim.*, 1859, p. 103).

Si l'on fait réagir l'acide bromhydrique sur l'acide cyanhydrique anhydre à basse température, les deux corps se combinent aussi, mais le composé, obtenu a pour formule $2C^2AzH,3HBr$. C'est un corps blanc cristallin sans odeur, volatil au dessus de 100°, se décomposant facilement au contact de l'air (Gautier.).

L'acide iodhydrique fournit dans les mêmes conditions un composé analogue ayant pour formule C^2AzH,H. Ses propriétés sont à peu près identiques à celles des corps précédents; seulement, lorsqu'on le chauffe, il se détruit rapidement, presque avec explosion, en dégageant des vapeurs d'iode et d'acide cyanhydrique.

Oxydes. — En présence des oxydes métalliques, l'acide cyanhydrique se comporte comme les hydracides; il fournit par double décomposition de l'eau et des cyanures.

$$CyH + MO = MCy + HO.$$

Sels. — L'acide cyanhydrique anhydre se combine avec

plusieurs chlorures. Lorsqu'on verse de l'acide cyanhydrique anhydre sur du perchlorure de fer sublimé, la combinaison s'effectue avec bruissement, et le produit se dissout avec une couleur rouge dans l'excès d'acide. Le liquide se prend peu de temps après en une masse de cristaux rouge brun répondant à la formule $2C^2AzH, Fe^2Cl^3$. Ce composé se détruit en présence de l'eau.

Les perchlorures d'antimoine, d'étain et de titane, fournissent aussi avec l'acide cyanhydrique anhydre des composés cristallisés.

Certains sels produisent sur l'acide cyanhydrique une action particulière qui a été étudiée avec soin par MM. Bussy et Buignet. (*Annales de chimie*, 4e série, t. III, p. 247.)

Lorsqu'on mêle du bichlorure de mercure en poudre impalpable et de l'acide cyanhydrique anhydre, on n'observe aucun phénomène apparent. Le sel se maintient à l'état solide, aucun changement ne survient dans la température, et l'acide cyanhydrique bout au même degré exactement que lorsqu'il est seul. Il n'y a donc, en apparence au moins, aucune action entre ces deux substances. Mais si, au lieu du liquide anhydre, on emploie le même corps étendu de quatre fois environ son poids d'eau, ce sel se dissout complètement et instantanément; en même temps, la température s'élève de plus de 15°, et le point d'ébullition du liquide passe de 40 à 55°. Cependant il ne paraît pas y avoir de réaction chimique entre l'acide prussique et le bichlorure. Ce dernier reste intact comme résidu si l'on évapore la solution dans le vide, au-dessus de la chaux. Cette affinité d'un ordre particulier, qui provoque certaines des manifestations accompagnant les combinaisons ou les réactions chimiques, se révèle encore d'une manière frappante dans l'expérience suivante : si l'on met en présence du calomel et de l'acide cyanhydrique étendu à 10 p. 100, le sel

mercuriel se dissout peu à peu, en se décomposant en sublimé et en mercure métallique restant comme résidu.

L'affinité de l'acide cyanhydrique pour le bichlorure de mercure est donc assez puissante pour déterminer, par simple contact à froid, la transformation du perchlorure de mercure en bichlorure. Et MM. Bussy et Buignet ajoutent : « Cette expérience nous a rappelé une observation déjà fort ancienne faite dans les pharmacies, à savoir que, lorsqu'on ajoute à une émulsion d'amandes amères du protochlorure de mercure, celui-ci prend une couleur noirâtre due à la séparation du mercure métallique, phénomène qui n'a pas lieu lorsque l'on substitue les amandes douces aux amandes amères. »

L'acide cyanhydrique hydraté dégage l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais n'attaque pas les autres carbonates.

Les sels d'argent fournissent avec l'acide cyanhydrique un précipité blanc caillebоté insoluble dans l'acide azotique froid, mais soluble dans l'acide azotique bouillant, dans l'ammoniaque, dans l'hyposulfite de soude et dans le cyanure de potassium.

Acétylène. — L'acide cyanhydrique gazeux réagit sur l'acétylène pour donner de la pyridine. (Ramsay.)

$$2\,C^4H^2 + C^2AzH = \underbrace{C^{10}H^5Az}_{\text{Pyridine.}}$$

Cette réaction est tout à fait comparable à celle de M. Berthelot, dans laquelle trois équivalents d'acétylène se polymérisent pour donner la benzine.

Dans la polymérisation de trois équivalents d'acétylène, l'acide cyanhydrique peut se substituer à un de ces équivalents, sans que la réaction soit entravée. C'est sur cette

expérience qu'on s'est appuyé pour faire une théorie de la série pyridique.

ACIDE POLYCYANHYDRIQUE.

Lorsque l'acide cyanhydrique n'est pas préparé par le procédé de M. Ar. Gautier, c'est-à-dire lorsqu'il n'est pas tout à fait pur, il ne tarde pas à se décomposer en donnant des matières brunes contenant, parmi d'autres produits, un polymère de l'acide cyanhydrique. Ce composé, entrevu par M. Gautier, a été isolé et étudié par Lange (*Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 99) et par R. Wippermann. (Id., t. VII, p. 767, sur l'acide tricyanhydrique polymère de l'acide cyanhydrique.)

Lorsque l'on traite par l'éther la masse brune qui provient de l'altération de l'acide cyanhydrique, on obtient, en évaporant la plus grande partie du liquide, une masse feuilletée peu soluble dans l'eau froide et pouvant être décolorée par le noir animal. Le résidu de l'évaporation dans le vide repris par l'alcool fournit des prismes assez volumineux, paraissant appartenir au système triclinique. Ces cristaux présentent la même composition centésimale que l'acide cyanhydrique; ils fondent vers 180° lorsqu'on les chauffe rapidement; sans quoi, ils s'altèrent. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse seule ou additionnée d'acide sulfurique donne, par une ébullition prolongée, des matières brunes, ce qui semble indiquer que ce polymère se forme tout d'abord dans la décomposition lente de l'acide cyanhydrique.

L'acide polycyanhydrique chauffé avec de l'eau de baryte ou de l'acide iodhydrique fournit du glycocolle, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

CYANURES MÉTALLIQUES.

Généralités. — Les combinaisons que forme le cyanogène avec les métaux ont pour formule générale C^2AzM ou CyM, et sont comparables aux composés binaires que fournissent le chlore, le brome et l'iode. De même que les sels haloïdes, les cyanures peuvent être obtenus le plus souvent, ainsi que M. Berthelot l'a démontré, en faisant réagir directement le cyanogène sur les métaux.

L'acide cyanhydrique, en présence des hydrates métalliques, peut fournir des cyanures et de l'eau. Cette réaction doit se faire à basse température ; elle permet d'obtenir, à l'état de pureté, les cyanures alcalino-terreux, le cyanure de zinc, etc.

On peut aussi obtenir les cyanures insolubles par double décomposition, en mettant une solution métallique en présence d'un cyanure alcalin ou de l'acide cyanhydrique.

Les cyanures des métaux, dont les sulfures sont solubles dans l'eau, peuvent être préparés par la digestion du cyanure d'argent avec une solution aqueuse du sulfure métallique.

Enfin les cyanures alcalins prennent naissance lorsqu'on chauffe fortement les matières organiques azotées avec les alcalis caustiques,

Les cyanures, sauf les cyanures alcalins, alcalino-terreux et le cyanure de mercure, sont à peu près insolubles dans l'eau. Calcinés en présence de l'air, ils produisent des cyanates. Chauffés fortement à l'abri de l'air, ils se décomposent, fournissent un métal pulvérulent plus ou moins carburé et une petite quantité de paracyanogène. Ils agissent toujours comme des réducteurs énergiques. Si l'on fait fondre avec

un cyanure alcalin des oxydes très réductibles, tels que les oxydes de plomb, de cuivre, d'antimoine ou d'étain, ces oxydes se réduisent à l'état métallique, et le cyanure passe à l'état de cyanate.

Avec les acides minéraux, notamment avec l'acide sulfurique, la plupart des cyanures dégagent de l'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur.

Les cyanures solubles fournissent en présence de l'azotate d'argent un précipité blanc caillebotté, soluble dans le cyanure de potassium, l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude. L'acide azotique, étendu, ne le dissout pas, mais l'acide azotique concentré et bouillant le dissout. Ce précipité ne noircit pas à l'air aussi facilement que le chlorure d'argent ; il se décompose par la calcination en argent métallique, paracyanogène et cyanogène gazeux, facilement reconnaissable. Traité par une parcelle d'iode, il fournit des aiguilles blanches, caractéristiques, d'iodure de cyanogène.

La solution d'un cyanure additionnée de sulfate ferroso-ferrique, de potasse, puis d'acide chlorhydrique, fournit un précipité de bleu de Prusse. Nous avons insisté déjà sur les précautions à prendre dans cette réaction.

Un cyanure alcalin en solution donne avec l'acide picrique, à chaud, un isopurpurate alcalin $C^{16}H^4KAz^5O^{12}$ d'une coloration rouge intense.

Enfin la solution d'un cyanure alcalin, additionnée d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque ancien, puis chauffée jusqu'à décoloration, donne, avec le chlorure ferrique, très étendu, une coloration rouge intense, caractéristique des sulfocyanates.

Les cyanures sont tous très vénéneux.

Les composés de forme C^2AzM constituent la classe des cyanures simples : nous verrons plus loin que ces corps

peuvent se combiner entre eux, et fournir alors un grand nombre de composés cristallisés, réunis sous la dénomination un peu vague de cyanures doubles.

Il nous était impossible de traiter d'une façon complète tout ce qui a été fait sur les cyanures ; cette thèse, déjà très longue, aurait pris dans ce cas des proportions exagérées.

Nous avons tenu surtout à rappeler les découvertes modernes, laissant dans l'ombre les faits acquis antérieurement à la science, et qu'il est facile de rencontrer dans les ouvrages classiques.

CYANURES SIMPLES.

Cyanure de potassium KC^2Az.

Préparation. — Ce composé se produit en chauffant légèrement du potassium dans du gaz cyanogène ou en calcinant des substances azotées en présence du potassium ou du carbonate de potasse. Nous avons vu déjà, à propos du cyanogène, qu'il est possible d'obtenir aussi le cyanure de potassium en dirigeant de l'azote à haute température sur du charbon imprégné de carbonate de potasse ou en calcinant du salpêtre avec une matière organique.

Le cyanure de potassium s'obtient d'après Wiggers à l'état de pureté (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XXIX, p. 319), en faisant arriver des vapeurs d'acide cyanhydrique dans une solution alcoolique de potasse refroidie, par un mélange réfrigérant. L'alcool à 90° doit renfermer environ 25 p. 100 de potasse. Le cyanure de potassium, peu soluble dans l'alcool, se précipite rapidement : on filtre, on lave à l'alcool, et l'on dessèche dans le vide.

On peut encore préparer le cyanure de potassium par la calcination à l'abri de l'air du ferrocyanure de potassium anhydre, en ayant soin d'éviter une trop haute température, qui décomposerait partiellement le cyanure produit. Le résidu peut être repris par l'alcool et donner ainsi un cyanure relativement pur.

MM. F. et E. Rodgers préparent le cyanure de potassium en calcinant dans un creuset fermé du carbonate de potasse et du bleu de Prusse, et en épuisant le résidu par l'alcool.

Enfin, M. Bunsen a rempli un haut fourneau de couches alternatives de charbon ordinaire et de charbon potassé, et en faisant traverser le tout par un violent courant d'air chaud, qui se dépouillait rapidement de son oxygène, il combinait l'azote au carbone, et obtenait du cyanure de potassium. Ce dernier, très impur, coulait à la base du fourneau, et servait à préparer du ferrocyanure de potassium.

Propriétés. — Le cyanure de potassium, à l'état de pureté, est inodore, mais, en présence de l'acide carbonique de l'air, il possède une faible odeur d'amandes amères. Il se présente en cubes déliquescents, caustiques, vénéneux, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 90°, et presque insolubles dans l'alcool absolu. Sa densité est de 1,52 ; chauffé, il fond en un liquide transparent.

Sa dissolution se convertit lentement au contact de l'air, et plus rapidement à l'ébullition, en formiate de potasse et en ammoniaque.

$$C^2\,AzK + 4\,HO = AzH^3 + C^2HKO^4$$

L'acide carbonique sec est sans action sur le cyanure de potassium également sec. Les solutions de cyanure sont,

au contraire, décomposées par ce gaz ; l'acide carbonique déplace totalement l'acide cyanhydrique. L'air sec et l'hydrogène agissent comme l'acide carbonique, mais la réaction atteint bientôt sa limite, ces gaz ne pouvant saturer la potasse. (L. Naudin et F. de Montholon, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 122.)

Du reste, les acides les plus faibles déplacent facilement l'acide cyanhydrique des cyanures alcalins. Ce fait s'explique facilement si l'on remarque la faible quantité de chaleur + 3cal. que dégage l'union de l'acide cyanhydrique étendu, et de la potasse étendue, par exemple. De plus, le cyanure de potassium, de même que les sels des acides faibles, est en partie décomposé par l'eau. (Berthelot.)

Le cyanure de potassium est un réducteur énergique. L'oxyde de fer fondu avec lui se réduit très vite, et le convertit en cyanate. Lorsque l'on projette de l'oxyde de cuivre sur du cyanure de potassium fondu, l'oxyde est réduit avec incandescence. Il réduitfacilement les oxydes de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine et l'acide arsénieux.

La solution de cyanure de potassium précipite les sels de zinc, de plomb, de chrome, de manganèse, d'argent, etc., en formant des cyanures correspondants, solubles dans un excès de réactif, grâce à la formation de sels doubles. En présence d'un sel métallique, riche en oxygène, le cyanure de potassium est décomposé. M. Baudrimont (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIX, p. 649) a montré que le permanganate de potasse fournissait avec un cyanure des acides carbonique, azotique, azoteux, formique, oxalique, de l'urée et de l'ammoniaque.

Une solution concentrée de cyanure de potassium maintenue à l'ébullition attaque le platine ; une lame de ce métal est transformée dans ces conditions en cyanure double de potassium et de platine avec production d'hydrogène.

Le volume du gaz est en rapport avec le poids du platine dissous. (Deville et Debray. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 241,)

Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une solution maintenue froide de cyanure de potassium à 40 p. 100, on observe un déplacement d'acide cyanhydrique, la liqueur brunit, et plusieurs jours après il se dépose des cristaux radiés de cyanosulfite de potassium $S^2O^4KC^2Az$, H^2O^2. Ce composé cristallise en aiguilles dures, groupées en masses sphériques. Il est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Bouilli avec une solution de potasse, il dégage de l'ammoniaque ; sa solution réduit les sels d'or et d'argent avec dépôt métallique. Soumis à la distillation sèche, il donne de l'eau et de l'acide sulfureux, tandis qu'il reste un mélange de sulfate et de sulfocyanate. Les acides étendus ne dégagent pas les gaz du cyanosulfite de potassium, mais forment un sel acide $S^2O^4KC^2Az, S^2O^4HC^2Az + 3H^2O^2$, qui se précipite à froid à cause de sa faible solubilité, et qui est détruit par l'eau chaude. Dans cette réaction, il se forme un sel double acide, que l'on trouve dans les eaux mères, et qui est une combinaison de cyanosulfite et de bisulfite de potassium. (A. Etard, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 649.)

Le cyanure de potassium est employé dans la dorure et l'argenture, ainsi que dans la photographie. Les médecins l'administrent dans les mêmes cas que l'acide cyanhydrique.

Cyanure de sodium NaCy.

Préparation. — Ce composé peut s'obtenir par des procédés analogues à ceux qui nous ont servi à préparer le cyanure de potassium : calcination du bleu de Prusse et du car-

bonate de soude sec, précipitation du cyanure de mercure par le sulfure de sodium, calcination du ferrocyanure de sodium à l'abri de l'air, etc., etc.

M. Joannis, qui a étudié dernièrement les données thermo-chimiques de quelques cyanures (thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, n° 483, mai 1882), estime que le meilleur procédé pour préparer le cyanure de sodium est celui de Wiggers. (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XXIX.) Nous l'avons décrit précédemment à propos de la préparation du cyanure de potassium.

Propriétés. — Ce corps se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline. Sa chaleur de dissolution à 9° pour un équivalent est de — 0 cal. 50. Sa chaleur de formation depuis le cyanogène gazeux et le sodium est de 60 cal. 4. Pour avoir la chaleur dégagée depuis les éléments, il suffit de retrancher de 60 cal. 4 les 37 cal. 3 absorbées dans la formation du cyanogène gazeux, soit donc 23 cal. 1.

Le cyanure de sodium forme deux hydrates NaCy, 4HO et NaCy,HO (Joannis).

NaCy,4HO. — Cet hydrate se dépose en minces lamelles, par refroidissement d'une solution de cyanure anhydre dans l'alcool. Placé dans le vide, ce composé perd peu à peu toute son eau de cristallisation et fournit du cyanure de sodium parfaitement blanc.

Sa chaleur de dissolution vers 9° est de 4 cal. 4, sa chaleur de formation depuis le cyanure anhydre et l'eau liquide est de 3 cal. 9, et sa chaleur de formation depuis le cyanure anhydre et l'eau solide de + 1 cal. 03.

Ce corps répond aux hydrates connus des chlorures, bromures et iodures de sodium.

NaCy,HO. — On l'obtient dans une dissolution alcoolique plus riche en alcool que celle qui fournissait les cristaux NaCy,4HO.

Lorsqu'on évapore une solution de ce dernier hydrate dans l'alcool à 75°, en présence de chaux vive qui absorbe la vapeur d'eau sans absorber l'alcool, la richesse alcoolique du liquide augmente peu à peu, et, lorsqu'elle atteint 85°, il se dépose des cristaux jaunâtres ne contenant pas d'alcool et correspondant au cyanure de sodium monohydraté. Sa chaleur de dissolution vers 6° est de + 1 cal. 01. Sa chaleur de formation en partant du cyanure de sodium anhydre et de l'eau solide est de — 0 cal. 21.

Cyanure d'ammonium AzH^4C^2Az. — Ce sel est incolore, il cristallise en cubes; il est volatil et très soluble dans l'eau; son odeur est forte et pénétrante.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux de vapeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, unis sans condensation.

On prépare le cyanhydrate d'ammoniaque: 1° en combinant directement l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique; 2° en distillant un mélange d'équivalents égaux de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque ; 3° en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanoferrure de potassium et 10 parties d'eau.

On forme encore le cyanhydrate d'ammoniaque en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons placés dans un tube de porcelaine et portés au rouge. Il se dégage de l'hydrogène et de l'azote, et si le tube communique avec un ballon condensateur suffisamment refroidi, il se dépose dans le ballon des cristaux de cyanhydrate d'ammoniaque. Le cyanure d'ammonium est un des poisons les plus violents; son action énergique sur les animaux semble indiquer que l'ammoniaque n'est pas, comme on l'a admis anciennement, un véritable antidote de l'acide cyanhydrique.

Cyanure de baryum BaCy. — Pour obtenir ce composé anhydre, M. Joannis dessèche avec précaution le cyanure de baryum monohydraté BaCyHO dans un courant d'air sec en élevant progressivement la température. Il obtient ainsi une masse blanche, très hygroscopique, soluble dans l'alcool. Un litre d'eau en dissout 800 gr., un litre d'alcool à 70° maintenu à la température de 14° n'en dissout que 180 gr.

Sa chaleur de dissolution vers 9° est de — 0 cal. 89.

BaCy, 2HO. — Le meilleur mode de préparation consiste à faire arriver de l'acide cyanhydrique anhydre au milieu d'une notable quantité de cristaux d'hydrate de baryte. La masse doit être refroidie et bien agitée pour éviter la présence en certains points d'un excès d'acide cyanhydrique. Les cristaux se transforment en cyanure de baryum qui fond dans l'eau de cristallisation de l'hydrate de baryte. On obtient une solution d'une concentration maximum. Avec la baryte anhydre ou même l'hydrate BaO,HO, la réaction est trop vive et le cyanure se décompose au fur et à mesure de sa production. Vers la fin de la préparation, il est nécessaire de surveiller très attentivement la marche de l'opération pour faire cesser le courant d'acide cyanhydrique avant que les derniers cristaux aient disparu, et de façon à avoir un excès de baryte dissous dans la liqueur. Au moment de l'évaporer, on lui ajoute une quantité d'acide cyanhydrique un peu supérieure à celle qui serait nécessaire pour saturer la baryte restée en dissolution et on la met dans le vide en présence de l'acide sulfurique et d'une petite quantité de potasse caustique qui absorbe rapidement l'excès d'acide cyanhydrique. Cette dissolution, de couleur ambrée, donne, par évaporation, des cristaux prismatiques qui constituent l'hydrate de cyanure de baryum BaCyHO.

Ce sel est déliquescent et se recouvre rapidement à l'air de carbonate de baryte.

BaCy,HO. — L'hydrate précédent abandonné dans le vide en présence de l'acide sulfurique perd un équivalent d'eau et fournit un corps blanc amorphe moins facilement décomposable par la chaleur que le précédent (Joannis).

Ittner avait déjà indiqué précédemment, comme moyen de préparation, l'action de l'acide cyanhydrique sur l'eau de baryte, et Berzélius la calcination du ferrocyanure du baryum à l'abri de l'air.

Cyanure de strontium SrCy,4HO. — On peut préparer ce composé en faisant arriver un courant d'acide cyanhydrique anhydre au milieu de cristaux d'hydrate de strontiane, en prenant les précautions indiquées plus haut à propos du cyanure de baryum. Cet hydrate se présente sous la forme de cristaux blancs, déliquescents, appartenant au système du prisme orthorhombique, et se recouvrant rapidement à l'air d'une couche de carbonate de strontiane. Si l'on essaie de déshydrater ces cristaux, ils se décomposent et perdent en même temps de l'eau et de l'acide cyanhydrique.

La chaleur de dissolution de cet hydrate à la température de 8° dans 100 H^2O^2 est de — 2 cal. 076. Sa chaleur de formation depuis le strontium, le cyanogène gazeux et l'eau solide est de 60 cal. 8 (Joannis).

Cyanure de calcium.—Schulz aurait préparé ce composé anhydre et cristallisé en cubes, en traitant un lait de chaux par de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipitât plus par les sels de magnésie. (*Journ. prakt. chem.*, t. LXVIII, p. 257). M. Joannis qui a repris cette recherche dans le travail que j'ai cité plus haut n'a pas pu obtenir le cyanure de calcium soit anhydre, soit hydraté à l'état solide. Si l'on évapore dans le vide une solution de cyanure de calcium, préparée par l'action de l'acide cya-

nhydrique sur l'eau de chaux, elle reste incolore jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine concentration, puis en peu de temps elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique. Lorsque l'on évapore une semblable solution dans le vide en présence de potasse et d'acide sulfurique, on obtient des cristaux dont la composition répond à la formule 3CaO, CaCy, 15HO (Joannis). Ce composé est analogue à l'oxychlorure d'Henri Rose 3CaO, CaCl, 15HO.

Ces cristaux abandonnés dans le vide perdent de l'eau et de l'acide cyanhydrique et laissent un résidu d'oxyde de calcium. En présence de l'eau et de l'alcool, ils se dédoublent en chaux qui se précipite, et en cyanure de calcium qui se dissout.

La chaleur de formation du cyanure de calcium dissous depuis le calcium et le cyanogène gazeux est de 57 cal. 67 (Joannis).

Cyanure de zinc, ZnCy.— Wœhler a préparé le cyanure de zinc en faisant réagir une solution d'acétate de zinc sur de l'acide cyanhydrique. Le cyanure de zinc se précipite à l'état de poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau. On doit remarquer que dans ce procédé l'acétate de zinc n'est pas entièrement précipité par l'acide cyanhydrique même employé en légerexcès. Oppermann (*Journ. de pharm.* (3), t. XXXVIII, p. 320) a conseillé de substituer à l'acétate de zinc un mélange de sulfate de zinc et d'acétate de potasse acidulé par un peu d'acide acétique.

Bette a proposé de le préparer pour l'usage pharmaceutique en précipitant le cyanhydrate d'ammoniaque par le sulfate de zinc. Enfin on peut l'obtenir par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'hydrate de zinc.

M. Joannis a obtenu le cyanure de zinc cristallisé. Dans

un vase rempli de tubes de verre on a superposé, par ordre de densité, une solution concentrée d'acétate de zinc, une couche d'eau distillée, une dissolution concentrée d'acide cyanhydrique. Ces liquides se mélangent peu à peu par diffusion et il se dépose sur les tubes de verre des cristaux très brillants de cyanure de zinc. Ces cristaux appartiennent au type du prisme orthorhombique. Tandis que le cyanure de zinc amorphe se dissout avec facilité dans les acides étendus, le cyanure cristallisé et pulvérisé ne se dissout qu'avec une extrême lenteur.

La chaleur de formation du cyanure de zinc depuis les éléments est de 29 cal. 3.

Le cyanure de zinc se combine facilement à différents cyanures pour donner des sels doubles. On connaît des sels renfermant un équivalent de cyanure de zinc pour un équivalent de sel alcalin : NaCy,ZnCy (Rammelsberg, *Poggend. Ann.*, t. XLII, p. 112). Certains renferment un équivalent de cyanure de zinc pour deux de cyanure alcalin : ZnCy, 2KCy (Gmelin, *Handb. der chem.*, 4e édition t. IV, p. 339) ; ZnCy, 2AzH^{4}Cy (Coriol et Berthemot, *Journ. de pharm.*, t. XVI ; p. 444). Enfin deux équivalents de cyanure de zinc peuvent se combiner avec un équivalent d'un cyanure métallique : 2ZnCy, BaCy (Rammelsberg). Ce dernier sel dans certaines conditions s'unit à l'ammoniaque et fournit le composé 2 (2ZnCy, BaCy) 3AzH^3 (Bunsen).

Cyanure de cadmium. — Cd,Cy. Rammelsberg a préparé le cyanure de cadmium en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur l'oxyde de cadmium, filtrant la liqueur et évaporant doucement. On peut aussi précipiter une solution saturée de sulfate de cadmium par une solution concentrée de cyanure de potassium pur. On lave le précipité jusqu'à entraînement complet du sulfate de potasse.

Le cyanure de cadmium est un sel blanc, d'un aspect

cristallin, peu soluble dans l'eau (17 gr. par litre à 15°). Sa chaleur de formation est de + 20 cal. (Joannis.)

$$Cd + Cy\ gaz = Cd\ Cy\ solide + 20\ cal.$$

L'oxyde de cadmium laissé en présence d'un excès d'acide cyanhydrique fournit, outre du cyanure de cadmium, un précipité blanc qui, lavé et séché dans le vide, présente la composition 2 Cd Cy, Cd O, 5 H O. (Joannis.)

Cyanure de mercure $C^2 Az\ Hg$.—Ce composé a été découvert par Scheele (Opusc. II, p. 159), qui l'a obtenu en traitant l'oxyde rouge de mercure par l'acide cyanhydrique étendu.

Préparation. — On peut préparer le cyanure de mercure par le procédé de Desfosses (*Journ. de chim. méd.*, t. VI, p. 261). On fait bouillir pendant quinze minutes une partie de ferrocyanure avec deux parties de sulfate mercurique et huit parties d'eau; on sépare le dépôt par filtration et l'on évapore à cristallisation.

Le meilleur moyen consiste à réduire en poudre quatre parties de bleu de Prusse, trois parties d'oxyde de mercure et à faire bouillir le tout avec quarante parties d'eau. Quand la matière est devenue d'un brun clair, on sépare le liquide par filtration et l'on fait bouillir le résidu pendant quelques instants avec une nouvelle quantité d'eau; on filtre, on évapore les liqueurs et l'on fait cristalliser. Nous avons déjà insisté sur cette préparation à propos du cyanogène.

Propriétés. — Le cyanure de mercure forme des prismes à base carrée, blancs, anhydres et inaltérables. Très vénéneux, il possède une saveur métallique et nauséabonde. Il se dissout dans huit parties d'eau à 19° et dans deux parties d'eau à 100°. Il est peu soluble dans l'alcool absolu. Sa densité est de 3,77. Sous l'action d'une élévation de tem-

pérature, il noircit, se ramollit, et fournit, s'il est parfaitement sec, du gaz cyanogène, du mercure et du paracyanogène.

L'acide azotique dissout le cyanure de mercure sans le décomposer. L'acide sulfurique concentré le décompose à chaud.

La solution aqueuse de cyanure de mercure dissout à chaud une grande quantité d'oxyde rouge de mercure. Par refroidissement le liquide abandonne de petites aiguilles qui, d'après Johnston (*Phil. Trans.*, 1839, p. 113) et Schlieper (*Ann. der chem. pharm.*, t. LIX, p. 10), répondent à la formule C^2 Az Hg, Hg O.

Le cyanure de mercure dissous dans l'eau n'est pas précipité par le platine même en portant le liquide à l'ébullition, mais si l'on ajoute du cyanure de potassium il se sépare immédiatement du mercure qui s'allie au platine. (Deville et Debray. *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 241.)

Lorsqu'on expose aux rayons solaires des flacons de chlore contenant une dissolution saturée et bouillante de cyanure de mercure, il se produit peu de temps après des gouttelettes d'une huile pesante jaune qui a été étudiée surtout par M. Bouis (*Ann., de chim. et de phys.*, t. XX, p. 446) et qui répond à la formule C^6 Az^2 Cl^4.

Le cyanure de mercure se combine avec un grand nombre de sels. On connait les composés 2 Cy Hg, KCl (Gmelin), 2 Cy Hg, Na Cl (Poggiale, C. R., t. XXIII, p. 762), 2 Cy Hg, Ba Cl, + 4 Aq (*Brett, Philos. Magaz. and journ. of science*, t. XII, p. 235).

On peut obtenir aussi les sels :

2 Cy Hg, Sr Cl + 6 aq.
2 Cy Hg, Ca Cl + 6 aq.
2 Cy Hg, Zn Cl + 6 aq.
2 Cy Hg, Mn Cl + 3 aq, etc.

La combinaison peut avoir lieu avec un bromure ou un iodure :

2 Cy Hg, K Br.
2 Cy Hg, Ba Br + 6 aq, etc.

L'azotate d'argent fournit des prismes incolores semblables au salpêtre, peu solubles dans l'eau froide, très soluble à chaud, répondant à la formule $2CyHg, AzO^5AgO + 4Aq$ (Wœhler, *Ann. Pog.*, t, I, p. 231.)

Le chromate de potasse donne suivant MM. Caillot et Podevin (*Journ. pharm.*, XI, p. 246) de gros cristaux jaunes clairs, fort solubles dans l'eau et contenant 2 Hg Cy, KO, CrO^3.

Enfin Backmann a démontré que le cyanure de mercure s'unit facilement aux sulfocyanates, et Clève a décrit un certain nombre d'autres composés du même ordre (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 71).

L'acide cyanhydrique déplace l'acide chlorhydrique en réagissant sur le chlorure de mercure ; au contraire si l'on fait agir sur le cyanure de mercure de l'acide chlorhydrique fumant, l'acide cyanhydrique est déplacé. La potasse précipite l'oxyde de mercure du chlorure, tandis qu'elle ne précipite pas une solution de cyanure. De plus, l'oxyde de mercure qui est insoluble déplace la potasse, base soluble dans une solution de cyanure de potassium. Ces faits qui, au premier abord, semblent paradoxaux et sont en opposition absolue aux lois de Berthollet, s'expliquent très bien si l'on tient compte des conditions thermiques des phénomènes. L'union de l'acide cyanhydrique avec l'oxyde de mercure, pour former le cyanure de mercure dissous, dégage + 15 cal. 5 ; ce chiffre est fort supérieur à la chaleur dégagée par l'union de la potasse avec le même acide (+ 3 cal.), ce qui explique le déplacement de la potasse par

l'oxyde de mercure dans le cyanure de potassium. Le chiffre de + 15 cal. 5 l'emporte, d'autre part, sur la chaleur dégagée par l'union de l'acide chlorhydrique étendu avec l'oxyde de mercure (+ 9 cal. 45) ; aussi l'acide chlorhydrique décompose-t-il le cyanure de mercure en dissolution étendue. Mais à l'état anhydre la réaction est inverse, parce que l'acide chlorhydrique gazeux dégage au contraire plus de chaleur que l'acide cyanhydrique gazeux en s'unissant à l'oxyde de mercure : + 28 cal. 4, au lieu de + 23 cal 2. L'acide chlorhydrique anhydre possède en plus, par rapport à l'acide hydraté, l'énergie que celui-ci a perdue en formant un hydrate défini. (Berthelot, *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 388, et *Mécanique chimique*, t. II, p. 547.)

Cyanure Palladeux PdC^2Az. —Lorsque l'on mélange un sel palladeux avec du cyanure de mercure, il se produit un précipité blanc qui est le cyanure palladeux. (Berzélius, *Ann. Poggend*, t. XIII, p. 460.)

Cette réaction est importante puisqu'elle a permis à Wollaston de découvrir le palladium en 1803. On sait que pour obtenir ce métal on traite le mélange de platine, d'iridium, de palladium, de rhodium et de ruthénium qui reste comme résidu de la préparation du platine, par de l'eau régale. Le liquide est ensuite neutralisé par le carbonate de soude et traité par le cyanure de mercure qui en précipite le palladium. Le cyanure palladeux fournit par sa calcination le palladium métallique.

Berzélius s'appuyant sur la théorie vague de l'affinité faisait ressortir cette intéressante propriété en disant que le palladium ayant plus d'affinité pour le cyanogène qu'aucun autre métal était précipité de ses dissolutions neutres par le cyanure mercurique. (Berzélius. *Traité de chimie*, t. L, p. 310.) Il était en effet assez curieux de voir que les

sels palladeux étaient seuls précipités par le cyanure de mercure.

L'explication de ce phénomène vient d'être donnée par la mesure de la chaleur de formation du cyanure palladeux. (Joannis. *Comptes rendus*, t. XCV, p. 295.)

Des expériences faites par M. Joannis, on déduit les chaleurs de neutralisation suivantes :

PdO précipité + HCl étendu = Pd Cl pr. + HO..... + 5 cal. 4.
PdO pr. + H Br — = Pd Br pr + HO..... + 7 cal. 4.
PdO pr. + H I — = Pd I pr. + HO..... + 17 cal. 9.
PdO pr. + H Cy — = PdCy pr. + HO..... + 22 cal. 4.

L'acide cyanhydrique l'emporte donc sur les trois autres hydracides et l'on comprend qu'il décompose non seulement le chlorure et le bromure palladeux dissous dans les sels de potassium correspondant, mais aussi l'iodure palladeux précipité.

CYANURES DOUBLES.

Les cyanures simples insolubles dans l'eau se dissolvent pour la plupart dans les cyanures alcalins et fournissent alors des sels doubles, le plus souvent bien cristallisés. Tantôt les combinaisons ainsi obtenues sont de véritables cyanures, toxiques, peu stables, se dédoublant avec facilité sous l'influence des acides étendus et dégageant alors de l'acide cyanhydrique. Tel est par exemple le composé formé par l'union du cyanure de nickel et du cyanure de potassium, qui sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu fournira du cyanure de nickel insoluble, du chlorure de potassium et de l'acide cyanhydrique.

$$Cy\,Ni,\ KCy + HCl = CyNi + KCl + CyH.$$

Tantôt au contraire certains cyanures, ceux de fer, par exemple, formeront en s'unissant à un cyanure alcalin, un composé stable, non toxique, ne se scindant pas par l'addition d'un acide dilué et comparable aux sels halogènes par le dégagement de chaleur qui en accompagne la formation. Dans un sel de cette catégorie, la présence du fer ne saurait y être décelée par l'emploi des réactifs qui servent à en manifester l'existence, mais le métal alcalin sera toujours facilement mis en évidence.

Les deux espèces de cyanures doubles fournissent une double décomposition en présence de solutions métalliques, mais pour ceux de la deuxième espèce la décomposition ne porte en général que sur le métal alcalin du cyanure double, comme si celui-ci ne constituait qu'un sel unique à base de potassium ou de sodium.

Si nous prenons, par exemple, la combinaison formée par le cyanure de fer et le cyanure de potassium, et que nous mettions sa dissolution en présence de sulfate de cuivre, nous obtiendrons un précipité brun marron, tandis que le sulfate de potasse restera en dissolution et le précipité obtenu ne se dédoublera pas plus en présence des acides étendus que la combinaison de cyanure de fer et de potassium.

Partant de ces observations, Gay-Lussac fut conduit à considérer ce composé comme résultant de la combinaison du potassium avec un radical particulier qu'il désigna sous le nom de cyanoferre et dont il exprima la composition par la formule $FeCy^3$. Le cyanure de fer et de potassium fut alors représenté par la formule $FeCy^3K^2$. On lui donna le nom de ferrocyanure de potassium pour bien indiquer que dans ce corps c'était le potassium qui pouvait être remplacé par un autre métal.

Avec le sulfate de cuivre on obtiendrait en effet $FeCy^3Cu^2$,

avec les sels de plomb $FeCy^3Pb^2$, avec ceux d'argent $FeCy^3Ag^2$, c'est-à-dire les ferrocyanures de cuivre, de plomb et d'argent.

La préparation du composé $FeCy^3H^2$ (acide ferrocyanhydrique), dans lequel H^2 tenait la place du métal facilement remplaçable dans les combinaisons précédentes, vint apporter un grand appui à l'hypothèse de Gay-Lussac.

Et de même que nous avons obtenu un groupement particulier dans lequel le fer n'était plus décelé par ses réactifs habituels, de même nous pourrons obtenir des groupements similaires dans lesquels le chrome, le cobalt, le platine, perdront leurs caractères propres et tiendront la place du fer. Ces radicaux pourront comme le cyanoferre de Gay-Lussac s'unir à des métaux ou à l'hydrogène, et fournir alors de nombreux composés dont certains posséderont une grande stabilité.

La résistance à la décomposition que présente ces combinaisons tient ainsi que l'a démontré M. Berthelot au dégagement considérable de chaleur qui en accompagne la formation. Prenons pour exemple le ferrocyanure de potassium : « On sait que le protoxyde de fer déplace un tiers de la potasse dans le cyanure de potassium et se dissout dans la liqueur, en formant du cyanoferrure dissous et de la potasse libre. Or, ce déplacement de la potasse par l'oxyde de fer se produit parce que la formation du sel répond à un dégagement de chaleur considérable.

$3CyK$ étendu $+ FeO$ précipité $= Cy^3FeK^2$ dissous $+ KO$ dissoute : $+ 30$ cal. 6.

Ce phénomène est complexe parce qu'il y a non seulement déplacement d'une base soluble par une base insoluble, mais aussi formation d'un sel double.

Un équivalent d'oxyde ferreux déplace d'abord trois

équivalents de potasse et forme de l'acide ferrocyanhydrique.

$$\left.\begin{array}{l} 3CyK \text{ dissous} = 3CyH \text{ dis.} + 3KO \text{ dissoute, absorbe : } - 9,0 \\ 3CyH \text{ dissous} + FeO \text{ préc.} = Cy^{3}FeH^{2} \text{ étendu, dégage : } + 12,3 \end{array}\right\} + 3,3.$$

L'acide ferrocyanhydrique se combine aussitôt avec deux des équivalents de la potasse, ainsi devenus libres, en dégageant : $+ 13,5 \times 2 = 27$ cal.

Et si à ces 27 calories on ajoute 12 cal. 3, on trouve comme total + 39 cal. 3 pour les trois équivalents d'oxyde combiné avec l'acide cyanhydrique, au lieu de + 9 cal. dégagées par trois équivalents de potasse. On conçoit dès lors que l'oxyde de fer déplace la potasse dans le cyanure de potassium.

Remarquons encore que chaque équivalent de potasse uni à l'acide ferrocyanhydrique dégage + 13 cal. 5, soit à peu près le même chiffre que pour l'acide chlorhydrique : ce qui explique pourquoi l'acide ferrocyanhydrique est comparable aux hydracides et possède une plus grande énergie que l'acide cyanhydrique lui-même. » (Berthelot, *Mécanique chimique*, t. II, p. 699.)

La plupart des chimistes admettant les idées de Gay-Lussac ont désigné les cyanures doubles stables par des noms particuliers : ferrocyanures, ferricyanures, cobaltocyanures, chromo et chromicyanures, etc.

Nous ne devons pas oublier que cette division des cyanures en deux classes est plutôt apparente que réelle ; c'est ainsi que le manganocyanure de potassium par exemple, bien qu'il ne précipite pas de manganèse par les carbonates alcalins ou les alcalis étendus, est décomposable par les acides étendus. Par ses propriétés, ce composé appartient aux deux classes. Nous ne pouvons dire réellement qu'une chose, c'est que lorsque la combinaison des

deux cyanures dégage dans sa formation beaucoup de chaleur, le composé est stable, ainsi que l'a démontré M. Berthelot; lorsqu'elle en dégage peu, le sel formé est instable.

Nous dirons quelques mots des principaux cyanures doubles sans trop nous étendre sur ce sujet, qui à lui seul pourrait nous fournir plus d'un volume.

Ferrocyanure de potassium $Cy^3FeK^2,3HO$. — Ce sel est connu aussi sous les noms de prussiate jaune, de cyanure jaune et de cyanoferrure de potassium.

Préparation. — On obtient ce composé en chauffant, en présence du fer, un mélange de carbonate de potasse et de matières animales calcinées; il se forme, aux dépens de l'azote contenu dans ces matières, du cyanogène qui se combine à la potasse et au fer; on lessive la masse et l'on obtient par l'évaporation des eaux de lavage des cristaux de ferrocyanure de potassium.

On a préparé aussi industriellement le prussiate de potasse en chauffant du charbon chargé d'une solution de carbonate de potasse, dans un courant d'azote, que l'on se procure en faisant passer de l'air atmosphérique sur du coke incandescent qui le dépouille de son oxygène; le charbon se combine à l'azote en présence de la potasse; on le chauffe ensuite avec de l'eau et du carbonate de fer natif, et l'on obtient ainsi une solution de ferrocyanure de potassium.

Dans le laboratoire, on peut obtenir du ferrocyanure de potassium en faisant bouillir un mélange de bleu de Prusse et de carbonate de potasse.

Nous rappellerons enfin que d'après M. Gélis le sulfure de carbone et l'ammoniaque peuvent se combiner à la tem-

pérature ordinaire et fournir ensuite à 100° le sulfocyanate d'ammoniaque qu'il est facile de transformer d'abord en cyanure, ensuite en ferrocyanure de potassium.

Les essais industriels qui avaient été tentés dans cette voie étaient peu satisfaisants. Les appareils présentaient une certaine difficulté de construction et les pertes de sulfure de carbone dues à sa facile volatilisation étaient beaucoup trop grandes.

On a repris dans ces derniers temps cette préparation synthétique et MM. N. de Günzburg et J. Tcherniac ont pris un brevet en 1878 pour la mise en pratiqne du procédé Gélis.

Ils ont pu éviter les pertes d'ammoniaque et les réactions secondaires qui avaient arrêté leurs devanciers et ils sont parvenus à produire industriellement le ferrocyanure de potassium dans leur usine de Saint-Denis.

Ce procédé d'une pratique remunératrice semble destiné à faire disparaître la fabrication par la méthode plus barbare des déchets azotés.

Voici les diverses phases de la préparation synthétique du ferrocyanure, la théorie en est assez compliquée :

1° Le sulfure de carbone et l'ammoniaque s'unissent directement en vase clos et sous pression pour donner du sulfothiocarbamate d'ammoniaque

$$C^3 S^4 + 2\,Az\,H^3 = C^3 S^4 Az^2 H^6$$

Le sulfure de carbone apporte ici, dès le début, le carbone qui devra entrer dans l'équivalent de ferrocyanure.

2° En présence de l'eau, à 105°, le sel précédent fournit du sulfocyanate d'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré

$$C^3 S^4 Az^2 H^6 = C^3 Az\,S^3 Az\,H^4 + H^2 S^2$$

3° Afin de ne pas perdre d'ammoniaque dans les traitements on distille le sulfocyanure d'ammonium avec de la chaux, on recupère l'ammoniaque qui rentre dans la fabrication et l'on a du sulfocyanure de calcium

$$C^2\,Az\,S^2\,Az\,H^4 + CaO\,HO = C^2\,Az\,S^2\,Ca + Az\,H^3 + H^2\,O^2$$

On transforme encore ce sel en sulfocyanure de potassium

$$2\,(C^2\,Az\,S^2\,Ca) + S^2\,O^4\,K^2\,O^2 = 2(C^2\,Az\,S^2\,K) + S^2\,O^4\,Ca^2\,O^2$$

Ce sulfocyanure est évaporé et *parfaitement* desséché.

4° On mélange intimement le sulfocyanure de potassium rigoureusement sec avec de la fonte pulvérisée afin de le désulfurer et on chauffe à 444°.

$$C^2\,Az\,S^2\,K + 2\,Fe = 2Fe\,S + C^2\,Az\,K$$

Il se forme alors du cyanure de potassium et du sulfure de fer.

5° Mais lorsqu'on redissout la masse dans l'eau ce n'est pas du cyanure de potassium qu'on obtient, mais bien du ferrocyanure en vertu d'une réaction secondaire

$$3C^2\,Az\,K + Fe\,S = Fe\,(C^2\,Az)^3\,K^2 + K\,S$$

On n'a plus qu'à séparer le ferrocyanure par cristallisation.

Presque toutes ces transformations se font à l'abri de l'air dans un appareil continu formé par une rangée d'autoclaves chauffés à la vapeur et communiquant entre eux par des séries de tubes plongeurs à robinet. Une pompe centrale permet de remplir ou de vider les appareils sans les ouvrir. Dans ces traitements, 20 % environ de sulfure de carbone échappait par gazéification, entraîné par l'hydrogène sulfuré et rendu incondensable. On est parvenu à le faire rentrer dans la fabrication en faisant barboter l'hy-

drogène sulfuré dans des huiles lourdes de pétrole. Le carbure fixait par dissolution le sulfure de carbone et une distillation suffisait ensuite pour l'en séparer.

Il est un autre point important de la fabrication, c'est la calcination du sulfocyanure de potassium avec le fer. Cette réaction ne réussit qu'entre les températures de 440° et 450° et l'on n'a pas hésité, pour la mener à bien, à installer industriellement des étuves à vapeur de soufre qui maintiennent le produit à une température rigoureusement constante.

Propriétés. — Sel jaune citron, transparent, flexible, de densité égale à 2,05, cristallisant dans le système du prisme rhomboïdal oblique, se dissolvant à 15° dans 4 parties d'eau. L'alcool le précipite de cette solution à l'état de sable cristallin. Chauffé à 100°, ou maintenu dans une atmosphère dépouillée d'humidité, le ferrocyanure de potassium blanchit et perd ses trois équivalents d'eau.

La chaleur de formation du ferrocyanure de potassium solide est de 183 cal. 6. (Berthelot.)

A l'abri de l'air, ce sel fond au-dessous du rouge et dégage par une élévation de température plus forte du gaz azote en laissant un résidu formé de cyanure de potassium et de fer plus ou moins carburé.

Lorsqu'on le calcine en présence de l'air, il fournit du cyanate de potasse et du peroxyde de fer. Un mélange de ferrocyanure de potassium et de peroxyde de manganèse prend feu quand on le chauffe à l'air et donne les mêmes produits.

Fondu avec du soufre, il s'y combine et se convertit en sulfocyanure de potassium.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le ferrocyanure de potassium dégage de l'oxyde de carbone et donne un résidu de sulfate de potasse, de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de fer. Lorsqu'on traite le ferrocyanure

par l'acide sulfurique étendu, il se produit de l'acide cyanhydrique, du sulfate de potasse et un sel blanc insoluble dans l'eau, le ferrocyanure de potassium et de fer.

Si l'on fait bouillir une solution de ferrocyanure de potassium avec du cyanure d'argent, il se produit du cyanure ferreux, et la solution renferme du cyanure d'argent et de potassium.

Lorsque l'on fait passer du chlore dans la solution de ferrocyanure de potassium, il se produit du chlorure de potassium et un sel rouge que nous étudierons plus loin, le ferricyanure de potassium.

$$2Cy^3FeK^2 + Cl = Cy^6Fe^2K^3 + KCl.$$

Si l'on met une solution de ferrocyanure de potassium en présence de sels métalliques, le ferrocyanure échange son potassium contre la plupart des métaux, et l'on obtient des précipités de couleur caractéristique qui présentent une grande importance en analyse.

C'est ainsi que l'on obtient les ferrocyanures suivants :

$$Cy^3FeZn^2 + 3HO$$
$$Cy^3FeCu^2 + 3HO$$
$$Cy^3FePb^2 + 3HO$$
$$Cy^3FeAg^2$$

Il peut arriver que la moitié seulement du potassium soit remplacée. On obtient alors de nouveaux composés, tels que :

$$Cy^3Fe, BaK + 3HO$$
$$Cy^3Fe, CaK + 3HO$$

Ces deux combinaisons se présentent à l'état de poudres cristallines peu solubles.

Ferricyanure de potassium $Cy^6Fe^2K^3$. — Si l'on traite par le chlore une solution étendue de ferrocyanure de potassium jusqu'à ce que les sels de peroxyde de fer n'y pro-

duisent plus de précipité, on obtient, par évaporation, un sel rouge qui cristallise en beaux prismes brillants.

$$2\,Cy^3FeK^3 + Cl = Cy^6\,Fe^2K^3 + KCl$$

Il faut, dans cette préparation, éviter un excès de chlore, sans quoi il se produit une poudre verte qui entrave beaucoup la cristallisation.

La densité du ferricyanure de potassium est de 1,84. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 40 parties, à 100° elles en dissolvent 83. L'alcool le précipite de ses solutions.

Le ferricyanure de potassium, additionné de potasse caustique, se transforme aisément en ferrocyanure jaune lorsqu'il se trouve en présence de corps susceptibles de s'oxygéner. (Boudault, *Journ. de pharm.* (3), VII, p. 437.)

Sa dissolution donne avec les sels de protoxyde de fer un précipité bleu, le ferricyanure ferreux Cy^6Fe^3, Fe^3 ou bleu de Turnbull ; avec les autres sels métalliques, il produit des combinaisons dans lesquelles trois équivalents de potassium sont remplacés par trois équivalents d'un autre métal, mais les deux autres équivalents de fer ne sont pas déplacés. On ne peut, d'ailleurs, les précipiter ni à l'état d'oxyde par la potasse, ni à l'état de sulfure par les sulfures alcalins. On a donc été conduit à faire, pour ces composés, une hypothèse analogue à celle qui nous a occupé précédemment. On a admis l'existence d'un radical composé Fe^2Cy^6, le ferricyanogène, capable de s'unir à trois équivalents d'un métal quelconque.

Acide ferrocyanhydrique $FeCy^3H^3$. — Ce composé, qui présente le parallélisme le plus parfait avec les ferrocyanures, a été obtenu pour la première fois par Porret en 1814. (Porret, *Philos. transact.*, 1814, p. 527.)

Posselt l'a préparé en décomposant le ferrocyanure de potassium par l'acide chlorhydrique. On dissout ce sel

dans un peu d'eau, et, après avoir fait bouillir la solution pour en chasser l'air, on la laisse refroidir dans un flacon bien bouché, on la mélange avec un excès d'acide chlorhydrique privé d'air, et on agite le tout avec de l'éther. L'acide ferrocyanhydrique se précipite alors sous forme de paillettes minces et blanches; on recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec un mélange d'alcool et d'éther pour enlever l'eau, et, après l'avoir exprimé, on le dessèche rapidement dans le vide sur l'acide sulfurique.

On peut aussi l'obtenir en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau contenant en suspension du ferrocyanure de plomb. Ce produit est décomposé, du sulfure de plomb se précipite, tandis que l'eau retient en dissolution l'acide ferrocyanhydrique que l'évaporation abandonne sous forme de cristaux.

Ce composé se présente à l'état de pureté sous forme de paillettes blanches et nacrées ou d'aiguilles entrelacées. L'alcool et l'eau le dissolvent facilement ; il est insoluble dans l'éther. Sa saveur, franchement acide, ne rappelle en rien celle de l'acide cyanhydrique. Lorsqu'il est sec, il se conserve dans le vide ou dans les gaz inertes; mais, en présence de l'oxygène, il se décompose en laissant un résidu de bleu de Prusse. Mis en présence d'un carbonate, il déplace l'acide carbonique et fournit un ferrocyanure.

La chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique dissous est de 53 cal. 6 (Berthelot.)

Acide ferricyanhydrique $Cy^6Fe^2H^3$. — Gmelin a obtenu l'acide ferricyanhydrique en traitant le ferricyanure de plomb par une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu d'eau, filtrant et évaporant à une douce chaleur. Il se forme des aiguilles brunâtres fort altérables.

La chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique est de 280 cal. 5. (Joannis.)

Bleu de Prusse $Cy^9 Fe^7, 18HO$. — Le bleu de Prusse, que l'on peut considérer comme un ferrocyanure de fer, a été découvert, en 1704, par Diesbach, chimiste de Berlin.

On le prépare en faisant agir le ferrocyanure de potassium sur le sulfate ou l'azotate de sesquioxyde de fer, ou en précipitant le sulfate de protoxyde de fer par le ferrocyanure de potassium, et traitant le précipité d'abord par l'hypochlorite de chaux, ensuite par l'acide chlorhydrique étendu.

Le bleu de Prusse se présente dans le commerce sous la forme de petits morceaux cubiques ou irréguliers, sans saveur, sans odeur, d'une couleur bleu foncée, et qui, de même que l'indigo, prennent, par le frottement, un reflet cuivré et métallique. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides étendus. L'acide oxalique le dissout et produit une encre bleue très employée. Une solution de tartrate d'ammoniaque dissout aussi le bleu de Prusse. Les alcalis et les carbonates alcalins à l'ébullition, le transforment facilement en oxyde de fer et cyanoferrure de potassium. L'oxyde de mercure, en présence de l'eau, donne avec le bleu de Prusse, du cyanure de mercure.

Desséché dans le vide, il retient neuf équivalents d'eau; soumis à la distillation sèche, il donne de l'eau, de l'acide carbonique, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Quand on chauffe le bleu de Prusse à l'air, il brûle comme de l'amadou, et laisse du peroxyde de fer.

Le bleu de Prusse est très employé dans la teinture, mais il est altéré assez rapidement par la lumière. M. Chevreul a démontré que, dans ces conditions, le bleu de Prusse perdait du cyanogène en blanchissant, puis que, placé dans l'obscurité en présence de l'air, le produit blanc formé était suroxydé et régénérait du bleu. Si cette opéra-

tion était répétée un grand nombre de fois, il ne restait en dernier lieu que du sesquioxyde de fer.

Chromo et chromicyanure de potassium. — Ces sels ont été de notre part l'objet d'une étude spéciale, et nous donnons leurs propriétés dans un appendice qui se trouve à la fin de cette thèse.

Manganocyanure de potassium $MnCy^3K^2$. — Ce composé se prépare en mettant une solution concentrée de cyanure de potassium, chauffée à 30 ou 40 degrés, en contact soit avec du protoxyde de manganèse, du carbonate ou mieux du cyanure de manganèse récemment précipité.

La liqueur jaune-paille qui en résulte abandonne par refroidissement des cristaux de manganocyanure de potassium.

Ce sel est d'un violet très foncé, cristallisé en tables comme le ferrocyanure de potassium. Il s'altère rapidement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène, et se décompose en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse.

On le conserve aisément dans une solution concentrée de cyanure de potassium ou dans l'alcool : desséché avec soin dans le vide, et enfermé dans des tubes bien secs, on peut le garder sans qu'il se décompose.

Sous l'action de la chaleur et au contact de l'air, il fournit du sesquioxyde de manganèse et du cyanate de potasse, comme le fait le cyanoferrure.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne l'attaquent pas sensiblement.

Les acides, même étendus, le décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Le veritable dissolvant de ce sel est le cyanure de potas-

sium. Cette solution est jaunâtre et se conserve quelque temps à froid ; mais, si on la chauffe, elle s'oxyde rapidement avec formation de manganocyanure de potassium.

Le chlore, les hypochlorites et le permanganate de potasse oxydent immédiatement la solution de manganocyanure de potassium et la changent en manganicyanure.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur ce sel et ramène à l'état de manganocyanure une solution de manganicyanure.

L'action de l'eau sur ce composé est assez intéressante et mérite quelque attention; quand on l'introduit dans l'eau, il commence par se dissoudre très rapidement, puis la dissolution se trouble en quelques instants, et laisse bientôt déposer un abondant précipité vert ; l'eau retient en solution du cyanure de potassium.

Manganocyanures $Cy^6Mn^2K^3$. — Les manganicyanures ont été étudiés par Rammelsberg (*Ann. de Poggend.*, t. XLII, p. 117), par Haidlen et Frésénius (*Ann. der chem. u. pharm.*, t. XLIII, p. 132), par Balard (C. R., t. XIX, p. 909), et par Deschamps (Thèse : Faculté sciences. Paris, 1868).

Les manganocyanures alcalins, alcalino-terreux et terreux ont tous à peu près la même couleur ; ils sont d'un rouge plus ou moins foncé, anhydres, et présentent la même forme cristalline que le ferricyanure de potassium.

On les prépare, soit en abandonnant au contact de l'air la dissolution des manganocyanures correspondants dans le cyanure de potassium, ou plus rapidement en faisant passer un courant de chlore dans ces dissolutions.

On les obtient cristallisés par évaporation : ces sels brunissent lentement à l'air ; ils sont très solubles dans l'eau, mais leur dissolution ne tarde pas à se décomposer et laisse

déposer le sesquioxyde de manganèse hydraté. Si l'on chauffe leurs dissolutions, leur décomposition est immédiate.

Les acides dégagent de l'acide cyanhydrique de leur solution. Les alcalis sont sans action sur eux. Desséchés sur du papier à filtrer, on peut les conserver dans un flacon bien sec, sans qu'ils s'altèrent sensiblement. Ils ont, du reste, une stabilité beaucoup plus grande que les manganocyanures.

Les manganicyanures en dissolution dans le cyanure de potassium sont réduits par l'hydrogène sulfuré et reproduisent les manganocyanures.

L'amalgame de sodium produit le même résultat, mais beaucoup plus rapidement. Ce dernier mode de réduction peut s'appliquer à tous les cyanures doubles analogues aux ferricyanures.

Platinocyanure de potassium $C^4AzPC^4AzK,3HO$. — Gmelin prépare ce composé (*Hanbd. der theor. chem.*, 2e édit., t. II, p. 1692) en chauffant au rouge naissant un mélange intime de platine en éponge et de ferrocyanure de potassium. On épuise la masse par l'eau et l'on fait cristalliser.

Suivant Meillet, on verse lentement une solution concentrée de perchlorure de platine dans une solution concentrée de cyanure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On porte ensuite à l'ébullition, le chlorure platinique se réduit à l'état de chlorure platineux aux dépens d'une partie du cyanogène. Il se dégage de l'azote et de l'ammoniaque et le précipité se dissout. Par refroidissement de la liqueur, le platinocyanure cristallise.

On peut encore obtenir ce sel par un procédé dû à Sainte-Claire Deville et Debray. On porte à l'ébullition une so

lution concentrée de cyanure de potassium contenant de la mousse de platine. De l'hydrogène se dégage et il se forme du platino-cyanure de potassium.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux qui paraissent jaunes à la lumière transmise et bleus à la lumière réfléchie. Ils sont efflorescents, mais on ne peut leur enlever complètement leur eau sans les décomposer. Leur solution précipite un grand nombre de dissolutions métalliques en donnant des composés qui rentrent dans la formule générale M Cy + Pt Cy; il existe aussi des cyanures doubles de platine, et de baryum, de magnésium et d'yttria qui sont solubles. On donne à ces composés le nom de platinocyanures; ils sont remarquables par la beauté de leurs nuanes; deux des plus intéressants sont les platinocyanures de magnésium et d'yttria, qui cristallisent en beaux prismes dichroïques, rouges par transmission, et d'un vert extrêmement riche par réflexion.

Acide platinocyanhydrique $C^4 Az Pt C^4 Az H$. — On obtient cet acide en traitant par l'hydrogène sulfuré le platinocyanure de cuivre délayé dans l'eau. Le liquide filtré est évaporé à siccité, et repris par un mélange d'alcool et d'éther; l'acide platinocyanhydrique se dépose, par l'évaporation, à l'état cristallisé. Ce sont des prismes d'un noir bleuâtre contenant de l'eau de cristallisation. Si la cristallisation est brusque, on l'obtient sous la forme de cristaux d'un jaune verdâtre, d'un éclat tantôt cuivré, tantôt doré. Ils attirent l'humidité de l'air, jaunissent et tombent en déliquescence. La solution alcoolique est incolore. Chauffé à 100°, l'acide devient jaune, puis blanc; il supporte une température de 140° sans se détruire.

Il décompose les carbonates avec effervescence.

Il absorbe rapidement l'ammoniaque en se colorant en jaune.

L'acide sulfurique le décompose à chaud ; il se produit un corps jaune (platinocyanure de platine), en même temps que de l'acide cyanhydrique se dégage.

Ruthénocyanure de potassium Cy^3RuK^2. — Ce composé qui correspond au ferrocyanure par l'ensemble de ses propriétés, se prépare en fondant le chlorure double de ruthénium avec du cyanure de potassium.

En versant de l'acide chlorhydrique et de l'éther dans la solution de ce sel, on en précipite des lames blanches, nacrées, d'acide ruthénocyanhydrique Cy^3RuH^1.

Osmiocyanure de potassium $Cy^3OsK^2, 3HO$. — On peut obtenir ce sel en dissolvant l'osmite de potasse dans une solution de cyanure de potassium. On évapore la solution et l'on chauffe le résidu sans le fondre dans un creuset de porcelaine. Quand la masse est devenue blanche, on la reprend par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. Il cristallise en lamelles jaunes comme le ferrocyanure.

M. Hartins a isolé l'acide osmiocyanhydrique Cy^3OsH^1 par le procédé général que nous avons indiqué plus haut : action de l'acide chlorhydrique sur la solution concentrée du sel de potasse.

Rhodicyanure de potassium $Cy^6Rh^1K^3$. — Lorsqu'on fond le chlorure double de rhodium et d'ammonium avec le cyanure de potassium, on obtient un sel dont la composition est analogue à celle de ferricyanure de potassium, mais qui en diffère par son peu de stabilité. L'acide acétique concentré en précipite le sesquicyanure de rhodium sous forme d'une poudre d'un beau rouge carmin.

NITROPRUSSIATES.

Les nitroprussiates sont des composés préparés par Playfair (1850, *Phil. magaz and journ. of science*, t. XXXVI, p. 197, 271 et 348), en faisant réagir l'acide azotique sur les ferrocyanures. Leur formule générale est $Fe^2\,Cy^4(Az\,O^2)\,M^1$. Les sels de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium et de plomb, sont d'un rouge foncé, bien cristallisés, solubles dans l'eau qu'ils colorent fortement en rouge. Les sels de cuivre, de zinc, de fer, de nickel, de cobalt et d'argent, sont à peine solubles.

La solution d'un nitroprussiate donne avec un sulfure alcalin une couleur pourpre très intense, qui ne persiste pas. Cette réaction est d'une grande sensibilité et permet de reconnaître des traces de sulfure ou de nitroprussiate.

Si l'on sature d'hydrogène sulfuré une solution de nitroprussiate jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en pourpre par les sulfures alcalins, qu'on porte ensuite à l'ébullition, qu'on filtre et qu'on évapore à siccité, le résidu cède à l'éther une grande quantité de binitrosulfure de fer $Fe^3S^3\,(Az\,O^2)^2H$ qui cristallise facilement. (Roussin. Recherches sur les nitrosulfures doubles de fer. *Ann. de chim.*, 3e série, t. LII, p. 300.)

Les alcalis décomposent les nitroprussiates à l'ébullition, l'ammoniaque en excès les décompose même à froid. L'acide sulfurique concentré les détruit également.

Nitroprussiate de sodium $Cy^2,Fe^1,AzO^2Cy^2Na^1 + 4HO$. — Ce composé se prépare en traitant un équivalent de ferrocyanure de potassium en poudre par cinq équivalents d'acide azotique étendu au préalable de son volume d'eau

Le mélange prend d'abord une apparence laiteuse, puis une couleur brune lorsque tout le sel se dissout pendant que du cyanogène et de l'acide cyanhydrique se dégagent. Quand la solution est complète, on la chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de bleu de Prusse avec le sulfate ferreux, mais un précipité vert foncé. On la retire du bain-marie et on l'abandonne au repos; on obtient ainsi beaucoup de cristaux de salpêtre et plus ou moins d'oxamide. L'eau mère fortement colorée est ensuite neutralisée par du carbonate de soude. On fait bouillir, on filtre et l'on concentre ; il cristallise enfin un mélange de nitroprussiate et d'azotate que l'on sépare par des cristallisations répétées.

Le nitroprussiate de sodium cristallise en gros prismes d'un rouge-rubis, non déliquescents. L'eau à 15° en dissout deux fois et demie son poids.

Nitroprussiate de potassium Cy^2Fe^2,AzO^2,Cy^2K^2. — Ce sel s'obtient comme le précédent en saturant le liquide obtenu dans la première partie de la préparation par du carbonate de potasse au lieu de carbonate de soude.

On peut encore préparer le nitroprussiate de potasse en traitant par l'azotite de potassium le précipité qui se forme quand on ajoute du cyanure de potassium à un sel ferreux (Staedeler, *Ann. chem. Pharm.*, 1869, t. CLI, p. 1.)

Prismes obliques d'un rouge foncé; plus soluble que le sel de sodium et se décomposant lentement à la lumière.

Nitroprussiate de baryum Cy^2Fe^2,AzO^2Cy^2,Ba^2. — On prépare ce composé hydraté en traitant le nitroprussiate de cuivre en solution par la baryte caustique, que l'on évite d'employer en excès. Il cristallise dans le vide en beaux cristaux octaédriques d'un rouge foncé.

Nitroprussiate de cuivre. — La préparation de ce composé comme celle des nitroprussiates insolubles s'obtient par double décomposition en traitant une solution d'un nitroprussiate alcalin par un sel de cuivre.

Précipité vert pâle, insoluble dans l'eau, qui prend une couleur grise lorsqu'on l'expose humide à la lumière.

Acide nitroprussique $Cy^3Fe^2,AzO^2,Cy^2H^2 + H^2O^2$. — Pour obtenir cet acide, on décompose le sel d'argent par son équivalent d'acide chlorhydrique ou le sel de baryte par son équivalent d'acide sulfurique. La solution est rouge et très acide ; elle fournit, par l'évaporation dans le vide, des prismes obliques, d'un rouge foncé, fort déliquescents ; une partie cependant de l'acide se décompos en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'oxyde de fer. La solution de l'acide nitroprussique n'est pas précipitée par l'éther.

PERFERRICYANURE DE POTASSIUM.

Bong a indiqué l'existence d'une nouvelle classe de cyanures (*Bul. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 268) et il a donné au sel de potassium le nom peu significatif de prussiate noir. Staedeler a nommé ces composés perferricyanures. Leur formule générale serait $Fe^2Cy^6M^2$. Nous devons ajouter que l'étude de ces corps n'est pas très avancée et que l'on ne connaît guère aujourd'hui que la préparation du perferricyanure de potassium.

On forme avec du ferrocyanure de potassium et du chlorate de potasse une pâte claire que l'on traite par l'acide sulfurique. En chauffant légèrement, un dégagement de

gaz se produit, et il reste une masse noire que l'on traite par l'eau, que l'on neutralise par le carbonate de soude et que l'on évapore. On obtient ainsi un enchevêtrement de cristaux insolubles dans l'alcool fournissant avec l'eau une solution d'un violet intense immédiatement décomposée par les sulfures alcalins et par l'acide azotique.

ETHERS CYANHYDRIQUES OU NITRILES.

L'acide cyanhydrique forme, comme nous venons de le voir, une série très nombreuse de cyanures métalliques en s'unissant aux bases avec élimination d'eau. Une réaction du même ordre s'observe quand on fait réagir l'acide cyanhydrique sur les alcools : on obtient ainsi des éthers. Les éthers cyanhydriques étant aussi nombreux que les radicaux alcooliques qui leur donnent naissance et se trouvant décrits dans tous les ouvrages spéciaux, nous nous bornerons à indiquer les réactions générales de préparation et de dédoublement de ces corps.

Les éthers cyanhydriques ne se préparent pas comme les éthers des autres hydracides par éthérification directe; jusqu'à ce jour on les a surtout préparés par double décomposition entre les sels des éthers sulfuriques acides tels que l'éthylsulfate ou sulfovinate de potasse et le cyanure de potassium.

$$S^2O^8(C^4H^5)K + C^2AzK = S^2O^8K^2 + C^4H^5,C^2Az$$

ou bien par l'action des éthers iodhydriques sur le cyanure de potassium.

$$C^4H^5I + C^2AzK = C^2Az\,C^4H^5 + KI.$$

Divers moyens moins pratiques ont été signalés : par

exemple la réaction de l'éther sulfurique neutre sur le cyanure de potassium sec

$$S^2O^4(C^4H^5)^2 + 2C^2AzK = 2C^2Az,C^4H^5 + S^2O^4K^2.$$

On sait que les éthers cyanhydriques obtenus directement par cette voie en partant des cyanures sont *identiques* avec les nitriles obtenus en soumettant les sels ammoniacaux des acides organiques à la distillation sèche. On pourra donc préparer les éthers cyanhydriques en partant des sels ammoniacaux. C'est la réaction découverte par Dumas en 1847 (Dumas, *Compt. rend.*, t. XXV, p. 383); elle se passe en deux phases.

$$\underbrace{C^4H^3O^4, AzH^4}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^5O^2, AzH^3}_{\text{Acétamide.}} + H^2O^2$$

$$\underbrace{C^4H^5O^2AzH^3}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Acétonitrile ou cyanure de méthyle.}} + H^2O^2$$

On peut totaliser ces deux réactions et écrire :

$$C^4H^3O^4, AzH^4 = 2H^2O^2 + C^4H^3Az = C^2H^3C^2Az$$

Ce n'est guère que dans le cas que nous prenons comme exemple que cette réaction était considérée comme praticable, car, pour obtenir de bons résultats, il faut d'abord transformer le sel ammoniacal en amide, ce qui ne donnait que de faibles rendements. Tout récemment Hofmann (*Deutsche chemiche Gesellsch.*, 1882) a montré qu'on pouvait préparer les amides avec des rendements de 95 0/0 en faisant digérer à chaud (180° environ) les acides gras avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée. Pouvant obtenir des amides sans perte, il s'agit de les transformer en éthers cyanhydriques. La distillation sèche des amides n'a pas

été étudiée dans des cas bien nombreux, surtout au point de vue de la préparation des éthers cyanhydriques. Cependant l'éther méthylcyanhydrique peut être obtenu en grande abondance, en faisant distiller de l'acétamide lentement dans un ballon surmonté d'un appareil à colonne; l'opération se continue pendant plusieurs jours sans qu'on ait besoin de s'en occuper (Demarçay, *Bull. Soc. chim.*).

La meilleure préparation, d'après M. Etard (expériences inédites), consiste à déshydrater l'acétamide par le chlorure de zinc fondu: une seule distillation d'un mélange équivalent de ces deux corps suffit pour donner de l'éther méthylcyanhydrique en abondance; or, comme l'acétamide se prépare très facilement en distillant de l'acide acétique glacial saturé d'ammoniaque, on peut considérer la préparation de l'éther méthylcyanhydrique comme très aisée.

Dans certains produits de distillation sèche, on trouve des nitriles en abondance. Delachanal et Mermet ont séparé par distillation des quantités considérables d'éther méthylcyanhydrique des produits légers du goudron de houille passant avant la benzine. Weidel a montré que l'huile de Dippel ou goudron d'os renferme la série à peu près complète des nitriles gras en grande abondance. Les termes les plus élevés tels que les nitriles palmitiques et stéariques sont représentés. Les nitriles observés dans ces réactions résultent ainsi que Weidel s'en est assuré de l'action de l'ammoniaque sur les acides gras soumis à une température élevée.

Il est probable qu'on pourrait tout aussi bien préparer les autres éthers cyanhydriques par voie synthétique en partant des amides correspondantes.

Les éthers cyanhydriques ou nitriles présentent deux réactions capitales : ce sont des corps intermédiaires qui

peuvent aussi bien se transformer en acides qu'en ammoniaques composées sous l'influence des réactifs.

Synthèse générale des acides. — Quelle que soit la méthode ayant servi à préparer les éthers cyanhydriques, ceux-ci dérivant des sels ammoniacaux, des acides organiques par perte de deux molécules d'eau, on peut toujours passer de ces éthers aux acides correspondants en fixant sur eux deux molécules d'eau, réalisant ainsi une réaction inverse à celle qui leur a donné naissance.

C'est ainsi que l'éther méthylcyanhydrique qui dérive de l'acétate d'ammoniaque fournit de l'acide acétique par l'hydratation directe.

$$C^2H^3, C^2Az + KO^2H + H^2O^2 = AzH^3 + C^2H^3KO^4$$

On emploie ici la potasse étendue comme agent d'hydratation. Cette propriété des éthers cyanhydriques de se convertir en acides constitue une des méthodes générales de synthèse les plus fécondes de la chimie organique ; elle a été découverte par Maxwel Simpson. Cette réaction a permis de faire de remarquables synthèses : c'est en l'appliquant que M. Jungfleisch a obtenu l'acide tartrique, le premier produit organique de synthèse, doué du pouvoir rotatoire.

Synthèse générale des amines. — L'hydrogène naissant se fixe sur les éthers cyanhydriques pour former des ammoniaques composées. C'est là une méthode générale de synthèse des amines découverte par Mendius. Nous citerons, comme exemple, la transformation de l'éther méthylcyanhydrique en éthylamine.

$$C^4H^3Az + H^4 = C^4H^7Az$$

Les éthers cyanhydriques peuvent encore se combiner directement aux acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, ainsi qu'à quelques chlorures organiques et au brome.

ÉTHERS CYANHYDRIQUES ISOMÈRES OU CARBYLAMINES.

Généralités. — Jusqu'en 1866 on ne connaissait pas d'isomères aux éthers cyanhydriques. A cette époque, M. A. Gautier, en faisant réagir l'éther iodhydrique sur le cyanure d'argent, obtint par double décomposition un corps extrêmement fétide qu'il appela éthylcarbylamine: ce corps présentait la même composition que l'acétonitrile ou cyanure de méthyle.

C'est là un fait remarquable que cette propriété que possède l'argent introduit dans certaines réactions organiques d'amener des changements isomériques. Selon qu'on fait réagir l'éther iodhydrique sur le cyanure de potassium ou sur le cyanure d'argent, on obtient du cyanure d'éthyle normal ou isomère.

$$C^2\,Az\,K + C^2\,H^5\,I = \underbrace{C^2\,Az\,(C^2H^5)}_{\text{Nitrile.}} + KI$$

$$C^2\,Az\,Ag + C^2\,H^5\,I = \underbrace{C^2\,(Az\,CH^5)}_{\text{Carbylamine.}} + AgI$$

Dans une autre partie de la chimie., M. V. Meyer a observé des faits analogues en préparant les carbures nitrés de la série grasse pour la première fois par l'action des éthers iodhydriques sur l'azotite d'argent. Dans les mêmes conditions, les azotites alcalins ne donneraient que des éthers nitreux ordinaires.

Il existe donc deux sortes d'éthers cyanhydriques isomères, et divers chimistes ont pensé que ces deux séries d'éthers devaient correspondre à deux acides cyanhydriques isomères, qu'on pourrait formuler.

$$(C^2\,Az)\,H \text{ et } C^2\,(Az\,H)$$

l'un, **dans lequel préexisterait le groupe** (C^2Az) du cyanogène, et l'autre dans lequel préexisterait un groupe ammoniacal uni au carbone.

A ces deux acides purement spéculatifs et qu'on n'a pu isoler malgré les recherches tentées en ce sens, correspondaient les deux séries d'éthers cyanhydriques.

$$(C^2\,Az)\,CH^3 \text{ et } C^2\,(Az\,CH^3)$$

Ce sont là évidemment des hypothèses faites pour expliquer et coordonner les observations; mais ce qui nous semble beaucoup plus important, ce sont les réactions qui seules peuvent décider de l'isomérie et de la fonction.

Soumis à des réactions identiques, les éthers cyanhydriques et les carbylamines qui ont même composition se dédoublent d'une façon différente.

L'hydratation dédouble le cyanure de méthyle en ammoniaque et acide acétique :

$$(C^2\,Az)\,CH^3 + 2\,H^2\,O^2 = C^2\,H^4\,O^4 + Az\,H^3$$

ici le groupe forménique paraît directement uni au groupe cyanhydrique et ne s'en sépare pas.

La même méthode d'hydratation dédouble la méthylcarbylamine en acide formique et en méthylamine.

$$C^2\,(Az\,CH^3) + 2\,H^2\,O^2 = C^2\,H^2\,O^4 + Az\,CH^3\,H^2$$

ici le groupe forménique paraît donc plus particulièrement lié à l'azote. C'est sur ces deux réactions comparatives que M. Gautier a fondé sa formule.

Nous ne pouvons faire plus que de donner ici un aperçu général des propriétés des carbylamines.

Préparation. — La préparation des carbylamines se fait très simplement par la digestion au bain d'huile des éthers iodhydriques avec le cyanure d'argent sec ; il se forme toujours un sel double, une sorte d'iodocyanure d'argent organique qui, distillé avec du cyanure de potassium en solution concentrée, donne du cyanure double d'argent et de potassium, en même temps que de la carbylamine est mise en liberté et passe à la distillation avec la vapeur d'eau.

Il n'y a plus qu'à la sécher sur du chlorure de calcium.

W. Hofmann a découvert une autre méthode de préparation des carbylamines. Ce savant traite les ammoniaques composées, spécialement celles de la série aromatique, par le chloroforme en présence de la potasse alcoolique :

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + C^2HCl^3 = \underbrace{(C^{12}H^5Az)C^2}_{\text{Phénylcarbylamine.}} + 3HCl$$

Cet exemple tiré de l'aniline suffit pour montrer le sens de la réaction.

Propriétés. — Les carbylamines se distinguent de leurs isomères par une odeur extrêmement désagréable, par leur point d'ébullition moins élevé et surtout, outre la réaction capitale donnée ci-dessus, par leur avidité pour l'oxygène, qui s'unit directement à certaines d'entre elles. Les carbylamines se combinent encore aux acides avec une grande énergie.

CHAPITRE III.

Combinaisons du cyanogène avec l'oxygène, le soufre et le sélénium.

ACIDE CYANIQUE.

L'acide cyanique C^2AzHO^2 ou C^2AzO, HO, a été observé pour la première fois par Vauquelin en 1818 et il a été étudié surtout par Vœhler (*Ann. d. phys. de Gilb.*, T. LXXI, p. 95), par Liebig (*Ann. der chem. u. pharm.* T. XV, p. 561 et 619) et enfin par ces deux savants réunis (*Ann. Poggend.*, T. XX, p. 369).

Préparation. — Wœhler et Liebig ont obtenu l'acide cyanique en distillant dans une petite cornue l'acide cyanurique $(C^2AzHO^2)^3$ polymère de l'acide cyanique, et en recueillant les produits de la distillation dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

On peut encore préparer l'acide cyanique en décomposant l'urée par l'acide phosphorique.

Si l'on cherche à décomposer un cyanate par un acide concentré, il se produit un dégagement d'acide carbonique possédant une odeur vive et pénétrante, due à une petite proportion d'acide cyanique, mais il est impossible d'isoler ce corps.

Propriétés. — L'acide cyanique ne peut être conservé du

reste, même à la température de 0°, grâce à la facilité avec laquelle il se polymérise. C'est un liquide incolore, très fluide, doué d'une odeur irritante, qui rappelle celle de l'acide acétique concentré. Sa vapeur irrite fortement les yeux. Une goutte déposée sur la peau cause une vive douleur, accompagnée de la formation d'une ampoule blanche, analogue à celle que produit une substance vésicante. Il se dissout dans l'eau, puis se décompose rapidement en acide carbonique et ammoniaque.

$$C^2\,Az\,HO^1 + H^2\,O^2 = C^2\,O^4 + Az\,H^3$$

La densité de vapeur de l'acide cyanique est de 1,50. Le coefficient de dilatation de l'acide cyanique liquide croît très rapidement quand la température s'élève, comme celui des liquides très volatils.

Il est 0,00033 de — 20° à — 14°; 0,00070 de — 20° à — 3°, enfin 0,00084 de —3° à 0° (Troost et Hautefeuille). A la température ordinaire, il se transforme en son polymère la cyamélide. Dans cette transformation 1 volume d'acide cyanique dégage 410 calories, soit 1763 calories par équivalent (Troost et Hautefeuille).

On obtient d'après Woehler une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique C^2AzHO^2,HCl (*Ann. der chem. u. pharm.* t. XLV, p. 351), en faisant passer sur du cyanate de potasse un courant de gaz acide chlorhydrique bien sec.

Cette combinaison est liquide, incolore, fume à l'air et est douée d'une odeur très forte qui participe de l'acide cyanique et de l'acide chlorhydrique. L'eau la décompose vivement avec dégagement d'acide carbonique. Chauffée seule, elle se convertit en acide chlorhydrique et cyamélide. A 0°, elle se conserve sans altération dans un tube scellé à la lampe, mais, à la température ordinaire, elle se concrète peu à

peu en une masse cristalline composée d'un mélange de cyamélide et de sel ammoniac, tandis que l'acide chlorhydrique et l'acide carbonique se dégagent et se compriment presque au point de se condenser.

Polymères de l'acide cyanique. —Nous avons déjà vu que le cyanogène pouvait dans certaines conditions se polymériser et fournir un nouveau composé le paracyanogène, que l'acide cyanhydrique nous a donné un acide polycyanhydrique ; nous obtiendrons de même des polymères de l'acide cyanique. Cette tendance à la polymérisation se présente constamment dans la série du cyanogène et en complique considérablement l'étude.

L'acide cyanique pourra nous donner deux polymères, l'un soluble dans l'eau, l'acide cyanurique $(C^2AzHO^2)^3$, résultant d'une triple condensation moléculaire, l'autre insoluble dans les dissolvants : la cyamélide.

La transformation de l'acide cyanique en ses polymères a été étudiée par MM. Troost et Hautefeuille. Ce changement s'accomplit, ainsi que nous l'avons vu plus haut, très rapidement à la température ordinaire. Dès que l'on retire le matras renfermant l'acide cyanique limpide du mélange réfrigérant qui l'entoure, le corps liquide fait entendre une série d'explosions, en se changeant, avec dégagement de chaleur, de lumière et diminution de volume, en un produit solide, blanc, qui est la cyamélide ou acide cyanurique insoluble. Ce changement s'accomplit à l'abri de l'air et de l'humidité. Inversement si l'on chauffe la cyamélide, elle fournira de l'acide cyanique.

A la température de 0° cette transformation est très lente d'après MM. Troost et Hautefeuille, mais cependant elle finit par devenir complète. Ces savants ont démontré qu'elle s'accélère par une élévation de température, mais qu'à

partir d'un certain point elle cesse d'être totale et qu'il s'établit une tension de transformation limite, différente de la tension physique de la vapeur pour la même température.

La nature du polymère produit varie suivant la température : au-dessous de 150° il se forme de la cyamélide, au-dessus de 150° on voit se déposer des cristaux transparents et solubles dans l'eau d'acide cyanurique ordinaire.

Les tensions de transformation mesurées par MM. Troost et Hautefeuille sont résumées dans le tableau suivant.

Elles montrent que les tensions du gaz cyanique émis, soit par la cyamélide, soit par l'acide cyanurique, croissent avec la température, et que la transformation s'arrête dès que le gaz cyanique exerce sur son isomère une pression déterminée pour chaque température.

TEMPÉRATURES.	TENSIONS DE TRANSFORMATION EN HAUTEUR DE MERCURE.
160°	56°
170°	68°
180°	94°
195°	125°
215°	157°
227°	180°
251°	285°
330°	740°
350°	1200°

L'ensemble des expériences de MM. Troost et Hautefeuille établit que l'acide cyanique en vapeur porté à des températures déterminées, se transforme partiellement en acide cyanurique, et que les tensions qui limitent ce phénomène sont numériquement égales à celles qu'on obtient dans la transformation inverse.

CYANATES MÉTALLIQUES.

L'acide cyanique est un acide monobasique qui donne une série de sels ayant pour formule générale C^2 Az M O^2.

Ces composés traités par l'acide sulfurique concentré ne fournissent que de l'acide carbonique. Avec l'acide sulfurique concentré, le gaz carbonique possède une odeur piquante due à une petite quantité d'acide cyanique.

Les cyanates solubles dans l'eau précipitent en blanc l'azotate de plomb, d'argent et de mercure, en brun verdâtre l'azotate de cuivre, et en jaune brun le chlorure d'or.

Cyanate de potasse C^2AzKO^2.—Ce sel s'obtient par l'oxydation sèche du cyanure de potassium au moyen des oxydes métalliques. Cette réaction, d'après M. Berthelot, dégage + 72 cal. à partir de l'oxygène libre.

Préparation.—Liebig (*Ann. der chem. u. ph.*, t. XXXVIII, p. 108 et t. XLI, p. 289.) prescrit de faire fondre le cyanure de potassium dans un creuset de Hesse, et d'y introduire peu à peu de la litharge en poudre; celle-ci se réduit instantanément à l'état métallique. Le métal reste d'abord mélangé avec le cyanate ; mais il se rassemble en un culot par une plus forte chaleur ; on décante alors la masse fondue, et l'on fait bouillir la scorie avec de l'alcool ; la solution donne par le refroidissement des cristaux de cyanate de potasse.

Une méthode moins avantageuse consiste à griller du ferrocyanure de potassium jaune sur un plat de tôle, en agitant continuellement le mélange, et à traiter le sel refroidi par de l'alcool bouillant.

Un mélange de deux parties de ferrocyanure et d'une partie de peroxyde de manganèse prend feu par le contact d'un corps en ignition et continue de brûler; le résidu est brun, et renferme de l'oxyde de manganèse, du cyanate et du carbonate de potasse. On reprend comme précédemment par l'alcool fort et bouillant et le cyanate se dépose par refroidissement.

Propriétés. — Le cyanate de potasse ainsi préparé se présente sous la forme de lamelles transparentes qui ressemblent au chlorate de potasse. Il est très soluble dans l'eau qui le transforme rapidement en bicarbonate de potasse et ammoniaque.

$$C^2\,AzKO^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4, KO, HO + AzH^3$$

Sous l'action d'une élévation de température il fond en un liquide qui se prend par le refroidissementen une masse cristalline.

L'acide chlorhydrique étendu le décompose en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque.

Si l'on traite une solution concentrée de cyanate de potasse par un acide minéral, de façon à ce que le cyanate ne soit pas complètement décomposé, il se forme un précipité de cyanurate acide de potasse.

Cyanate d'ammoniaque $C^2AzAzH^4O^2$. — Si l'on met en présence des vapeurs d'acide cyanique et des vapeurs ammoniacales, il se forme une matière blanche volumineuse, cristalline, qui se dissout dans l'eau et dont la solution présente, lorsque l'on vient de la préparer, tous les caractères des cyanates. Mais si l'on porte ce liquide à l'ébullition, le cyanate d'ammoniaque fournit immédiatement un

corps isomère, l'urée, ne présentant plus les caractères des sels ammoniacaux ni des cyanates, mais nous offrant le type de toute une classe de corps semblables, que l'on peut préparer au moyen des éthers cyaniques.

Cette transformation du cyanate d'ammoniaque en urée se fait même à froid et est terminée en deux ou trois jours.

On peut encore préparer une solution de cyanate d'ammoniaque en décomposant le cyanate de plomb par l'ammoniaque.

Cyanate d'argent. — Le cyanate d'argent C^2AzAgO^2, s'obtient comme la plupart des cyanates insolubles par double décomposition, en traitant le cyanate de potasse par l'azotate d'argent. C'est une poudre blanche soluble dans l'acide azotique étendu et dans l'ammoniaque, qui fournit avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque du chlorure d'argent et du cyanate d'ammoniaque qui se transforme en urée,

Acide cyanurique $(C^2AzHO^2)^3$ ou $C^6Az^3H^3O^6$.

L'acide cyanurique est, comme nous l'avons vu plus haut, un polymère de l'acide cyanique soluble dans l'eau. Il a été découvert par Scheele (*Opuscula*, t. II, p. 17) dans la distillation sèche de l'acide urique.

Préparation. — On peut l'obtenir en chauffant l'urée au delà de son point de fusion, jusqu'à ce qu'elle soit complètement convertie en une masse sèche, blanche ou grisâtre.

$$3\,C^2H^4Az^2O^2 = C^6H^3Az^3O^6 + 3\,AzH^3$$

On dissout ce résidu dans l'acide sulfurique concentré ; l'on traite la solution par quelques gouttes d'acide nitrique

jusqu'à ce qu'elle soit décolorée; puis on y ajoute une petite quantité d'eau bouillante. La solution dépose l'acide cyanurique dès qu'elle est refroidie (Wœhler).

L'acide cyanurique peut encore se préparer en faisant passer un courant de chlore sur de l'urée fondue (Wurtz, *Comptes rendus*, t. XXIV, p. 436). Il se produit de l'acide cyanurique, du sel ammoniac, de l'acide chlorhydrique et de l'azote. On traite le résidu par de l'eau froide qui dissout le chlorhydrate d'ammoniaque tout en laissant l'acide cyanurique que l'on fait ensuite cristalliser dans l'eau bouillante.

Propriétés. — L'acide cyanurique se présente en prismes rhomboïdaux obliques, renfermant quatre équivalents d'eau qu'il peut perdre par efflorescence ou par une douce chaleur. Sa saveur est faiblement acide. Il se dissout dans quarante parties d'eau froide. Les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent à l'ébullition et le laissent cristalliser à l'état anhydre par refroidissement

Par une ébullition prolongée avec les acides énergiques, l'acide cyanurique se convertit, comme l'acide cyanique en acide carbonique et en ammoniaque.

$$C^6\,Az^3\,H^3\,O^6 + 3\,H^2\,O^2 = 3\,C^2\,O^4 + 3\,Az\,H^3$$

L'acide sulfurique fournit les mêmes produits.

Par la distillation sèche l'acide cyanurique donne, ainsi que nous l'avons vu plus haut, de l'acide cyanique.

L'acide cyanurique se combine facilement aux bases et il donne alors naissance à trois séries de sels.

$$C^6\,Az^3\,M^3\,O^6$$
$$C^6\,Az^3\,M^2\,HO^6$$
$$C^6\,Az^3\,M\,H^2\,O^6$$

Cyanurates de potasse. — Le composé $C^6Az^3KH^2O^6$ se prépare en ajoutant à une dissolution concentrée et bouillante d'acide cyanurique une quantité de potasse insuffisante pour arriver à une neutralisation complète. Il se dépose alors des cubes blancs, brillants et peu solubles.

Ce même sel se précipite lorsqu'on ajoute à une dissolution concentrée de cyanate de potasse, de l'acide nitrique par petites portions.

Si l'on dissout le sel précédent dans la potasse caustique, puis que l'on ajoute de l'alcool au mélange, il se précipite des aiguilles blanches qui forment le composé $C^6Az^3K^2HO^6$. La solution de ce sel se décompose à la longue en potasse et en cyanurate $C^6Az^3KH^2O^6$

Nous laissons de côté les autres cyanurates qui ont été surtout étudiés par Wœhler.

Cyamélide.

Substance blanche, amorphe, inodore, insoluble à froid et à chaud dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus que l'on obtient par polymérisation de l'acide cyanique, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Elle se forme aussi lorsqu'on broie du cyanate de potasse avec de l'acide sulfurique fumant.

La cyamélide chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, se décompose avec effervescence en donnant de l'acide carbonique et du sulfate d'ammoniaque. Elle n'est pas altérée par les acides chlorhydrique et nitrique bouillants. Elle se dissout dans l'ammoniaque et dans la potasse, et cette dernière solution donne par évaporation du cyanurate de potasse.

A la suite des polymères de l'acide cyanique devrait ve-

vir se placer l'étude de l'acide dicyanique de Poensgen (*Ann. der chem. und pharm.*, t. CXXVIII, p. 345); mais des travaux plus récents de Halwacks (*Zeitschr. fur chem.*, t. VI, p. 353) semblant démontrer que le nouveau composé est identique avec l'acide cyanurique, nous n'insistons pas sur ce sujet.

ÉTHERS CYANIQUES.

De même qu'il existe deux séries isomériques d'éthers cyanhydriques, nous connaissons deux séries d'éthers cyaniques.

Les premiers éthers cyaniques connus ont été obtenus par M. Wurtz, en 1848. Ce sont les éthers *isocyaniques*. Plus tard, en 1866, M. Cloëz, décrivit sous le nom de *cyanétholine* le premier éther cyanique normal.

Ethers isocyaniques. — Ces éthers se préparent en distillant vers 200° un mélange intime de cyanate de potasse *récemment* préparé avec des sels potassiques, tels que les sulfométhylates, sulfovinates, etc.,

Il passe dans cette opération plusieurs liquides qu'on rectifie et dont on isole les éthers par fractionnement. (Wurtz, *Annales de chimie et de phys.* (3), t. XLII, p. 43.)

Les éthers isocyaniques, des alcools de la série grasse tout au moins, sont des liquides incolores mobiles, doués d'une odeur extrêmement vive et piquante; ces éthers présentent diverses réactions importantes et d'une application générale.

La potasse convertit les éthers isocyaniques en carbonate de potasse et ammoniaques composées. C'est en faisant cette réaction que M. Wurtz découvrit les ammonia-

ques composées, et c'est en la généralisant qu'il énonça la première méthode de préparation des amines.

Le cyanate d'éthyle par exemple réagit selon l'équation suivante :

$$C^2\,O^1\,Az\,C^4\,H^5 + 2\,KHO^2 = C^2\,O^4\,K^2 + Az\,C^4\,H^5\,H^1$$

Ces isocyanates peuvent être considérés comme des oxydes de carbylamine, de même que l'acide cyanique peut être regardé comme un oxyde de l'acide cyanhydrique.

Nous venons d'écrire la réaction capitale des éthers isocyaniques, mais il nous reste encore à signaler plusieurs réactions importantes.

L'ammoniaque se fixe directement sur les isocyanates pour donner des urées à radicaux alcooliques ; ce phénomène était facile à prévoir d'après l'isomérie du cyanate d'ammoniaque.

$$\underbrace{C^2\,Az\,H\,O^1}_{\text{Acide cyanique.}} + Az\,H^3 = \underbrace{C^2\,H^4\,Az^2\,O^1}_{\text{Urée.}}$$

$$\underbrace{C^4\,O^2\,Az\,C^4\,H^5}_{\text{Isocyanate d'éthyle.}} + Az\,H^3 = \underbrace{C^6\,H^8\,Az^2\,O^2}_{\text{Ethylurée.}}$$

Les alcools peuvent également se fixer sur les isocyanates pour donner des uréthanes, corps intermédiaires entre les cyanates et les urées.

Les isocyanates sont décomposés par l'eau avec formation d'acide carbonique et de diéthylurée. Ils se combinent facilement à l'acide chlorhydrique.

Ethers cyaniques. — Ces éthers se préparent en faisant réagir les alcols sodés sur le chlorure de cyanogène. On mélange les alcools avec de l'éther sec, on dissout des

fragments de sodium dans ce liquide, puis on y fait arriver un courant de chlorure de cyanogène. La réaction est immédiate, il se dépose du chlorure de sodium qu'on sépare par filtration, tandis qu'on obtient le cyanate organique par évaporation de l'éther; la formule de cette réaction en prenant l'alcol éthylique sodé pour exemple est la suivante :

$$C^2\,Az\,Cl + C^4\,H^5\,Na\,O^2 = Na\,Cl + C^2\,Az\,O^2\,C^4\,H^5$$

(Cloëz. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1866).

Les éthers cyaniques vrais sont des liquides huileux, insolubles dans l'eau et décomposables par l'ébullition.

Sous l'influence des réactifs, ces cyanates sont loin de donner des réactions aussi nombreuses et aussi importantantes que leurs isomères. Traités par les alcalis, ils reviennent aux composés générateurs et donnent un alcool et un cyanate :

$$C^2\,Az\,O^2C^4\,H^5 + K\,H\,O^2 = C^2\,Az\,O^2\,K + C^4\,H^6\,O^2$$

Ces éthers correspondent aux nitriles dans la série des éthers cyanhydriques.

ACIDE SULFOCYANIQUE. C^2AzS,HS ou C^2AzHS^2.

L'acide sulfocyanique connu, dont la formule correspond à celle de l'acide cyanique dans lequel l'oxygène aurait été remplacé par du soufre a été obtenu par Porrett (*Annals of philos.*, t. XIII, p. 336), et étudié ensuite par Wœhler (*Ann. de phys. de Gilb*, t. LXIX, p. 271), par Berzélius (*Journ. fur chem. und pharm., von Schweigger*, t. XXXI, p. 42) et par Liebig (*Ann. de Poggend.*, t. XV, p. 548).

Préparation. — Pour obtenir l'acide sulfocyanique on

décompose le sulfocyanure de mercure bien sec par un courant d'acide sulfhydrique ou d'acide chlorhydrique. Les produits volatils, recueillis dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, fournissent un liquide incolore, oléagineux, cristallisant à 12°5 en une masse radiée, bouillant à 102°, ayant une odeur piquante comme celle de l'acide acétique et se décomposant rapidement en acide cyanhydrique et persulfocyanhydrique.

On peut préparer une solution de cet acide en décomposant le sulfocyanure d'argent en suspension dans l'eau par l'hydrogène sulfuré ou le sulfocyanure de baryum par l'acide sulfurique étendu.

Propriétés. — Cette solution se décompose lentement, rougit fortement le papier de tournesol et colore en rouge de sang la solution des sels ferriques.

La chaleur de formation de l'acide sulfocyanique est de 19 cal. 9 (Joannis).

Sous l'action de l'hydrogène sulfuré l'acide sulfocyanhydrique donne de l'ammoniaque et du sulfure de carbone.

$$C^2\,Az\,H\,S^2 + H^2\,S^2 = Az\,H^3 + C^2\,S^4$$

Sous l'action de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau on obtient l'oxysulfure de carbone.

$$C^2\,Az\,H\,S^2 + H^2\,O^2 = Az\,H^3 + C^2\,O^2\,S^2$$

Cette réaction est en tous points comparable à celle de l'eau sur l'acide cyanique.

$$C^2\,Az\,HO^2 + H^2\,O^2 = Az\,H^3 + C^2\,O^4$$

L'acide sulfocyanique se forme dans un grand nombre de réactions : par la calcination des cyanures simples ou doubles avec du soufre ; par l'ébullition d'une solution de cyanure alcalin avec du soufre ; par la calcination du charbon azoté avec du sulfate de potasse ; par la combinaison

du cyanogène et du sulfure de potassium; par l'action d'une solution chaude d'ammoniaque sur le sulfure de carbone; enfin par la décomposition de la sulfo-urée.

Gmelin a reconnu sa présence à l'état de combinaison potassique dans la salive humaine, et les eaux distillées des crucifères (cochléaria, moutarde, raifort) présentent aussi la réaction caractéristique de l'acide sulfocyanhydrique. Enfin M. Schlagdenhauffen a mentionné sa présence dans les produits d'épuration du gaz. (*Rep. chimie*, *ap* t. I, p. 100, 1859.)

Sulfocyanates métalliques C^2AzMS^2.

L'acide sulfocyanique est un acide monobasique qui se combine avec facilité aux bases. Les sulfocyanates ou sulfocyanures sont presque tous solubles dans l'eau et même dans l'alcool. Ils fournissent un précipité blanc insoluble dans l'eau avec un mélange de sulfate cuivrique et d'un sel réducteur comme le sulfate ferreux, ils précipitent en blanc les sels de plomb, d'argent et d'or, mais leur réaction capitale est de donner avec les sels ferriques une coloration d'un rouge de sang extrêmement sensible.

Tous les sulfocyanures se décomposent par une calcination plus ou moins forte, en azote, cyanogène, sulfure de carbone et sulfure métallique. Calcinés avec de l'hydrate de potasse ils dégagent du carbonate d'ammoniaque.

Sulfocyanate de potassium C^2AzKS^2. — On prépare ce composé en chauffant au rouge obscur dans un creuset fermé un mélange intime de deux parties de ferrocyanure de potassium sec et d'une partie de fleur de soufre. On dissout ensuite la masse dans l'eau, on en précipite le fer par du

carbonate de potasse, on filtre, on évapore à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool qui abandonne le sel cristallisé. Si dans cette préparation, on ne chauffe pas assez fort, une partie du ferrocyanure n'est pas décomposée et l'extrait aqueux donne encore du bleu de Prusse avec les sels ferriques; si l'on chauffe au contraire trop fort, une partie du sulfocyanate est détruite.

Le sulfocyanure de potassium forme de longs prismes striés semblables aux cristaux de nitrate de potasse, très déliquescents, solubles dans l'eau et l'alcool d'une saveur fraîche et piquante.

La solution aqueuse de sulfocyanure de potassium se décompose lentement en émettant de l'ammoniaque, cette décomposition est plus prompte à l'ébullition.

Le sulfocyanate fondu à l'abri de l'air, supporte le rouge sombre sans se décomposer, mais en présence de l'air il fournit du sulfate de potasse. Si le sel est humide, on obtient du sulfure avec dégagement de carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution de sulfocyanure de potassium la liquéur devient acide et il se précipite du persulfocyanogène.

Sulfocyanate d'ammoniaque $C^2AzHS^2AzH^3$. — On peut obtenir le sulfocyanate d'ammoniaque en décomposant le sulfocyanate de cuivre par le sulfhydrate d'ammoniaque, filtrant et évaporant.

Un autre procédé consiste à traiter l'acide cyanhydrique par du sulfhydrate d'ammoniaque contenant du soufre en dissolution. On chauffe, on évapore et l'on dissout le résidu dans l'alcool qui par évaporation abandonne le sel cristallisé.

Ce composé se forme encore dans la réaction du sulfure de

carbone sur l'ammoniaque (Schlagdenhauffen). On le rencontre aussi dans les liquides condensés provenant de la fabrication du gaz d'éclairage ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Le sulfocyanate d'ammoniaque cristallise en longues aiguilles déliquescentes solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Maintenu en fusion vers 150° le sulfocyanate d'ammoniaque se transforme en son isomère la sulfo-urée.

$$C^2\,Az\,H\,S^2,\,Az\,H^3 = C^2\,H^4\,Az^2\,S^2$$

Cette réaction est identique à celle qui fournit l'urée en partant du cyanate d'ammoniaque.

Chauffé pendant vingt heures à la température de 190° le sulfocyanate d'ammoniaque se change en sulfocyanate de guanidine.

$$5C^2\,Az\,H\,S^2,\,Az\,H^3 = \underbrace{C^2\,S^4,(Az\,H^4\,S)^2}_{\text{Sulfocarbonate d'ammoniaque.}} + \underbrace{2\,C^2\,Az\,H\,S^2,C^2\,H^5\,Az^3}_{\text{Sulfocyanate de guanidine.}}$$

Sulfocyanate d'argent C^2AzAgS^2. — Précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque d'où il cristallise en paillettes brillantes.

Le sulfocyanate d'argent se dissout dans le sulfocyanate de potasse et fournit une combinaison cristallisée en octaèdres rhomboïdaux ayant pour formule :

$$C^2\,Az\,K\,S^2,C^2\,Az\,Ag\,S^2$$

Sulfocyanate de mercure C^2AzHgS^2. — Ce composé peut se préparer en faisant réagir une solution de sulfocyanure de potassium sur du chlorure mercurique. Il se présente en aiguilles anhydres peu solubles dans l'eau et assez solu-

bles dans l'alcool. Il brûle en se boursouflant et par sa combustion il dégage de l'azote, du sulfure de carbone et des vapeurs mercurielles.

Acide disulfocyanique $C^4Az^2H^2S^4$. — D'après Fleischer ce composé s'obtiendrait en décomposant le disulfocyanate de potasse en solution aqueuse par l'acide sulfurique. Ce serait une matière emplastique jaune, qui sèche peut se réduire en poudre, est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et dont la solution se décomposerait en fournissant de l'acide disulfocyanique.

Le disulfocyanate de potasse se préparerait en traitant l'acide persulfocyanique par son poids de potasse.

Acide persulfocyanique $C^4Az^2H^2S^6$. — Cet acide se produit par la métamorphose de l'acide sulfocyanique sous l'influence des acides minéraux. (Wœhler, *Ann. de Phys , von Gilb*, t. LXIX, p. 271.)

Vœlckel prépare l'acide persulfocyanique en mélangeant une solution aqueuse de sulfocyanate de potasse saturée à froid avec six fois son volume d'acide chlorhydrique et abandonnant le mélange pendant vingt-quatre heures. La masse se prend bientôt en une gelée blanche qui se convertit en fines aiguilles qu'on lave avec de l'eau froide.

Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante qui, par le refroidissement les abandonne sous formes de belles aiguilles jaunes solubles dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'action de la chaleur l'acide persulfocyanique se décompose vers 200° en donnant du sulfure de carbone, de l'ammoniaque et du soufre. Sa solution précipite les sels de plomb en jaune.

ÉTHERS SULFOCYANIQUES.

Il existe deux séries d'éthers sulfocyaniques qui sont parallèles aux deux séries d'éthers cyaniques, ce sont les éthers sulfocyaniques véritables découverts par M. Cahours et les éthers isosulfocyaniques ou sulfocarbimides.

Ethers sulfocyaniques proprement dits. — On les prépare comme les éthers isocyaniques de la série de l'oxygène, en distillant des sulfométhylates, sulfovinates, etc , avec du sulfocyanure de potassium.

$$C^2\,Az\,S^2\,K + S^2\,O^2\,K\,C^4\,H^5 = S^2\,O^2\,K^2 + C^2\,Az\,S^2, C^4\,H^5$$

On peut simplement distiller la solution concentrée de ces deux sels. Cette réaction n'est pas applicable aux groupements aromatiques, non plus que celle qui consiste à traiter les éthers iodhydriques par le sulfocyanure de potassium.

Pour la description individuelle des éthers sulfocyaniques nous renvoyons aux auteurs classiques.

Les éthers sulfocyaniques vrais ne sont pas aisément attaqués par l'eau; cependant ils finissent par se dédoubler en acide cyanique et en un alcool sulfuré ou mercaptan.

La potasse alcoolique les dédouble en cyanates et alcools bisulfurés.

De même que les cyanates véritables ces sulfocyanates ont fourni jusqu'à présent peu de réactions bien intéressantes.

Ethers isosulfocyaniques ou sulfocarbimides. — Ces substances sont très intéressantes et par la multiplicité de leurs réactions et par leur présence dans un certain nom-

bre de plantes. Les isosulfocyanates constituent la plupart des essences piquantes contenues dans les végétaux telles que les essences de moutarde, de cochléaria, etc. M. Hofmann a proposé de désigner tous les éthers sulfocyaniques de ce groupe sous le nom générique d'« essences de moutarde».

On a déjà proposé un grand nombre de méthodes pour préparer les éthers isosulfocyaniques et on en découvre de temps à autre de nouvelles applicables à des cas particuliers.

Les méthodes de préparation les plus générales de ces corps sont les suivantes :

On distille avec de l'acide phosphorique anhydre les sulfocarbamides disubstituées :

$$C^3S^2\left\{\begin{matrix}Az\,H\,C^{12}\,H^5\\Az\,H\,C^{12}\,H^5\end{matrix}\right. = C^3\,S^2\,(Az\,C^{12}\,H^5) + C^{12}\,H^5\,Az\,H^2$$

Une méthode préférable consiste à traiter par l'eau à température élevée les sels métalliques des acides thiosulfocarbamiques substitués.

$$2\underbrace{\left(C^3S^2\left\{\begin{matrix}Az\,H\,C^4\,H^5\\S^2\,Ag\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Ethylthiosulfocarbonate d'argent.}} = 2\underbrace{\left(C^3\,S^2\,(Az\,C^4\,H^5)\right)}_{\text{Isosulfocyanate.}} + 2\,Ag\,S + 2\,H\,S$$

Les essences de moutarde bouillent en général à une température plus basse de 11 ou 12° que leurs isomères les sulfocyanates ordinaires.

Elles se dédoublent par l'action de l'eau dès la température de 200° en une amine du groupement alcoolique qu'elles renferment, en hydrogène sulfuré et acide carbonique.

La potasse alcoolique convertit ces corps en urées alcooliques disubstituées.

Il est une réaction caractéristique des éthers isosulfo-

cyaniques, c'est celle de l'addition directe et très facile de l'ammoniaque à ces éthers pour formerdes sulfo-urées monosubstituées.

$$\underbrace{C^3 S^2 Az (C^4 H^5)}_{\text{Isosulfocyanate d'éthyle.}} + Az H^3 = \underbrace{C^3 S^2 \begin{cases} Az H C^4 H^5 \\ Az H^2 \end{cases}}_{\text{Éthylsulfo-urée.}}$$

Nous ne mentionnerons ici parmi les nombreux isosulfocyanates décrits que l'isosulfocyanate d'allyle qui est le produit principal de l'essence de moutarde, et l'isosulfocyanate de butyle secondaire, identique avec l'essence de *cochlearia officinalis*.

Isosulfocyanate d'allyle ou éther allylcyanique sulfuré $C^6 H^5 C^2 Az S^2$. — Cet éther qui constitue l'essence de moutarde se prépare synthétiquement en faisant réagir l'éther allyliodhydrique sur le sulfocyanate de potassium en solution alcoolique.

$$C^6 H^5 I + C^2 Az K S^2 = K I + C^6 H^5 C^2 Az S^2$$

L'essence de moutarde est précipitée par l'eau, recueillie, puis distillée vers 148°. Cette synthèse est due à MM. Berthelot et de Luca.

Cette essence peut aussi se préparer au moyen de la graine de moutarde noire. On sait depuis les travaux de Bussy que cette graine renferme du myronate de potasse $C^{20} H^{18} Az KS^4 O^{20}$ et un ferment la myrosine. Lorsque par la trituration en présence de l'eau, ces deux substances se trouvent en contact il se forme du glucose, de l'essence de moutarde et du bisulfate de potasse.

$$\underbrace{C^{20} H^{18} Az K S^4 O^{19}}_{\text{Myronate de potasse.}} = \underbrace{C^{12} H^{12} O^{11}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^6 H^5 C^1 Az S^1}_{\text{Ess. de moutarde.}} + S^1 O^4 H K$$

L'essence de moutarde est un liquide très réfringent, de densité égale à 1,028, bouillant à 148°, doué d'une odeur irritante qui provoque le larmoiement et produisant sur la peau une action vésicante très énergique.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle fournit avec l'ammoniaque d'après MM. Dumas et Pelouze une urée allylsulfurée ou thiosinammine parfaitement cristallisée.

$$C^8\,H^5\,C^2\,Az\,S^2 + Az\,H^3 = \underbrace{C^4\,H^8\,Az^2\,S^2}_{\text{Thiosinammine.}}$$

COMBINAISONS SÉLÉNIOCYANIQUES.

Séléniocyanate de potasse $C^2\,Az\,KSe^2$. — Le séléniocyanate ou séléniocyanure de potassium a été découvert et décrit en 1820 par Berzélius. (*Schweizer, Journ.*, t. XXXI, p. 60, et *Traité de chimie*, t. III, p. 105.)

Il préparait ce sel en chauffant dans une cornue de verre du ferrocyanure de potassium et du sélénium, ou en faisant bouillir une solution concentrée de cyanure de potassium avec du sélénium.

Dans le premier mode de préparation il se dégage de l'azote et du séléniure de carbone, et il reste dans la cornue du séléniure de fer mélangé de séléniocyanure de potassium. Ce résidu, traité par l'eau, lui abandonne le séléniocyanure, qu'on peut faire cristalliser par évaporation lente.

M. Crookes (*Chem. Soc. Journ.*, t. IV, p. 12, 1850) a repris l'étude des séléniocyanates; il a complété la description du sel de potassium et fait connaître les sels d'argent, de plomb, de sodium, d'ammonium, de baryum, de stron-

tium, de calcium, de magnésium, de zinc, de fer, de cuivre et de mercure, ainsi que l'acide séléniocyanique libre.

M. Crookes prépare le séléniocyanate de potassium comme Berzélius : on fait réagir une partie de sélénium sur deux parties de ferrocyanure de potassium dans une cornue de verre peu fusible. Lorsqu'il ne se dégage plus d'azote, le masse noire verdâtre qui reste dans la cornue est refroidie, rapidement concassée, et mise en digestion dans l'alcool absolu pendant un jour ou deux. On filtre pour séparer le carbure de fer, ainsi qu'un peu de séléniure de fer insoluble.

Dans la liqueur il existe, en même temps que le séléniocyanate de potassium, du cyanure et du cyanate de potasse provenant de l'excès de ferrocyanure employé. Pour se débarrasser de ces deux impuretés, on fait passer dans la dissolution alcoolique un courant d'acide carbonique bien sec, qui convertit le cyanure et le cyanate de potassium en bicarbonate insoluble. Lorsque cette transformation est complète, on filtre, on distille, et l'alcool, les acides cyanique, cyanhydrique et leurs produits de décomposition passent à la distillation. Le résidu repris par l'eau est filtré pour séparer un peu de sélénium qui s'est précipité, et le liquide est évaporé dans le vide sec.

Le séléniocyanate de potassium cristallise en aiguilles ressemblant tout à fait au sulfocyanate du même métal ; il est très déliquescent, et produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Il est fortement alcalin au papier de tournésol. Chauffé en vase clos, il fond sans décomposition en un liquide limpide au-dessous du rouge, et se solidifie en une masse cristalline. Chauffé en présence de l'air, il est décomposé au-dessous de 100°.

Les acides ajoutés dans sa dissolution le décomposent

immédiatement : il se dépose du sélénium, et de l'acide cyanhydrique se dégage.

Ce sel contient 27 p. 100 de potassium et 54,7 de sélénium, ce qui correspond à la formule $C^2 Az\, KSe^2$.

L'équation de sa formation peut être représentée par :

$$Cy^2\, Fe,\, K^2 + H\, Se = 2\, C^2\, Az\, K\, Se^2 + Fe\, C^2 + Az$$

Séléniocyanate d'argent $C^2 Az\, Ag\, Se^2$. — C'est un précipité obtenu en ajoutant de l'azotate d'argent à une dissolution de séléniocyanate de potassium. Il est blanc et cailleboté comme le chlorure d'argent, noircissant rapidement à la lumière. On peut l'obtenir très bien cristallisé en précipitant le séléniocyanate de potassium par l'azotate d'argent ammoniacal; il est alors en petits cristaux satinés. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'ammoniaque et les acides étendus. Les acides bouillants le décomposent avec dépôt de sélénium ; les acides oxydants font passer le sélénium à l'état d'acide sélénieux.

M. Crookes a trouvé dans ce sel 50,31 p. 100 d'argent, et 37,09 de sélénium, chiffres qui confirment sa formule.

Séléniocyanate d'allyle. — C'est le seul éther connu de l'acide séléniocyanique; il a été obtenu par MM. Wœhler et Thycho Schiellerup, en traitant le propylène iodé ou iodure d'allyle par une dissolution alcoolique de séléniocyanate de potassium. On chauffe le mélange des deux substances au réfrigérant ascendant pendant douze heures, sans dépasser 100°. Par l'addition d'un excès d'eau, on précipite du liquide une huile dense d'une odeur alliacée extrêmement désagréable, qui par le seul contact de l'air dépose du sélénium. Elle ne distille pas à une température constante, et passe depuis 150 jusqu'à 184°.

L'ammoniaque ne produit pas avec ce corps de composé

analogue à la thiosinnamine ou urée allylsulfurée, même en tube scellé à 100°.

Le séléniocyanate d'allyle n'a pas d'action sur la peau, comme l'essence de moutarde.

Les chiffres obtenus à l'analyse s'éloignent sensiblement de la formule $C^6H^5C^2AzSe^2$. Le produit préparé par Wœhler n'était pas d'une pureté complète. (Wœhler et T. Schiellerup, *Ann. der chem. und pharmacie*, t. CIX, p. 125, janvier 1859.)

Séléniocyanate de plomb $C^2AzPbSe^2$. — Il s'obtient en décomposant le sel de potassium par l'acétate de plomb, sous forme d'un précipité jaune clair. Il est soluble dans l'eau bouillante, mais décomposé à la longue par ce liquide. Par refroidissement, il peut cristalliser en aiguilles jaunes et brillantes. Il est insoluble dans l'alcool ; peut être chauffé jusqu'à 100° tant qu'il est sec, mais il se décompose à cette température lorsqu'il est humide.

Séléniocyanate de mercure.— Ce corps n'est connu qu'à l'état de combinaison avec le chlorure de mercure. On l'obtient en précipitant le sélénocyanate de potassium par un excès de chlorure de mercure. Ce sel renferme $C^2AzHgSe^2$— HgCl. Il se présente en aiguilles d'un blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles dans l'eau chaude. Leur véritable dissolvant est l'alcool chaud. L'acide chlorhydrique faible le dissout d'abord, mais le décompose bientôt, et il se dépose du sélénium. L'acide nitrique et l'eau régale le décomposent et le dissolvent sans résidu.

Il résiste à la température de 100°; mais, vers 200°, il se détruit en se boursouflant énormément comme le sulfocyanure de mercure.

M. Crookes n'a pu produire le séléniocyanure de mercure pur; c'est toujours le sel double qu'on obtient.

Les sels suivants n'ont été examinés qu'au point de vue qualitatif par M. Crookes.

Séléniocyanate de baryum.—On le prépare en dissolvant le carbonate de baryte dans l'acide séléniocyanhydrique. Il se dépose sans présenter aucune texture cristalline.

Séléniocyanate de strontium. — Cristallise en prismes ; on l'obtient comme le précédent.

Séléniocyanate de calcium.— Cristallise en fines aiguilles groupées en étoiles.

Séléniocyanate de magnésium. — Masse gommeuse.

Séléniocyanate de zinc.— Cristallise en prismes non déliquescents. S'obtient en saturant l'acide par le carbonate ou l'oxyde de zinc.

Séléniocyanate de fer. — On ne peut pas le préparer en saturant l'oxyde de fer par l'acide séléniocyanhydrique, car l'oxyde de fer en précipite immédiatement du sélénium. Ce sel ne s'obtient pas non plus par double décomposition.

Une seule fois, en préparant du séléniocyanate de potassium, M. Crookes, en reprenant par l'alcool, a obtenu une dissolution rouge-sang très instable, et qui peut-être contenait du séléniocyanure de fer.

Séléniocyanate d'ammonium. — Cristallise en petites aiguilles extrêmement déliquescentes. S'obtient par l'acide libre et l'ammoniaque.

Séléniocyanate de sodium.— Même préparation. Cristallise en lamelles très solubles, très alcalines.

Séléniocyanate de cuivre. — S'obtient par double décomposition. C'est un précipité brun très instable qui dégage de l'acide séléniocyanique, et laisse déposer du séléniure de cuivre même à la température ordinaire.

Acide séléniocyanique.

Cet acide a été découvert par Crookes (*loc. cit.*). M. Lassaigne en a repris l'étude. (*Journ. de chim. méd.*, t. XVI, p. 618.)

Crookes l'obtient en décomposant par l'hydrogène sulfuré du séléniocyanure de plomb tenu en suspension dans l'eau. Le liquide filtré, lorsque la coloration noire du précipité n'augmente plus, est maintenu quelque temps à 100°, pour chasser l'acide sulfhydrique en excès, et filtré à nouveau pour en séparer un peu de sélénium précipité.

Cette solution ne peut être évaporée même dans le vide sans se décomposer. Au contact de l'air, elle s'altère aussi très vite. Sa réaction est acide; elle dissout le fer, le zinc, en dégageant de l'hydrogène. Les acides la décomposent, en dégageant de l'acide cyanhydrique avec dépôt de sélénium.

Cet acide n'a pu être analysé. M. Crookes lui a donné la formule $C^2 Az Se^2 H$, par analogie avec l'acide sulfocyanhydrique.

Séléniure de cyanogène.

Ce corps s'obtient, sous forme d'une masse cristalline analogue à l'acide sulfocyanhydrique anhydre, lorsqu'on fait réagir l'iodure de cyanogène sur le séléniocyanate d'argent. (Linnemann, *Ann. der chem. et pharm.*, t. CXX, p. 36, 1861.)

CHAPITRE IV.

Combinaisons du cyanogène et des haloïdes.

CHLORURE DE CYANOGÈNE.

Le chlorure de cyanogène C^2AzCl entrevu par Berthollet (*Ann. de chimie*, t. I. p. 35), a été étudié par Gay-Lussac (*Ann. de chimie*, t. XCV p. 200), qui lui donna le nom d'acide chlorocyanique, et surtout par Sérullas (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXV, p. 291 et 337 et *Journal chim. med.*, VII, p. 127).

Préparation. — On le prépare d'après ce dernier savant en plaçant, dans des flacons de 2 à 3 litres remplis de chlore, du cyanure de mercure (5 gr. par litre de gaz) humecté d'eau et abandonnant le tout dans l'obscurité pendant 24 heures jusqu'à ce que le chlore soit décoloré. On refroidit alors à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin jusqu'à 18°; on verse ensuite dans chaque flacon environ 100 grammes d'eau et l'on introduit la solution dans un ballon à long col qu'on emplit presque entièrement. Ce ballon communique avec un flacon rempli de chlorure de calcium dont l'autre tubulure porte un tube qui se rend dans un récipient plongé dans un mélange réfrigérant. On chauffe la solution contenue dans le ballon; le chlorure de cyanogène se dégage à l'état gazeux et vient se condenser en cristaux dans le dernier flacon.

Gay-Lussac fait passer le chlore dans de l'acide cyanhydrique étendu et refroidi, jusqu'à ce que le liquide commence à décolorer la solution d'indigo, enlève l'excès de chlore par agitation avec du mercure et dégage le gaz en chauffant modérement la solution. Le chlorure de cyanogène ainsi obtenu est souillé d'acide carbonique.

Wœhler (*Ann. der chem. und pharm.*, t. LXXIII, p. 219) fait arriver un excès de chlore dans une solution saturée de cyanure de mercure à laquelle on a encore ajouté un excès de ce sel en poudre fine. On bouche le vase et on l'abandonne dans l'obscurité jusqu'à ce qu'après de fréquentes agitations, tout le chlore ait été absorbé, ou que tout le cyanure de mercure soit dissous. On enlève l'excès de chlore en agitant le liquide avec du mercure ; puis on le fait légèrement bouillir dans un ballon, muni d'un tube à chlorure de calcium, et l'on condense le gaz comme précédemment dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant.

D'après MM. Cahours et Cloëz (*Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354), le chlorure de cyanogène s'obtient facilement par le procédé suivant. On introduit dans un flacon, d'une capacité d'environ 6 litres, 100 grammes de cyanure de mercure avec 4 litres d'eau saturée de chlore à 0°. L'hydrate de chlore, que cette liqueur renferme en assez forte proportion, réagit alors entièrement dans l'espace de 24 heures sur le cyanure mercuriel qu'il convertit en chlorure de cyanogène qui reste dissous. Si l'on introduit la liqueur saturée de chlorure de cyanogène dans un ballon qu'on chauffe à l'aide de quelques charbons, le gaz se dégage, entraînant avec lui le plus souvent une petite quantité de chlore dont on le débarrasse en le faisant passer sur de la tournure de cuivre, qui absorbe entièrement ce gaz à la température ordinaire, sans toucher au chlorure de cyano-

gène, qu'on dessèche finalement en lui faisant traverser une longue colonne de chlorure de calcium.

Propriétés.— Le chlorure de cyanogène passe de l'état solide à l'état liquide vers — 5° suivant certains auteurs, — vers 18°, suivant d'autres. Il bout à une température qui semble osciller entre 12 et 15°.

Ces différences sur les constantes physiques du chlorure de cyanogène tiennent sans aucun doute à la facile polymérisation de ce corps, ainsi que nous le verrons plus loin. C'est là ce qui a rendu tout d'abord l'étude de ce composé si compliquée.

A 20°, l'eau dissout environ 25 fois son volume de chlorure de cyanogène gazeux, l'alcool en absorbe 100 fois son volume et l'éther 50 fois. Il est formé depuis ses éléments, carbone, chlore et azote, avec absorption de chaleur : — 35 cal. 7 ; depuis le cyanogène et le chlore — 1 cal. 6 seulement. (Berthelot.) Sa densité est égale à 2,124.

A l'état de pureté, le chlorure de cyanogène se conserve pendant des années ; lorsqu'il renferme un excès de chlore, il se transforme assez rapidement en chlorure de cyanogène solide.

La vapeur d'eau transforme le chlorure de cyanogène en acide chlorhydrique et en produits de décomposition de l'acide cyanique. En présence de la potasse, le chlorure de cyanogène fournit du chlorure de potassium et un cyanate de potasse isomérique ou cyanurate de potasse.

$$C^2AzCl + 2KHO^2 = C^2AzKO^2 + KCl + H^2O^2.$$

En présence de l'ammoniaque sèche il se forme de l'acide chlorhydrique et de la cyanamide. (Cloëz et Cannizzaro).

$$C^2AzCl + AzH^3 = C^2Az^2H^2HCl.$$

(Voir cyanamides.)

Chauffé avec le potassium, le chlorure de cyanogène fournit un mélange de chlorure et de cyanure alcalin.

Combinaisons du chlorure de cyanogène avec le chlorure de bore. — Le chlorure de bore liquide absorbe vivement le chlorure de cyanogène gazeux et donne une masse cristalline blanche qui a pour formule $Bo^2 Cl^3 C^2 Az Cl$. Ce chlorure double de bore et de cyanogène fume à l'air, se décompose en présence de l'eau et de l'alcool en donnant des acides chlorhydrique et borique et du chlorure de cyanogène gazeux.

Chlorure de cyanogène et de titane. — Pour l'obtenir on fait passer un courant de chlorure de cyanogène dans du perchlorure de titane. La matière se prend en masse et l'on chauffe légèrement pour arriver à la saturer de chlorure de cyanogène. On la sublime vers 100° dans un courant d'azote et l'on recueille de petits cristaux jaunes parfaitement limpides qui paraissent être des octaëdres rhomboïdaux.

Ce composé a pour formule $Ti^2 Cl^4 C^2 Az Cl$; il répand d'abondantes fumées blanches au contact de l'air, se décompose en présence de l'eau et se dissout à chaud dans le perchlorure de titane qui l'abandonne cristallisé par refroidissement.

Le chlorure de *cyanogène et d'antimoine* $Sb^2 Cl^3 C^2 Az Cl$ se prépare par un procédé identique et possède les mêmes propriétés que les deux autres chlorures doubles.

Le chlorure de cyanogène peut s'unir à la benzine en présence du chlorure d'aluminium; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme des produits bouillants vers 190° et qui paraissent formés principalement de benzonitrile. (Friedel et Crafts, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 2.)

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE.

$C^6Az^3Cl^3$. — Le chlorure de cyanogène gazeux ou liquide mélangé d'un léger excès de chlore ne tarde pas à se polymériser et à donner naissance à un corps solide (Sérullas). Ce nouveau composé est au chlorure de cyanogène normal ce que la benzine est à l'acétylène. Il résulte de la combinaison de trois équivalents de chlorure de cyanogène.

$$3(C^2Az, Cl) = C^6Az^3Cl^3.$$

La densité de vapeur du chlorure solide est de 6,39, c'est-à-dire très voisine du triple de celle du chlorure de cyanogène gazeux ($2{,}124 \times 3 = 6{,}372$). On est donc conduit à adopter pour ce corps la formule $C^6Az^3Cl^3$.

Ce composé a été obtenu par M. Gautier en dirigeant un courant lent de chlore sec dans de l'acide prussique anhydre, étendu de 4 parties d'éther. On obtient ainsi, après 24 heures, une belle cristallisation, formée par des aiguilles d'un blanc éclatant, fondant à 140° et bouillant à 190°, solubles dans l'alcool et l'éther et peu solubles dans l'eau froide.

Enfin nous devons pour terminer ce qui touche les chlorures de cyanogène parler d'un corps que l'on a regardé comme un cyanhydrate de chlorure de cyanogène liquide et qui d'après M. Schutzenberger semble être un mélange d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène. Voici ce que dit ce savant sur ce sujet dans son *Traité de chimie générale*, t. II, p. 593: « En dirigeant du chlore gazeux dans de l'acide prussique d'une concentration moyenne et refroidi à 0°, il arrive un moment où il se sépare une couche liquide surnageante. Celle-ci lavée avec un peu d'eau froide est inco-

lore, répand une forte odeur de chlorure de cyanogène, est inflammable, bout vers 20° et ne se solidifie que dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther ; la liqueur, plus légère que l'eau, se conserve indéfiniment sans altération. Sa composition concorde assez bien avec celle d'une combinaison de deux molécules de chlorure de cyanogène avec une molécule d'acide prussique. Cependant sous beaucoup de rapports elle se comporte comme le ferait un simple mélange des deux corps. Ainsi un lavage répété à l'eau lui enlève des quantités croissantes d'acide prussique : les densités de vapeur répondent également à un mélange ou au moins à une combinaison entièrement décomposée à l'état de vapeur. Un traitement au chlore en excès la convertit en 24 heures en chlorure de cyanogène solide Cy^2Cl^2 : le brome agit énergiquement, en donnant un mélange de bromure de cyanogène CyBr et de chlorure solide ; enfin l'oxyde de mercure enlève tout l'acide cyanhydrique combiné ou mélangé en laissant du chlorure de cyanogène pur (CyCl), à l'état liquide, offrant les propriétés physiques données plus haut et bouillant à + 15°,5. (Wurtz, *Journal de pharmacie et de chimie* (3), t. XX, p. 14. — A. Naumann et E. Vogt. *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.* 1870, p. 523). »

BROMURE DE CYANOGÈNE.

C^2AzBr. — Ce composé est analogue au chlorure de cyanogène ; il donne la même réaction avec l'ammoniaqne gazeuse. Pour l'obtenir, on verse une partie de brome sur deux parties de cyanure de mercure délayé dans une petite quantité d'eau, de manière à former une bouillie. Le mélange introduit dans une cornue tubulée est chauffé légè-

rement ; le bromure de cyanogène se sublime alors en petites aiguilles et vient se condenser dans un récipient refroidi. On l'obtient en longues aiguilles ou en cubes volumineux d'un très bel aspect. Il est soluble dans l'alcool et l'éther ; son odeur est pénétrante et dangereuse à respirer.

D'après Cahours et Hofmann lorsqu'on chauffe du brome avec du cyanure de mercure solide, mais non desséché, le bromure de cyanogène qui se forme se change rapidement en un produit amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool. Ce composé, qui peut encore s'obtenir en chauffant du bromure de cyanogène vers 135° dans de l'éther anhydre, semble être l'analogue du chlorure solide, c'est-à-dire un produit de polymérisation $C^6Az^3Br^3$.

IODURE DE CYANOGÈNE.

C^2AzI. — Si l'on enferme dans un flacon un mélange intime d'un équivalent de cyanure de mercure et de deux équivalents d'iode, on voit au bout de peu de temps le fond du flacon recouvert d'une poudre rouge d'iodure de mercure, tandis que les parois sont tapissées de longs prismes transparents d'iodure de cyanogène. Ce composé peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, donne en présence des solutions alcalines portées à l'ébullition un mélange d'iodure et de cyanate.

$$C^2AzI + 2KOHO = KI + C^2AzO, KO + H^2O^2.$$

Il se forme en même temps un peu d'iodate et de cyanure.

CHAPITRE V

COMBINAISONS AMIDÉES DU CYANOGÈNE.

Cyanamides.

Généralités. — Peu de corps sont aussi mal connus des chimistes que les cyanamides, qui se trouvent pour ainsi dire rejetées en dehors des connaissances classiques. Si en général on ne se souvient pas facilement des propriétés et de la préparation de la mélamine, de l'ammélide, de l'acide cyamélurique ou mellon, cela tient surtout, pensons-nous, à la singularité des noms qui ne se rattachent systématiquement à aucune nomenclature.

Etudiées avec méthode, les cyanamides ne présentent rien de particulièrement difficile. Elles peuvent être considérées comme dérivant du cyanate d'ammoniaque et des cyanates d'alcalis organiques par élimination d'eau

$$C^2AzHO^2, AzH^3 = \underbrace{C^2Az^2H^2}_{\text{Cyanamide.}} + H^2O^2.$$

On peut aussi les regarder comme résultant du remplacement d'un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque par un équivalent du radical cyanogène

$$Az\left\{\begin{array}{l} C^2Az. \\ H. \\ H. \end{array}\right.$$

Dans le *Traité de chimie organique* de Liebig publié en 1840, on ne voit pas encore de théorie nette des cyanamides dont plusieurs termes avaient été connus ou avaient été découverts par Liebig lui-même. Ce n'est que dans la Chimie de Gerhardt que l'on trouve dès 1853 une théorie simple de ces composés, celle que nous suivrons dans ce chapitre et qui fait de la mélamine, de l'amméline, etc., des amides cyaniques.

Malgré le principe simple de classification des corps qui nous occupent, il est indispensable d'avoir le plus grand égard pour les subdivisions du sujet qui se complique de lui-même régulièrement selon des lois à étudier.

La classification des cyanamides est pour une large part calquée sur celle des amides ordinaires et des amines. En effet dans un équivalent d'ammoniaque on pourra successivement remplacer un, deux et trois équivalents d'hydrogène par un nombre correspondant d'équivalents de cyanogène, on aura ainsi des cyanamides primaires, secondaires ou tertiaires.

$$Az\begin{cases} C^1Az \\ H \\ H \end{cases} \qquad Az\begin{cases} C^1Az \\ C^1Az \\ H \end{cases} \qquad Az\begin{cases} C^1Az \\ C^1Az \\ C^1Az \end{cases}$$

Mais dans chacune de ces classes on pourra faire que les cyanamides dérivent de un, deux ou trois équivalents d'ammoniaque et même plus: on aura ainsi des monamides, des diamides, des triamides, primaires, secondaires ou tertiaires. Telle est en peu de mots la théorie des cyanamides, mise en tableau dans l'ouvrage de Gerhardt.

Si l'on songe que dans ce cadre les équivalents d'hydrogène seront tous ou partiellement susceptibles d'être remplacés par des métaux ou par des radicaux organiques quelconques, on aura un aperçu du nombre illimité de

combinaisons cyaniques possibles. Celles actuellement connues sont déjà très nombreuses.

A ce qui précède, cependant, ne s'arrête pas la complication régulière des cyanamides, car il ne faut pas oublier qu'il est une cause particulière de complication des corps cyanogénés : c'est leur polymérisation ou plutôt leur triplication. De même que l'acide cyanique et les chlorures de cyanogène, les cyanamides peuvent se condenser, et c'est là une nouvelle cause de complexité.

Les considérations qui précèdent suffisent pour donner une idée d'ensemble sur les cyanamides.

Afin de ne pas augmenter outre mesure l'étendue de cette thèse, nous nous bornerons à faire une étude aussi sommaire que possible des principales cyanamides pour indiquer quels sont aujourd'hui les points définitivement acquis sur le vaste plan que nous avons indiqué.

CYANAMIDES PRIMAIRES.

Cyanamide $C^2\,Az^2\,H^2$. — Ce corps a été découvert par Bineau (*Annales de chimie et de phys.*, LXVII, p. 234), qui en méconnut la nature ; ce n'est qu'à dater du travail de Cloëz et Cannizzaro (*Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62) que la cyanamide prend rang parmi les substances nettement définies et classées.

Préparation. — La cyanamide se prépare en faisant passer un courant de chlorure de cyanogène gazeux dans une solution éthérée sèche d'ammoniaque ; il se forme, outre la cyanamide, du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$2\left(Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right)+C^2\,Az\,Cl=Az\,H^3\,HCl+Az\left\{\begin{matrix}C^2\,Az\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Le chlorhydrate d'ammoniaque étant insoluble dans l'éther on n'a qu'à filtrer et évaporer pour obtenir l'amide cyanique pure.

La cyanamide se prépare dans la pratique par des moyens plus avantageux fondés sur la désulfuration de la sulfo-urée par les oxydes de mercure, de plomb ou d'argent.

$$C^2H^4Az^2S^2 + 2HgO = C^2Az^2H^2 + 2HgS + H^2O^2.$$

Le mode opératoire a été donné par divers auteurs, notamment par Volhard (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 126) et par E. Dreschel (*ibid.*, t. XXIV, p. 467). Le procédé de ce dernier auteur paraît fort avantageux ; il consiste à triturer la sulfo-urée avec une bouillie d'oxyde mercurique dense précipité à chaud et bien lavé.

On décante la solution de cyanamide qui prend naissance, on la concentre rapidement au bain-marie en présence de quelques gouttes d'acide acétique, et on achève l'évaporation dans le vide sec pour éviter toute polymérisation.

Les rendements sont en cyanamide cristallisée les 40 centièmes de la sulfo-urée. Selon Dreschel et R. Kruger (*Journ. für praktische Chem.* (2), t. XXI, p. 77), on peut encore utiliser pour cette préparation le mélam, qui est un résidu de la préparation de la sulfo-urée par le sulfo-cyanate d'ammoniaque.

Propriétés. — La cyanamide est un corps cristallisé, déliquescent, très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans le chloroforme et la benzine.

La cyanamide fournit un grand nombre de réactions, soit par décomposition, soit par polymérisation.

La chaleur transforme la cyanamide en dicyano-diamide par simple duplication $2C^2Az^2H^2 = C^4Az^4H^4$.

En solution éthérée à 150°, cette transformation est complète ; celle-ci, à son tour, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et se convertit en mélam

$$3C^4Az^4H^4 - AzH^3 = C^{12}Az^{11}H^9.$$

Les acides et les alcalis agissent sur la cyanamide en la polymérisant surtout quand ils sont concentrés ; la cyanamide est salifiable ; c'est ainsi que l'on connaît les chlorhydrate, bromhydrate et azotate de cyanamide. On prépare le chlorydrate $C^2Az^2H^2$, 2 HCl en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de cyanamide.

L'eau peut se fixer sur la cyanamide sous l'influence de l'acide azotique et fournir de l'urée

$$C^2Az^2H^2 + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2$$

De même l'hydrogène sulfuré H^2S^2 réagira sur la cyanamide en donnant de la sulfo-urée

$$C^2Az^2H^2 + H^2S^2 = \underbrace{C^2S^2Az^2H^4}_{\text{Sulfo-urée.}}.$$

Enfin la cyanamide possède la propriété de se combiner à la sarcosine on méthylglycocolle pour donner la créatine.

$$\underbrace{C^3H^7AzO^4}_{\text{Sarcosine.}} + C^2Az^2H^2 = \underbrace{C^4H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}}.$$

CYANAMIDES SUBSTITUÉES.

Cyanamides métalliques. — Il est une classe de produits substitués de la cyanamide particulièrement intéressants.

Ce sont les dérivés métalliques que l'on a regardés comme des combinaisons du cyanogène avec des amidures.

La cyanamide étant :

$$Az \begin{cases} C^1 Az \\ H \\ H \end{cases}$$

la cyanamide argentique, un des composés les plus importants de cette classe de dérivés, sera

$$Az \begin{cases} C^1 Az \\ Ag \\ Ag \end{cases} \quad \text{soit} \quad C^1 Az, Az Ag^2$$

d'autres métaux peuvent venir prendre la place de l'argent selon les lois de l'équivalence et donner naissance à une longue série de cyanamides métalliques.

La cyanamide argentique $C^2 Az^2 Ag^2$ se prépare avec la plus grande facilité.

Il suffit, pour l'obtenir à l'état de précipité, de traiter une solution aqueuse de cyanamide par une solution ammoniacale d'azotate d'argent. L'argent-cyanamide se dissout dans l'ammoniaque bouillante et se sépare par refroidissement à l'état cristallisé ; elle n'est altérée ni par la lumière, ni par l'action d'une température de 220° : chauffée plus fort, elle détone.

Les cyanamides cuivrique, plombique, mercurique, etc., se préparent avec autant de facilité par la même voie.

Le sodium attaque la cyanamide en solution éthérée ; il se dégage de l'hydrogène et il se forme une cyanamide mono-sodique

$$Az \begin{cases} C^1 Az \\ H \\ Na \end{cases}$$

qui se sépare en croûtes cristallines blanches très solubles dans l'eau et se carbonatant à l'air.

La cyanamide disodique peut se préparer en faisant réagir la cyanamide mono-sodique sur l'amidure de sodium par fusion :

$$Az\begin{cases}C^2Az\\H\\Na\end{cases}+Az\begin{cases}H\\H\\Na\end{cases}=Az\begin{cases}C^2Az\\Na\\Na\end{cases}+Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Cyanamides alcooliques. — Ces dérivés ont été considérés comme résultant du remplacement des équivalents d'hydrogène de la cyanamide par les radicaux méthyle, éthyle, phényle, etc. Ces dérivés étant assez nombreux, nous nous contenterons d'en décrire seulement quelques-uns parmi les principaux.

Cyanamide monoéthylique. — Cloëz et Cannizzaro (*Comptes rendus de l'Acad.*, t. XXXII, p. 62) ont obtenu ce corps en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur la monoéthylamine en solution éthérée.

$$2\left(Az\begin{cases}C^4H^5\\H\\H\end{cases}\right)+C^2AzCl=Az\begin{cases}C^4H^5\\C^2Az\\H\end{cases}+C^4H^5AzH^2,HCl$$

Elle peut aussi se préparer par simple désulfuration de la monoéthylsulfo-urée,

$$C^2S^2\begin{cases}AzHC^4H^5\\AzH^2\end{cases}+2HgO=2HgS+2HO+Az\begin{cases}C^4H^5\\H\\CAz\end{cases}$$

La cyanamide monoéthylique (cyanéthylamide de Cloëz) est une base extrêmement faible qui ne se combine qu'aux acides très forts et ne donne pas de chloroplatinate. Chauffée pendant longtemps au bain-marie ou soumise à la distillation, elle acquiert des propriétés basiques marquées ; dans ce cas elle s'est triplée pour donner de la triéthylmélamine,

$$3\left(Az\begin{cases}C^2Az\\H\\C^4H^5\end{cases}\right)=C^{12}H^{15}Az^6$$

Cyanamide diéthylique. — Elle a été préparée par Cloëz et Cannizzaro (*loc. cit.*), en faisant agir le chlorure de cyanogène sur la diéthylamine. On la prépare encore par l'action du chlorure de cyanogène sur la cyanamide diargentique.

La diéthylcyanamide est un liquide bouillant à 186° et se décomposant par l'hydratation en ammoniaque et en diéthylamide.

Phénylcyanamide. — La meilleure préparation de ce corps consiste dans la désulfuration de la phénylsulfo-urée en solution alcaline par l'oxyde de plomb.

$$C^2S^2\left\{\begin{matrix}AzH\,C^{12}H^5\\AzH^2\end{matrix}\right. + 2PbO = 2PbS + 2HO + Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\CAz\end{matrix}\right.$$

Elle se forme encore dans la décomposition spontanée ou provoquée de la phénylguanidine (voyez ce mot).

$$\underbrace{C^2\left\{\begin{matrix}Az\,H^2\\AzH\\AzH\,C^{12}H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Phénylguanidine.}} = AzH^3 + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^2\,Az\\AzH\,C^{12}H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Phénylcyanamide.}}$$

(B. Rathke, *Chem. Gesellsch.*, 1879, p. 772.)

C'est un corps incolore, cristallisé.

Diphénylcyanamide. — Elle se prépare soit par la décomposition de la tétraphénylguanidine,

$$C^2\left\{\begin{matrix}AzH\,C^{12}H^5\\AzC^{12}H^5\\Az(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}H\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right. + Az\left\{\begin{matrix}C^2Az\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right.$$

soit par l'action du chlorure de cyanogène à 260° sur la diphénylamine, ce qui correspond au procédé de Cloëz pour la diéthylcyanamide.

Au-dessous de 260°, c'est de la tétraphénylguanidine qui se formerait.

La diphénylcyanamide cristallise en rhomboëdres obtus brillants fusibles à 292°. Vers 200° l'acide chlorhydrique concentré la dédouble en acide carbonique ammoniaque et diphénylamide.

CARBODIIMIDES.

Nous ne pouvons quitter le sujet des cyanamides substituées, sans nous occuper d'une série de corps isomères, les carbodiimides. Mais si, en même temps que les éthylcyanamides et phénylcyanamides, on connaît la tête de série, la cyanamide elle-même, il n'en est pas ainsi pour les carbodiimides substituées dont on ne connaît pas le premier terme qui serait naturellement isomérique avec la cyanamide.

La cyanamide étant représentée par la formule théorique :

$$Az\begin{cases} C^2\,Az \\ H \\ H \end{cases}$$

on a voulu donner pour la carbodiimide la formule :

$$C^2\begin{cases} Az\,H \\ Az\,H \end{cases}$$

mais cette carbodiimide n'étant pas connue jusqu'à ce jour, cette formule reste une hypothèse vaine qui ne peut en rien éclairer la question.

Négligeant la plupart des carbodiimides décrites et qui ne présentent pas d'intérêt particulier, nous ne nous occuperons, comme exemple, que de la diphénylcarbodiimide isomère de la diphénylcyanamide que nous avons étudiée

plus haut. On a donné pour ces corps les formules suivantes :

$$\underbrace{Az\begin{cases}C^{1}Az\\ {}^{2}C^{1}H^{5}\\ C^{12}H^{5}\end{cases}}_{\text{Diphénylcyanamide.}} \qquad \underbrace{C^{1}\begin{cases}AzC^{12}H^{5}\\ AzC^{12}H^{5}\end{cases}}_{\text{Diphénylcarbodiimide.}}$$

Les formules, quelque logiquement disposées qu'elles paraissent, ne peuvent rien prouver en matière d'isomérie; on ne peut dans ces questions s'appuyer que sur les réactions, les dédoublements et les méthodes de préparation d'où les corps tirent leur origine. C'est à ce point de vue que nous nous proposons d'examiner le présent cas d'isomérie.

La diphénylcarbodiimide se prépare par la distillation sèche de l'*α*-triphénylguanidine ou bien par la désulfuration de la diphénylsulfo-urée en solution benzique, au moyen de l'oxyde de mercure. Par évaporation de la benzine on obtient la base sous la forme d'un sirop peu soluble, se transformant par polymérisation en un corps porcelané fusible à 170° et bouillant sans altération à 330°.

La diphénylcarbodiimide présente divers dédoublements qui appartiennent aussi à la diphénylcyanamide; par exemple, elle se transforme en diphénylsulfo-urée par l'action de l'hydrogène sulfuré ou en diphénylurée par l'action de l'eau.

Mais voici une réaction nette qui différencie bien les deux corps.

Chauffées comparativement à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, la diphénylcyanamide donne, comme nous l'avons déjà dit, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de la *diphénylamine*

$$Az\begin{cases}C^{1}Az\\ C^{12}H^{5}\\ C^{12}H^{5}\end{cases}+2H^{2}O^{2}=C^{2}O^{4}+AzH^{3}+Az\begin{cases}H\\ C^{12}H^{5}\\ C^{12}H^{5}\end{cases}$$

tandis que la diphénylcarbodiimide donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'aniline.

$$C^{1}\left\{\begin{matrix}Az\,C^{12}H^{5}\\Az\,C^{12}H^{5}\end{matrix}\right. + 2\,H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + 2\left(Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right.\right)$$

Ces corps ont été étudiés par Weith (*Chem. Gesellschaft*, 1873, p. 1398; 1874, p. 10, 1303; 1876, p. 810).

Dérivés acides des cyanamides.

De même qu'on a pu introduire des radicaux alcooliques dans la formule de la cyanamide, à la place de l'hydrogène, de même on peut y introduire ce que l'on considère comme des radicaux d'acides, tels que l'acétyle, le benzoïle, etc., et si la complication du sujet croît en raison du nombre des dérivés étudiés, ceci n'amène aucune complication nouvelle dans les idées. L'acétyle, l'éthyle ou bien les métaux viennent tous sous des noms divers prendre la même place dans le même moule.

Acétylcyanamides. — Pour préparer ces corps on commence par faire des dérivés mixtes acétyl-métalliques.

On traite au réfrigérant ascendant de la cyanamide sodique sèche mélangée avec de l'éther, par de l'acide acétique anhydre; il se forme un précipité blanc d'acétyl-sodium-cyanamide qu'on lave à l'éther et qu'on précipite par l'argent après l'avoir dissous dans l'eau. On obtient ainsi l'argent acétyl-cyanamide

$$Az\left\{\begin{matrix}CAz\\C^{4}H^{3}O^{2}\\Az\end{matrix}\right.$$

Ce produit, en suspension dans l'éther, traité par l'hydrogène sulfuré donne une matière sirupeuse acide et corrosive qui est la monocétylcyanamide

$$Az\begin{cases} C^4\,Az \\ C^4H^3O^1 \\ H \end{cases}$$

(Nercki et W. Leppert, *Chem. gesellsch.*, 1873, p. 902.)

On a égalemeut obtenu la diacétylcyanamide dans l'action du chlorure d'acétyle sur la cyanamide diargentique.

Aux corps dont nous venons de dire quelques mots se rattachent plusieurs composés intéressants : les *cyamidocarbonates.*

Nous venons de voir qu'on pouvait dans la cyanamide remplacer un équivalent d'hydrogène par un équivalent d'un acide monobasique avec élimination d'eau, on a ainsi l'acétyle cyanamide par exemple. On voit, d'après cela, que sans changer ni même modifier aucunement le cadre de nos raisonnements, on peut également bien introduire dans la cyanamide un acide bibasique, l'acide carbonique $C^2O^6H^2$, qui n'éliminera en se combinant que la moitié de son eau pour rester encore acide monobasique. On aura ainsi la formule :

$$Az\begin{cases} C^1\,Az \\ C^1O^4H \\ H \end{cases}$$

qui serait l'acide *cyamidocarbonique*. Mais, de même que la carbodiimide et plusieurs autres corps de la série cyanique, cet acide n'est pas connu, il est représenté par un certain nombre de dérivés dont nous n'examinerons que les plus importants pour ne pas dépasser les limites que nous nous sommes imposées dans cette thèse.

Cyamidocarbonate de soude. — On obtient ce sel en dirigeant un courant d'acide carbonique dans une solution alcoolique bouillante de sodiumcyanamide ; le volumineux dépôt qui se forme par addition d'acide carbonique est lavé à l'alcool bouillant et séché sur l'acide sulfurique.

Le cyamidocarbonate de soude :

$$Az\begin{cases} C^2Az \\ C^2O^4Na \\ Na \end{cases}$$

est une poudre légère, blanche, amorphe, très soluble dans l'eau.

Par l'action de la chaleur il se transforme en cyanate de soude dont il est le polymère.

$$\underbrace{Az^2C^4O^4Na^2}_{\text{Cyamidocarbonate de soude.}} = \underbrace{2C^2AzNaO^2}_{\text{Cyanate de soude.}}$$

Il existe des cyamidocarbonates de potasse, de chaux, etc. (G. Meyer, *Journ. prakt. chem.* (2), t. XVIII, p. 419.)

A côté des cyamidocarbonates métalliques, il existe un certain nombre d'éthers cyamidocarboniques et des combinaisons mixtes éthéro-métalliques.

On connaît, entre autres, le cyamidocarbonate d'éthyle,

$$Az\begin{cases} C^2Az \\ C^2O^4C^4H^5 \\ H \end{cases}$$

le sodium cyamidocarbonate d'éthyle

$$Az\begin{cases} C^2Az \\ C^2O^4C^4H^5 \\ Na \end{cases}$$

et quelques autres composés sur lesquels nous n'insisterons pas.

CYANODIAMIDES.

Sans sortir de la classe des cyanamides primaires, c'est-à-dire celles dans lesquelles l'ammoniaque n'a subi la substitution cyanée qu'au premier degré, et où pour l'équivalent de cyanogène il y a toujours deux équivalents d'hydrogène ou de radicaux correspondants, nous allons passer à l'étude des types condensés.

Dicyanodiamide. — La première substance dont l'étude se présente à nous en suivant cette classification est la dicyanodiamide $C^4Az^4H^4$, identique au Param de *Beilstein et Genther*.

La dérivation théorique de cette substance en partant de la cyanamide est des plus simples : deux équivalents de cyanamide primaire se condensent pour donner le composé double

$$2[(C^2Az)\,Az\,H^2] = (C^2Az)^2Az^2H^4.$$

On a fait sur ces condensations diverses hypothèses et des formules graphiques correspondantes qui s'appuient sur des dédoublements de peu de valeur et que nous ne pensons pas devoir reproduire.

Préparation. — La dicyanodiamide se prépare exactement comme la cyanamide ; il suffit de laisser cette dernière en solution à chaud, pendant quelque temps, pour qu'elle se polymérise complètement.

Sans partir de la cyanamide pure, on peut préparer son polymère en faisant digérer au bain-marie une solution de sulfo-urée avec une oxyde métallique jusqu'à disparition

complète de la sulfo-urée. (A. W. Hofmann, *Chem. Gesell-schaft*, 1869, p. 600.)

Propriétés. — La dicyanodiamide est une substance blanche fusible à 204° et cristallisant en prismes clinorhombiques. Sous l'influence de la chaleur, elle peut se dépolymériser, comme le fait l'acide cyanique, et reproduire la cyanamide. A une température supérieure à son point de fusion, elle perd de l'ammoniaque et donne de la mélamine.

La dicyanodiamide présente diverses réactions analogues à celles de la cyanamide: c'est ainsi qu'elle forme des dérivés à radicaux alcooliques et des dérivés métalliques. Dans ces derniers, jusqu'à présent, on n'a observé que le remplacement métallique de deux équivalents d'hydrogène.

La dicyanodiamide diargentique qui est le type de ces combinaisons renferme $C^4\,Az^4\,H^2\,Ag^2$.

Acide amidodicyanique. — A la dicyanodiamide se rattache un autre corps intéressant l'acide amydodicyanique, soit de l'acide dicyanique $C^4\,Az^2\,O^4\,H^2$, dans lequel un équivalent d'eau est remplacé par de l'ammoniaque.

L'acide amidodicyanique dérive de la dicyanodiamide, par l'action hydratante de la baryte. (F. Hullwachs, *Zeisch. Chem.*, 1868, p. 515.)

$$\underbrace{C^4\,Az^4\,H^4}_{\text{Dicyanodiamide.}} + H^2\,O^2 = \underbrace{C^4\,Az^3\,H^3\,O^2}_{\text{Acide amidodicyanique.}} + AzH^3.$$

Cet acide se forme encore par la combinaison directe de la cyanamide avec l'acide cyanique sec.

$$C^2\,H^2\,Az^2 + \underbrace{C^2\,Az\,H\,O^2}_{\text{Acide cyanique.}} = C^4\,Az^3\,H^3\,O^2.$$

L'acide amidodicyanique libre se prépare en décomposant son sel argentique pris en excès par l'acide chlorhydrique. L'acide cristalise en longues aiguilles par le refroidissement de la solution.

Plusieurs amidodicyanates, qui n'ont pas d'intérêt pour notre sujet, ont été décrits.

CYANOTRIAMIDES.

Suivant toujours la classification si claire de Gerhardt, nous sommes amené à passer en revue quelques-uns de ces corps condensés auxquels la coutume conserve encore les noms peu significatifs d'amméline, d'ammélide, de mélamine et de melam. En raison de la complication relative de ces corps, les noms systématiques ne sont pas non plus très commodes et ce sont surtout les relations de formules qui font saisir avec facilité la filiation de ces substances.

Mélamine. $C^6 H^6 Az^6$. — Le troisième terme de la polymérisation régulière de la cyanamide est la mélamine.

$Az \begin{cases} C^1 Az \\ H \\ H \end{cases}$	$Az^2 \begin{cases} (C^1 Az)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{cases}$	$Az^3 \begin{cases} (C^1 Az)^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{cases}$
Cyanamide.	Dicyanodiamide.	Mélamine tricyanotriamide.

On peut considérer la cyanamide comme l'amide de l'acide cyanique ; de même on peut dire que la mélamine est l'amide de son trimère l'acide cyanurique ; c'est la cyanuramide.

La mélamine a été découverte par Liebig, en 1834. (*Ann.*.

der Chem. u Pharm., t. X, p. 18 ; t. XXVI, p. 187.) Elle se produit dans un assez grand nombre de réactions.

Préparation. — La cyanamide chauffée au-dessus de 150° se triple pour donner la mélamine (Cloëz et Canizzaro, *loc. cit.*). Le mélam soumis à l'ébullition en présence de la potasse concentrée donne encore de la mélamine.

On la trouve parmi les produits résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone. (G. Bouchardat, *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 353.)

Clauss et Henn (*Liebig's Annalen Chem.*, t. CLXXIX, p. 120) préparent la mélamine en faisant bouillir 25 gr. de mélam avec 100 gr. de potasse et 2 litres d'eau ; par évaporation, on obtient de 10 à 11 gr. de mélamine.

Propriétés. — La mélamine est une substance franchement basique, cristallisant en octaèdres à base rhombe, solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau. La chaleur la décompose, on peut cependant la sublimer dans une atmosphère d'hydrogène.

Les alcalis fondus transforment la mélamine en cyanate de potasse.

Les acides concentrés donnent de l'amméline, de l'ammélide, de l'acide mélanurique et de l'acide cyanique.

Les divers acides étendus saturent la mélamine pour donner des sels qui sont en général bien cristallisés.

Le chlorhydrate de mélamine renferme $2(C^6Az^6H^6,HCl) + H^2O^2$.

L'azotate cristallise en longues aiguilles dont la formule est $C^6H^6Az^6,AzO^5HO$.

Le sulfate est $C^6H^6Az^6,S^2O^8H^2$. On peut également obtenir ce sel hydraté avec $2H^2O^2$ ou $1/2H^2O^2$.

Il est dans l'histoire de la mélamine des phénomènes

plus importants que ceux de la salification de cette base ; ce sont les phénomènes de substitution.

Il existe des mélamines homologues ou plutôt substituées ; la plupart de ces composés résultent du remplacement de trois équivalents d'hydrogène de la base ; cette substitution ternaire correspond à la triple condensation de la mélamine.

Triméthylmélamine. $C^6 Az^6 H^3 (C^2 H^3)^3$. — Nous savons que la désulfuration de la sulfo-urée donne la cyanamide et que celle-ci se triple facilement pour donner de la mélamine. Si au lieu de partir de la sulfo-urée, on désulfure la méthylsulfo-urée, c'est de la triméthylmélamine que l'on obtiendra.

La triméthylmélamine possède une réaction alcaline très prononcée ; elle cristallise dans l'eau avec trois équivalents de ce dissolvant.

Le chloroplatinate renferme C^6 Az^6 H^3 $(C^2 H^3)^3$, $2 H Cl Pt Cl^2$ (Hofmann, *Deustch Chem. Gesellsch*, 1870, p. 264 ; E. Baumann, *ibid*, 1873, p. 1372). Par une réaction semblable en partant de l'éthyl ou de la phénylsulfo-urée, on obtient les triéthyl et triphénylmélamine.

Cette dernière est une des substances les mieux étudiées du groupe. C'est une matière insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle cristallise en prismes pyramidés et fond à 162°-163° (Hofmann, *loc. cit.*).

Hofmann a également obtenu une tétraphénylmélamine.

On a décrit sous le nom d'*acide mélidoacétique* (E. Dreschel, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 467) ; un corps qui résulte de l'action de l'éther monochloracétique sur la sodiumcyanamide ; mais en vertu de la polymérisation constante des cyanamides on doit considérer ce corps

dont la formule est $C^{10}Az^6H^9O^4$ comme de la mélamine dans laquelle un équivalent d'hydrogène aurait été remplacé par un équivalent d'acide acétique, moins de l'hydrogène.

$$C^6Az^6H^5(C^4H^3O^4).$$

Ce corps à titre d'acide fournit des sels, mais à titre d'amide il se combine aussi aux acides.

Dans le groupe des triamides primaires et à la suite de la mélamine viennent se placer divers corps dont l'étude est loin d'être terminée. Ce sont l'amméline, l'ammélide et l'acide cyanurique.

Sans qu'on puisse encore mettre hors de doute la formule de l'amméline, il est fort probable que c'est là une des amides de l'acide cyanurique.

En partant de la mélamine, triamide cyanurique, on obtient successivement par l'action des acides et de l'eau qui éliminent de l'ammoniaque, l'amméline, l'ammélide et l'acide cyanurique; c'est là une saponification graduée d'amide polybasique.

$$\underbrace{C^6Az^6H^6}_{\text{Mélamine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^6Az^5H^5O^2}_{\text{Amméline.}} + AzH^3.$$

$$C^6Az^4H^6 + 2H^2O^2 = \underbrace{C^6Az^4H^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + 2AzH^3.$$

$$C^6Az^6H^6 + 3H^2O^2 = \underbrace{C^6Az^3H^3O^6}_{\text{Acide cyanurique.}} + 3AzH^3.$$

Ammélide. $C^6Az^4H^4O^4$. — On a donné ce nom à deux substances différentes, à la véritable ammélide de Gerhardt que nous décrivons ici, et une ammélide dite de Liebig, $C^{12}H^9Az^9O^6$: cette dernière n'a pu être obtenue depuis; il

convient de l'écarter. On a donné aussi à l'ammélide le nom d'acide *mélanurique*.

L'ammélide se forme dans un grand nombre de réactions. On peut la préparer en chauffant de la mélamine pure avec de l'acide sulfurique; il se fait en même temps du sulfate d'ammoniaque qu'on élimine en traitant la masse par l'eau. On prépare plus souvent l'ammélide en faisant bouillir le mélam avec de l'acide sulfurique.

Sous l'influence de la chaleur, l'urée, perdant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, donne encore de l'ammélide (Laurent et Gerhardt).

L'ammélide est une substance blanche insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool et l'acide acétique, soluble dans les alcalis et les acides avec lesquels elle forme des sels monoacides; chauffée pendant longtemps avec des acides ou des alcalis, l'ammélide se convertit en acide cyanurique, dont elle est l'amide au premier degré.

Amméline. $C^6Az^5H^5O^2$. — Cette amide se prépare comme la précédente en faisant réagir les acides sur la mélamine ou sur le mélam qu'on dissout dans la potasse et qu'on précipite ensuite à l'état d'amméline par l'acide acétique.

L'amméline est une matière blanche cristallisable, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis étendus avec lesquels elle forme des sels cristallisables.

Les acides bouillants transforment l'amméline en ammélide avec perte d'ammoniaque et, par une action plus longtemps continuée en acide cyanurique.

Mélam ou *poliène*. — En chauffant pendant longtemps à 300°, un mélange de sulfocyanate d'ammoniaque et de chlorhydrate de cette base et reprennant par l'eau, on

obtient un résidu insoluble que Liebig a nommé *mélam* brut. (Liebig. *Ann. der chem. u. pharm.*, LIII, 330, LVIII, 248.)

Selon lui, ce corps renfermerait $C^{18}H^{9}Az^{11}$. En chauffant le sulfocyanate d'ammoniaque lentement jusqu'à 300°, Voelckel (*Ann. Poggen.*, LXI, p. 367, LXIII, 90) a obtenu de son côté une poudre insoluble qu'il appelle *poliène* et formule $C^{6}Az^{6}H^{6}$, ce qui en ferait un isomère de la mélamine. Liebig et Gerhardt croient à l'identité du mélam et du poliène ; tel n'est pas l'avis de Woehler ni de Kékulé. Nous n'avons pas à nous étendre ici sur une question qui n'est pas encore tranchée.

Le mélam, bien qu'on ne soit pas encore fixé sur sa nature et sa fonction, est souvent employé comme matière première lorsqu'on veut faire des cyanamides condensées, notamment la mélamine et l'ammélide.

CYANAMIDES SECONDAIRES.

L'étude des cyanamides secondaires est loin d'être complète.

De même que les cyanamides primaires, les cyanamides secondaires se subdivisent en mono, di et triamines.

On ne connaît qu'un seul représentant des cyanamides secondaires simples; c'est l'argent-dicyanimide de Banow (*Deutsch chem. Gesellsch.*, 1880, p. 2202), obtenue en fondant au rouge du paracyanogène avec du cyanure de potassium. On reprend la masse par l'eau, on précipite divers sels par l'alcool, on acidule par l'acide azotique, puis après avoir évaporé dans le vide pour chasser l'acide cyanhydrique, on précipite par l'azotate d'argent.

L'argent dicyanimide peut s'écrire.

$$Az\begin{cases}C^1Az\\C^1Az\\Ag\end{cases}$$

Après cette combinaison, ce qui reste des cyanamides secondaires est représenté par l'hydromellon qui est une triamide secondaire.

L'hydromellon $C^{12}H^3Az^9$ appartient au type de condensation ternaire de l'acide cyanurique et correspond à la mélamine.

De même que trois équivalents de cyanamide se condensent pour donner la mélamine

$$3\left(Az\begin{cases}C^1Az\\H\\H\end{cases}\right)=C^6Az^6H^6,$$

de même trois équivalents d'une dicyanamide inconnue (on connaît le dérivé argentique) se condenseraient pour donner l'hydromellon.

$$3\left(Az\begin{cases}C^1Az\\C^1Az\\H\end{cases}\right)=C^{12}Az^9H^3.$$

Cette formation de l'hydromellon est peut-être la raison de la non-existence de la dicyanamide. Nous savons en effet que la cyanamide ordinaire est une substance très peu stable: rien qu'en l'évaporant, elle se triple et forme de la mélamine; il n'y a rien de surprenant à ce que la dicyanamide dans les réactions qui tendent à la former, soit encore moins stable et qu'on n'obtienne jamais que de l'hydromellon.

Hydromellon. $C^{12}H^3Az^9$. — Liebig découvrit le corps qui nous occupe et le nomma *mellon*, mais Liebig le croyait exempt d'hydrogène. Gerhardt et Laurent ainsi que Voelckel démontrèrent que ce corps était hydrogéné et éta-

blirent sa fonction. (Liebig. *Ann. Pog.* XV, 557. *Ann. der chemie u. pharm.*, X, 4; XXX, 149, L. 337, LVIII, 227; LXI, 262. — Wœckel. *Ann. Pog.*, LVII, p. 151, LXI,375.)

Mettant de côté le mot *mellon*, nous dirons que l'hydromellon se forme dans un grand nombre de réactions; quand on soumet à l'action d'une température élevée le mélam, la mélamine, l'ammélide, l'amméline, la chlorocyanamide, le pessulfocyanogène, etc..., c'est de l'hydromellon plus ou moins pur qu'on obtient.

L'hydromellon est une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus.

En présence du potassium, il forme des mellonures, mais ces sels ou mieux ces composés métalliques ne dérivent pas directement de l'hydromellon par substitution du potassium à l'hydrogène ; l'action du potassium sur l'hydromellon se représente comme suit :

$$2\underbrace{\left(Az^3\left\{\begin{matrix}(C^3Az)^3\\(C^3Az)^3\\H^3\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Hydromellon.}}+K^4=\underbrace{Az^4\left\{\begin{matrix}(C^3Az)^3\\K^3\end{matrix}\right.}_{\text{Mellonure.}}+\left\{\begin{matrix}2AzH^3\\3CAzK\end{matrix}\right.$$

L'acide d'où dérivent les mellonures est appelé acide hydromellonique (syn. *mellon*, *acide mellonhydrique*, *acide mellonique*); sa formule est

$$Az^4\left\{\begin{matrix}(C^3Az)^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

On voit qu'il diffère notablement de l'hydromellon.
Cet acide est très peu stable.

Mellonure de potassium. — Ce composé est un des plus importants; on le prépare en versant du protochlorure d'antimoine (3 p.) dans du sulfocyanure de potassium fondu (7 p.), on chauffe la masse noire résultante sur un plat

de fer jusqu'à fusion du sulfure d'antimoine; on reprend par l'eau et on ajoute de l'hydrate de plomb, tant qu'il se fait un précipité noir. On filtre à chaud. Par refroidissement, le mellonure de potassium se dépose. On le purifie par des cristallisations fractionnées. Le mellonure qu'on obtient ainsi est le sel tripotassique.

$$Az^4 \left\{ \begin{matrix} (C^3Az)^3 \\ K^3 \end{matrix} \right. + 5H^2O^2.$$

Il cristallise de ses solutions aqueuses bouillantes et perd son eau vers 200°.

Par l'action de la potasse, ce sel donne du cyamélurate de potasse, de l'ammélide et de l'ammoniaque.

$$\underbrace{2C^{18}Az^{12}K^3}_{\text{Mellonure.}} + 9H^2O^2 = \underbrace{2C^{12}Az^7K^3O^4}_{\text{Cyamélurate.}} + \underbrace{C^{12}Az^9H^3O^6}_{\text{Ammélide.}} + 3AzH^3.$$

En traitant le mellonure tripotassique par les acides, on obtient des mellonures dipotassique et monopotassique.

A ces sels de potassium correspondent de nombreux sels que nous n'avons pas à décrire ici. Les mellonures paraissent appartenir à un type plus condensé que l'hydromellon dont il dérive.

CYANAMIDES TERTIAIRES.

Aucun terme de cette série n'est connu. Lorsque Liebig obtint l'*hydromellon*, il pensa avoir un corps, le mellon, qui, d'après la formule qu'il lui donna par erreur, appartiendrait à cette série.

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} (C^3Az)^3 \\ (C^3Az)^3 \\ (C^3Az)^3 \end{matrix} \right. = \underbrace{C^{18}Az^{12}}_{\text{Mellon de Liebig.}}$$

DICYANODIAMIDINE.

On est convenu d'appeler *amidines* des substances azotées présentant le groupement d'une amide ordinaire dans laquelle l'oxygène serait chassé à l'état d'eau, par un équivalent d'ammoniaque qui viendrait ainsi prendre sa place sous la forme de résidu (AzH).

Nous rendrons notre définition plus claire par un exemple. Le type le plus simple des amidines est l'acédiamine de Strecker que l'auteur écrit

$$(C^2 H^3)\ C^2\ (Az\,H)\ (Az\,H^2)$$

correspond à l'acétamide.

$$(C^1 H^3)\ C^2\ (O^2)\ (Az\,H^2)$$

Nous définissons en passant les amidines dont les représentants connus sont nombreux parce qu'on peut les préparer dans les divers cas à l'aide des éthers cyanhydriques et qu'on peut les regarder comme des combinaisons de nitriles et d'amines

$$\underbrace{(C^2 H^3)\ C^2\ Az, Az\,H^2}_{\text{Acédiamine.}}$$

Après cet aperçu sur les amidines nous allons examiner la dicyanodiamidine et l'on pourra constater par sa formule que, malgré le nom et la place qui lui ont été donnés dans la classification, les rapports de cette substance avec les amidines n'ont rien de bien évident.

La dicyanodiamidine $C^4 H^6 Az^4 O^2$ se prépare aisément en fondant un sel de guanidine avec de l'urée.

$$\underbrace{C^2 H^4 Az^2}_{\text{Guanidine.}} + \underbrace{C^2 O^2 Az^2 H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^4 H^6 Az^4 O^2}_{\text{Dicyanodiamidine.}} + Az\,H^3$$

Les choses se passent comme s'il se formait une guanidine-urée ; de fait par sa préparation et ses propriétés la dicyanodiamidine se rapproche beaucoup du biuret (voir ce mot).

Pour isoler la dicyanodiamidine on précipite le produit brut de la réaction par un sel de cuivre et l'on décompose par l'hydrogène sulfuré. La base se sépare par évaporation et elle forme des sels. (Baumann. *Chemische Gesellsch*, 1874, p. 446, 1766 ; 1875, p. 708.)

On connait une sulfodicyanodiamidine provenant du remplacement de O^2 par S^2 dans le corps précédemment décrit.

CHAPITRE VI

Urées et leurs dérivés.

URÉE (1).

On a coutume de classer l'urée parmi les termes de la série cyanique avec lesquels cependant elle présente par elle-même peu d'analogies. Les relations de l'urée et du cyanogène sont démontrées par ce fait que l'urée dérive du cyanate d'ammoniaque par simple transformation isomérique et que les combinaisons uréiques sont reversibles en combinaisons cyanées.

Adoptant cet usage, nous croyons indispensable de consacrer un chapitre spécial aux urées et aux corps qui s'y rattachent directement; les sulfurées, le biuret, les allophanates, les uréthanes, etc.

A la fin du siècle dernier c'est à peine si l'on connaissait quelques substances organiques définies parmi celles qui se présentent pour ainsi dire d'elles-mêmes à l'observation. La connaissance de ces corps était due plutôt à l'industrie et à l'empirisme du passé qu'à la science systématique.

Lors du grand mouvement qui se fit vers cette époque

(1) Nous avons résumé dans ce chapitre un grand nombre de mémoires publiés en chimie atomique. Nous avons traduit les formules en notation équivalente tout en leur laissant le plus possible la forme donnée par les auteurs afin de présenter, en même temps que les faits, la liaison des idées qui ont dirigé ces recherches.

en vue de décomposer *les mixtes* et d'accumuler ainsi des matériaux sur lesquels devait plus tard se fonder la chimie, on eut fréquemment recours à l'analyse immédiate, et la découverte de l'urée, obtenue en 1773 par Rouelle le jeune, sous le nom d'extrait savonneux des urines, fut un des premiers résultats acquis en chimie organique (1).

Par un hasard singulier ce fut la même substance qui cinquante ans plus tard ouvrit dans cette science l'ère de la synthèse.

Mais comme la méthode applicable à la préparation de l'urée ne pouvait pas être généralisée, cette synthèse d'une substance compliquée resta longtemps unique, comme pour mieux démontrer à cette époque l'impuissance de la chimie dans cette voie.

Formule de l'urée. — La formule brute de l'urée est $C^2O^2Az^2H^4$. On peut la considérer, ainsi que nous le verrons plus loin, comme une diamine, et dans ce cas on a ramené sa formule au type ammoniaque en l'écrivant :

$$Az^1\left\{\begin{matrix}C^2O^1\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

(1) Nous croyons devoir citer textuellement cette recherche de Rouelle : Urine fraîche rapprochée et épaissie en consistance de miel ferme, par l'évaporation ou la distillation au bain-marie. Elle donne depuis deux gros jusqu'à une once et demie de résidu par pinte.

Substance savonneuse de l'urine, séparée de l'esprit de vin qui la tenait en dissolution, par l'évaporation ou la distillation au bain-marie. Cette substance savonneuse est en grande partie une matière saline susceptible de cristallisation : elle sèche très difficilement, tombe en deliquium ; et l'esprit de vin qui l'a extraite, contient de l'alcali volatil.

Rouelle retrouve cette même substance dans les urines du cheval et de vache et il insiste sur l'identité de ces produits. (Rouelle. *Procédés chimiques des trois règnes*, p. 46.)

Comme l'urée se dédouble facilement sous l'action de l'eau en acide carbonique et en ammoniaque, on a proposé pour représenter cette substance le schéma suivant :

$$C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

qui rend compte aisément de cette décomposition.

$$C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right. + H^2O^2 = C^2O^4 + \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

Nous nous sommes arrêtés à cette dernière formule, parce que nous estimons qu'elle facilite l'explication des réactions fournies par les uréides, sans y attacher bien entendu aucune idée de constitution ou de groupement quelconque.

Synthèses et fonction de l'urée. — L'urée peut être considérée comme l'amide de l'acide carbonique bibasique ; elle dérive en effet régulièrement du carbonate d'éthyle par l'action de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque par déshydratation selon la règle de formation des autres amides. On a effet

$$C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2C^4H^5 \\ O^2C^4H^5 \end{matrix} \right. + 2\,AzH^3 = C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right. + 2\,C^4H^6O^2$$

et

$$C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2AzH^4 \\ O^2AzH^4 \end{matrix} \right. = 2\,H^2O^2 + C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

Pour ce qui concerne cette dernière équation on ne prépare pas l'urée en déshydratant directement le carbonate d'ammoniaque neutre, mais bien son anhydride du premier degré, le carbamate d'ammoniaque.

$$\underbrace{C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ O^2AzH^4 \end{matrix} \right.}_{\text{Carbamate d'ammoniaque.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Urée.}}$$

(*Basarow Zeitschrifte für chemie*, 1868, p. 206.)

On obtient encore l'urée en partant d'un corps qui représente à la fois les amides et les composés de cyanogène : la cyanamide. Sous l'influence de l'eau cette substance se convertit en urée selon l'équation suivante :

$$C^2\,Az^2\,H^2 + H^2O^2 = C^2\,H^4\,Az^2\,O^2$$

Cette réaction s'effectue facilement en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique à une solution de cyanamide dans l'éther; il se précipite bientôt de l'azotate d'urée.

Par les formules qui précèdent on établit nettement la filiation de l'urée, cette substance est une diamide. Mais synthétiquement on peut par cela même rattacher l'urée à la série cyanique, car on sait que c'est une propriété générale des amides de perdre de l'eau pour se convertir en cyanures, et ceux-ci à leur tour peuvent fixer de l'eau pour donner naissance aux amides.

On est ainsi amené à la synthèse faite par Wöhler. (*Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXXVII, p. 330.)

Au point de vue théorique l'acide cyanique peut être considéré comme le nitrile du carbonate acide d'ammoniaque, celui-ci par déshydratation successive conduit aux formules suivantes :

$C^2O^4 \left\{ \begin{matrix} O^2H \\ O^2AzH^4 \end{matrix} \right.$	$C^2O^3 \left\{ \begin{matrix} O^2H \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$	$C^2 \left\{ \begin{matrix} O^2H \\ Az \end{matrix} \right.$
Carbonate acide d'ammoniaque.	Acide carbamique (inconnu).	Acide cyanique.

d'un sel ammoniacal, d'une amide et d'un nitrile ou cyanure.

Quelle que soit la méthode de préparation de l'acide cyanique ou de son sel ammoniacal, qui en général se prépare par l'oxydation d'un cyanure, le cyanate d'ammoniaque se transforme spontanément en urée par une sorte de transposition moléculaire.

Non seulement l'urée peut dériver des combinaisons cyaniques, mais c'est par cette méthode qu'on prépare le plus facilement l'urée.

En dehors de ces synthèses qui permettent de comparer l'urée aux amides, il en est une autre très remarquable par laquelle ont obtient ce produit si caractéristique de l'élaboration vitale au moyen de substances essentiellement minérales : l'oxychlorure de carbone et l'ammoniaque. (Natanson, *Annalen der chem. und pharm.*, t. XCVIII, p. 287.)

La réaction se passe selon l'équation :

$$C^2O^2Cl^2 + 4\,AzH^3 = C^2Az^2O^2H^4 + 2\,AzH^4Cl$$

Etat naturel et préparations. — L'urée est extrêmement répandue dans les liquides de l'économie animale, c'est un produit de combustion ultime des tissus. Les carnivores surtout éliminent de l'urée en abondance par les urines ; les oiseaux et les reptiles fournissent aussi un peu d'urée, mais chez ces animaux l'azote est plutôt rejeté sous la forme d'acide urique.

On trouve encore l'urée dans le sang et dans un grand nombre de liquides physiologiques et pathologiques. L'urée est un produit d'excrétion organique analogue à ce point de vue à l'acide carbonique.

Pour préparer l'urée on applique généralement la méthode synthétique de Wœhler dont nous avons indiqué la théorie plus haut, ou bien on l'extrait des urines concentrées.

Extraction de l'urine. — Rouelle, à la fin du siècle dernier, évaporait simplement l'urine au bain-marie et reprenait le résidu sec par de l'alcool qui dissolvait une certaine quantité d'urée, ainsi que nous l'avons dit plus haut.

La méthode de W. Prout (*Ann. de chim. et de phys.*, 1819, t. X, p. 367) consiste à traiter de l'urine concentrée à consistance de sirop par de l'acide azotique (D = 1.4) qui précipite l'urée sous la forme d'azotate peu soluble dans l'acide azotique. L'azotate d'urée décoloré par le noir animal et décomposé par le carbonate de potasse en solution aqueuse est concentré à siccité. On reprend la masse par l'alcool concentré qui dissout l'urée et laisse l'azotate de potasse comme résidu.

Préparation synthétique. — La meilleure manière de préparer l'urée est celle indiquée par Liebig (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XXXVIII, p. 108). On fait sécher séparément et d'une façon complète, ce qui est essentiel, du ferrocyanure de potassium et du bioxyde de manganèse qui doit être porté au rouge sombre. On prend deux parties de ferrocyanure sec et une partie de bioxyde finement pulvérisé. Ces deux poudres étant intimement mélangées on les grille dans un plat en tôle en remuant constamment et jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse et s'agglomère en boulettes. On laisse refroidir, on pulvérise, puis la poudre est épuisée par l'eau froide qui dissout du cyanate de potasse. Les liqueurs cyaniques sont additionnées de sulfate d'ammoniaque dans la proportion de 75 p. de sulfate pour 100 p. de ferrocyanure employé. Si les liqueurs ne sont pas trop étendues il se précipite de suite du sulfate de potasse qu'on sépare. On concentre ensuite au bain-marie dans des terrines et l'on sépare chaque jour le sulfate de potasse déposé. L'expérience nous a montré que pendant les évaporations de grandes masses d'urée il se forme de l'ammoniaque, comme cela est à prévoir, mais cette ammoniaque, à mesure qu'elle s'accumule dans la liqueur, tend à accélérer le dédouble-

ment de l'urée, de sorte qu'on a de mauvais rendements si l'on n'a pas soin de maintenir le liquide *neutre* en le saturant plusieurs fois par jour par un peu d'acide sulfurique étendu.

La saturation se manifeste d'elle-même par un léger changement de couleur du liquide.

Lorsque l'évaporation a été poussée assez loin le liquide se prend en masse par le refroidissement; on essore les cristaux d'urée, puis on les fait recristalliser dans l'alcool pour les avoir exempts de sulfate de potasse; les eaux mères aqueuses sont finalement reprises par l'alcool et il se dissout une nouvelle quantité d'urée.

Propriétés générales et dédoublements de l'urée. — L'urée se dépose de ses solutions en longs prismes appartenant au type quadratique, elle est incolore, sa saveur fraîche et légèrement amère rappelle le salpêtre.

L'urée se dissout dans 1 p. d'eau froide; dans 1 p. d'alcool bouillant et seulement dans 5 p. d'alcool froid. L'éther ne la dissout pas. Elle fond à 132° (Lubavine).

Les réactions synthétiques établissent que l'urée est une diamide, les méthodes de dédoublement, d'analyse, confirment pleinement cette manière de voir, et, de même que l'urée se forme indifféremment aux dépens des sels ammoniacaux ou des cyanures, de même, en présence des agents qui provoquent sa transformation partielle, elle retourne, selon les cas, à l'une ou à l'autre de ses origines.

Au point de vue de la série cyanique qui nous occupe, nous ne pouvons entrer dans de grands détails sur l'urée, sans perdre de vue les points essentiels du sujet : le cyanogène, les cyanures et les cyanates. Nous devrons donc nous borner à mentionner les faits les plus remarquables concernant l'urée.

A titre d'amide l'urée, en présence d'un agent d'hydratation quelconque, passe avec la plus grande facilité à l'état de sel ammoniacal en assimilant deux molécules d'eau.

$$\underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}Az\,H^2\\Az\,H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Urée.}} + 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^2\,O^2\left\{\begin{matrix}O^2\,Az\,H^4\\O^2\,Az\,H^4\end{matrix}\right.}_{\text{Carbonate d'ammoniaque.}}$$

C'est là une réaction capitale dans l'histoire de l'urée ; elle se produit aussi bien sous l'influence des alcalis que des acides. l'eau pure au-dessus de 100° s'additionne aisément à l'urée. Enfin, certains ferments organisés, selon Pasteur et Van Tieghem (Van Tieghem, *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 210) hydratent l'urée pure en solution. C'est en vertu de l'équation ci-dessus que l'urine, dont la teneur en urée est d'environ 20 gr. par litre, dégage si facilement de l'ammoniaque en se putréfiant. L'agent d'hydratation dans ce cas n'est autre que le ferment figuré de Pasteur dont la présence a été observée dans tous les endroits où l'urine subit la fermentation ammoniacale (Miquel, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIX, p. 387). Ce ferment est une petite torulacée anaérobie qui se présente sous la forme de longs chapelets.

Cette transformation par voie d'hydratation constitue la réaction la plus importante de l'urée; on pourrait, à l'exception de la substitution donnant naissance aux urées composées, passer les autres sous silence.

Si la diamide urée peut par l'action de l'eau fixer ce liquide pour donner son sel ammoniacal générateur, elle peut aussi par l'action de la chaleur fournir un nitrile acide, l'acide cyanique, mais celui-ci subissant, comme nous l'avons dit dans un précédent chapitre, une polymérisation,

c'est en réalité son représentant direct, l'acide cyanurique, qu'on obtient :

$$3\,C^3\,O^2\,Az^2\,H^4 = \underbrace{C^6\,Az^3\,O^6\,H^3}_{\text{Acide cyanurique.}} + 3\,Az\,H^3$$

L'acide cyanurique se prépare précisément par l'action prolongée d'une température élevée sur l'urée, mais ce ne sont pas là les seuls produits qui se forment dans la réaction ; maintenue à une température peu supérieure à son point de fusion, l'urée après avoir commencé par bouillir et perdre de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, donne de l'ammélide comme résidu (Laurent, et Gerhardt, (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XIX, p. 94).

Chauffée à 170° elle laisse un mélange d'ammélide, d'acide cyanurique et de biuret (Wiedmann, *Poggend, Ann.*, t. LXXIV, p. 67).

Les réactions de deux ordres que nous venons de décrire : l'hydratation et la déshydratation, sont les réactions essentielles, spécifiques de l'urée. Mais cette substance mise en présence de corps appartenant à diverses fonctions chimiques produit des combinaisons ou des séries de composés que nous allons passer en revue dans des paragraphes spéciaux.

Sels d'urée. — En présence des acides étendus l'urée se comporte comme une base monoacide, c'est ainsi qu'elle forme l'azotate d'urée :

$$C^2\,O^2\,Az^2\,H^4,\,Az\,O^3\,H\,O$$

le chlorhydrate d'urée :

$$C^2\,O^2\,Az^2\,H^4,\,H\,Cl$$

et l'oxalate d'urée :

$$2\,(C^2\,O^2\,Az^2\,H^4)\,C^2\,O^3\,H^2$$

que nous ne mentionnons qu'à titre d'exemples.

L'urée peut encore se combiner aux sels et aux oxydes; On connaît, par exemple, des combinaisons telles que :

$$C^2\,O^2\,Az^2\,H^4,\,Az\,O^3\,Na\,O + H^2\,O^2;$$

$$C^2\,O^2\,Az^2\,H^4,\,Na\,Cl + H^2\,O^2;$$

$$C^2\,O^2\,Az^2\,H^4,\,Hg\,O$$

et une combinaison argentique qui est un véritable dérivé de substitution métallique :

$$C^2\,O^2\,Az^2\,H^2\,Ag^2$$

URÉTHANES.

Nous croyons devoir placer, à la suite des urées, les uréthanes et les trois classes de sulfo-uréthanes dont nous ne fournissons d'ailleurs qu'une description sommaire.

Les uréthanes ne se rattachent que très indirectement à la série cyanique par les urées. Nous avons vu, en effet, en nous occupant de ces dernières, qu'on pouvait les considérer comme des amides doubles dérivant du carbamate d'ammoniaque neutre, mais entre le carbonate d'ammoniaque et l'urée existe un corps intermédiaire le carbamate d'ammoniaque, moitié urée, moitié carbonate métallique, ce carbamate en perdant une seule molécule d'eau se convertit en urée.

$$C^2\,O^2 \begin{cases} O^2\,Az\,H^4 \\ Az\,H^2 \end{cases} = H^2\,O^2 + C^2\,O^2 \begin{cases} Az\,H^2 \\ Az\,H^2 \end{cases}$$

(*Bull. Soc. chim* , t. X, p. 250. Basaroff.)

Ce sont les carbamates alcooliques que l'on désigne généralement sous le nom d'uréthanes.

On prépare les uréthanes par l'action de l'ammoniaque sur les chlorocarbonates alcooliques :

$$C^2O^2\begin{cases}O^2C^4H^5\\Cl\end{cases}+2\,AzH^3=\underbrace{C^2O^2\begin{cases}O^2C^4H^5\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Uréthane.}}+AzH^4Cl$$

ou bien en saponifiant partiellement le carbonate neutre d'éthyle au moyen de l'ammoniaque sèche.

$$C^2O^2\begin{cases}O^2C^4H^5\\O^2C^4H^5\end{cases}+AzH^3=C^2O^2\begin{cases}O^2C^4H^5\\AzH^2\end{cases}+C^4H^6O^2$$

Mais la méthode qu'on emploie le plus fréquemment consiste à faire passer du chlorure de cyanogène dans les alcools puis à chauffer le produit en vase clos.

$$C^2AzCl+C^4H^6O^2+H^2O^2=C^2O^2\begin{cases}O^2C^4H^5\\AzH^2\end{cases}+HCl$$

Les uréthanes ainsi que les carbamates ont été considérés comme les éthers ou les sels d'un même acide inconnu, l'acide carbamique.

Dans ces derniers temps on a décrit plusieurs carbamates métalliques, notamment ceux de potasse, de soude, de chaux et de strontiane.

Les carbamates alcooliques sont plus nombreux, nous n'en prendrons qu'un seul comme type, le carbamate d'éthyle ou uréthane découvert par M. Dumas en 1833. On prépare ce corps en employant une des trois méthodes générales données plus haut et en soumettant le produit de la réaction à la distillation. L'uréthane sèche distille vers 180° sans décomposition et vient se condenser dans les récipients sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à

se solidifier. L'uréthane est soluble dans l'eau et cristallise avec une extrême facilité.

La plupart des uréthanes des alcools ordinaires présentent les mêmes propriétés.

Dans la série du soufre on a décrit de nombreux sulfocarbamates métalliques et alcooliques, ces derniers sont des sulfo-uréthanes auxquelles on attribue deux séries de formules isomériques, selon que ces corps renferment un résidu d'acide carbonique ou un résidu de sulfure de carbone.

$$C^2O^2\begin{cases}AzH^2\\S^2M\end{cases} \quad \text{ou} \quad C^2S^2\begin{cases}AzH^2\\O^2M\end{cases}$$

Sulfocarbamates Sulfuréthanes. — Thiocarbamates.

Ce sont là des corps mixtes, moitié carbamates et moitié sulfocarbamates.

Ils ont reçu les noms de sulfocarbamates et de thiocarbamates pour les distinguer.

Il existe enfin des uréthanes entièrement sulfurées ; ce sont les thiosulfuréthanes ou thiosulfocarbamates.

$$C^2S^2\begin{cases}AzH^2\\S^2M\end{cases}$$

Les sels d'argent ou de cuivre des thiosulfocarbamates substitués par des radicaux alcooliques engendrent les sulfocarbimides ou « essences de moutarde » par l'action de l'eau à température élevée.

Urées composées.

En examinant la formule de l'urée

$$C^2O^2\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}$$

établie par son dédoublement en acide carbonique et ammoniaque sous l'influence de l'eau, on est amené à penser que l'ammoniaque qui entre dans cette substance a conservé ses propriétés de substitution et, de même que dans l'ammoniaque libre ou combinée des amines et des amides connues, on pourra remplacer successivement un, deux, trois et quatre équivalents d'hydrogène par les innombrables radicaux de la chimie organique. Cette prévision est confirmée en tous points par l'expérience. Comme la plupart des substances d'une importance capitale qui jouent le rôle de type de fonction, l'urée est une sorte de moule, dans lequel un grand nombre de composés peuvent entrer, selon la loi de Dumas, sans altérer en rien ses propriétés principales.

Les corps qui peuvent être introduits dans le groupement uréique peuvent être divisés en deux grandes classes, les alcools et les acides représentés par leurs radicaux. Nous diviserons dès lors notre sujet en deux parties :

1° L'étude des dérivés alcooliques de l'urée ou *urées substituées alcooliques* ;

2° L'étude des dérivés de substitution acide ou *uréides*.

Nous ne comptons d'ailleurs traiter ce sujet que de la façon la plus succincte, les dérivés de l'urée étant un peu en dehors de notre cadre et extrêmement nombreux.

Urées substituées alcooliques.

Bien que le premier terme connu de cette série, la phénylurée, ait été obtenu par Hofmann, ce n'est qu'à la suite des travaux publiés par M. Würtz en 1848 sur les cyanates et les amines que cette série de corps fut bien établie.

Les urées composées se préparent exactement par les mêmes méthodes que l'urée: seulement au lieu de partir de l'ammoniaque ordinaire on part d'une ammoniaque composée.

L'urée se prépare par le cyanate d'ammoniaque, c'est-à-dire par l'acide cyanique et l'ammoniaque :

$$C^2 O^2 Az H + Az H^3 = C^2 O^2 Az^2 H^4$$

Le cyanate d'ammoniaque se convertit spontanément en urée.

De même, une urée substituée, la méthylurée, par exemple, se préparera en faisant réagir l'acide cyanique sur la méthylamine :

$$C^2 O^2 Az H + Az H^2 (C^2 H^3) = C^2 O^2 Az^2 H^3 (C^2 H^3)$$

Il s'agit ici d'introduire un équivalent de méthyle dans l'urée, peu importe que ce méthyle soit apporté dans la molécule par l'ammoniaque ou par l'acide cyanique; aussi M. Würtz a-t-il préparé la méthylurée en partant du cyanate de méthyle et de l'ammoniaque.

$$C^2 O^2 Az C^2 H^3 + Az H^3 = C^2 O^2 Az^2 H^3 (C^2 H^3)$$

C'est là, en somme, une forme de la même méthode.

Dans l'un et l'autre cas les corps obtenus sont identiques.

Les urées alcooliques bisubstituées se préparent comme les urées monosubstituées. On unit l'acide cyanique à une ammoniaque composée secondaire ou bien un éther cyanique à une amine primaire. Prenant les éthylurées comme exemple nous aurons :

$$C^2 O^2 Az H + Az \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ H \end{matrix} \right. = C^2 O^2 Az^2 H^2 (C^4 H^5)^2$$

$$C^2O^2Az(C^4H^5) + Az\left\{\begin{matrix}C^4H^4\\H\\H\end{matrix}\right. = C^2O^2Az^2H^3(C^4H^5)^2$$

Mais les urées alcooliques bisubstituées présentent une nouvelle cause de complexité. Là où un seul équivalent d'une substance existe, cet équivalent joue toujours le même rôle par rapport à lui-même, mais là où deux ou plusieurs équivalents se trouvent en présence, ils peuvent avoir une action réciproque se traduisant par l'isomérie.

Représentant l'urée par la formule typique

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

qui en fait l'amide d'un acide bibasique, on admet qu'il peut y avoir deux éthylurées

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH(C^4H^5)\\AzH(C^4H^5)\end{matrix}\right. \text{ et } C^2O^2\left\{\begin{matrix}Az(C^4H^5)^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

et de fait deux éthylurées sont connues qui ont la même compositisn et des propriétés différentes. La première des deux éthylurées ci-dessus, l'éthylurée de M. Würtz, résulte de la réaction de la monoéthylamine sur le cyanate d'éthyle selon l'une des équations données plus haut. C'est celle que les partisans des idées atomistiques appellent éthylurée *symétrique*. La seconde est préparée par l'acide cyanique et la diméthylamine ; elle a été obtenue par Volhardt.

On sait qu'une des réactions capitales de l'urée est son dédoublement sous l'influence de l'eau en acide carbonique et ammoniaque :

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + H^2O^2 = C^2O^4 + \left\{\begin{matrix}AzH^3\\AzH^3\end{matrix}\right.$$

Les urées composées subissent toutes cette réaction qui

est la caractéristique même de leur fonction; seulement dérivées, non de l'ammoniaque, mais des amines, ce sont des amines qu'elles mettent en liberté. Ce fait sert à montrer l'isomérie des urées; c'est ainsi que la diéthylurée de M. Würtz se décompose en donnant de la monoéthylamine :

$$C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} Az\,H(C^4H^5) \\ Az\,H(C^4H^5) \end{matrix} \right. + H^2O^2 = C^2O^4 + \left\{ \begin{matrix} Az\,H^2(C^4H^5) \\ Az\,H^2(C^4H^5) \end{matrix} \right.$$

La diéthylurée de Volhart se dedouble dans les mêmes conditions en donnant de la diéthylamine et de l'ammoniaque :

$$C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} Az\,(C^4H^5)^2 \\ Az\,H^2 \end{matrix} \right. + H^2O = C^2O^4 + \left\{ \begin{matrix} Az\,H(C^4H^5)^2 \\ Az\,H^3 \end{matrix} \right.$$

Ce sont ces deux réactions qui ont conduit les auteurs à représenter ces deux urées par les formules schématiques que nous avons reproduites plus haut.

Les urées alcooliques trisubstituées se préparent au moyen des éthers cyaniques et des amines secondaires.

La triéthylurée nous servira encore ici d'exemple :

$$C^2O^2Az\,(C^4H^5) + Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix} \right. = C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} Az\,(C^4H^5)^2 \\ \\ Az\,H(C^4H^5) \end{matrix} \right.$$

Cette urée n'a pas d'isomère éthyluréique.

On connaît un certain nombre d'urées persubstituées, entre autres la tétréthylurée de Michler. (*Deutsch Chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 1664.)

Elle a été préparée en copiant la synthèse de l'urée par l'oxychlorure de carbone et l'ammoniaque :

$$C^2O^2Cl^2 + \left\{ \begin{matrix} Az\,H(C^4H^5)^2 \\ Az\,H(C^4H^5)^2 \end{matrix} \right. = 2\,H\,Cl + C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} Az\,(C^4H^5)^2 \\ Az\,(C^4H^5)^2 \end{matrix} \right.$$

Nous avons épuisé sur les éthylurées la théorie de ces

corps intéressants et passé en revue les différents types de substitution alcoolique de l'urée. Au lieu de nous astreindre a décrire individuellement tous les représentants connus de cette fonction, qui se préparent tous de la même façon en prenant les éthers cyaniques et les amines correspondant au cyanate d'éthyle et aux éthylamines nous ferons un examen général des propriétés de ces urées.

Les urées alcooliques substituées sont généralement des corps cristallisés solubles dans l'alcool, qu'on caractérise surtout par leur point de fusion et d'ébullition. A mesure que le degré de substitution d'une urée augmente, les propriétés physiques du corps substituant se font de plus en plus sentir.

Michler (*loc. cit.*) a mis ce fait en évidence au moyen du tableau suivant donnant les points de fusion et d'ébullition des diverses éthylurées :

	Urée.	Ethylurée.	Diéthylurée.	Triéthylurée.	Tétréthylurée.
Fusion....	130°	92°	112°	61°	liquide
Ebullition.	—	—	263°	223°	205°

Sous l'influence des acides et des alcalis agissant comme hydratants les urées en question se dédoublent en acide carbonique, terme constant et caractéristique, et en une ou deux amines génératrices. Nous avons déjà indiqué cette réaction à propos de la diéthylurée.

Par l'action de la chaleur l'une de ces urées la diéthylurée de M. Würtz a donné à ce savant du cyanurate diéthylique ; l'urée donne de l'acide cyanurique.

Quelques urées, la diéthylurée notamment, peuvent se nitroser en présence de l'acide nitreux. E. Fischer (*Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 111) a obtenu un corps qu'il formule :

$$C^1O^1 \begin{cases} Az\,H(C^4H^5) \\ Az \begin{cases} AzO^2 \\ C^4H^5 \end{cases} \end{cases}$$

et qui est la nitrosodiéthylurée. Cette substance traitée en solution alcoolique par le zinc et l'acide acétique se transforme en diéthylhydrazinurée par réduction de l'acide azoteux en ammoniaque.

$$C^2O^2 \begin{cases} AzH(C^4H^5) \\ Az \begin{cases} AzH^2 \\ C^4H^5 \end{cases} \end{cases}$$

On sait qu'on appelle *hydrazines* tous les corps dans lesquels deux équivalents d'ammoniaque ou mieux d'ammoniaques composées paraissent s'être combinés en se substituant l'un dans l'autre avec élimination d'hydrogène.

Selon Fischer ces corps là sont *liés par l'azote.* Quoi qu'il en soit de cette manière de voir, la diéthylhydrazinurée est décomposée par les acides en acide carbonique, éthylamine et *éthylhydrazine*, le type de la fonction hydrazinique :

$$Az \begin{cases} AzH^2 \\ (C^4H^5) \\ H \end{cases}$$

Après cet exposé général des urées substituées il convient d'ajouter que le sujet est loin d'être épuisé; on n'a pas encore abordé l'étude des urées substituées par les alcools polyatomiques élevés, mais on a déjà commencé l'étude des urées substituées, qui au lieu de dériver d'un alcool monoatomique comme l'éthylurée, dérivent du glycol comme c'est le cas de l'éthylène-urée

$$C^4H^4 \begin{cases} AzH(C^2O^2)AzH^2 \\ AzH(C^2O^2)AzH^2 \end{cases}$$

ou

$$C^4H^4(C^2O^2Az^2H^3)^2$$

qui s'obtient par l'action du cyanate d'argent sur le dichlorhydrate de diéthylènediamine.

Ces corps représentent en somme des urées monosubstituées dans les quelles deux équivalents d'hydrogène fournis par deux molécules d'urée sont remplacés par l'éthylène bibasique.

L'inspection de la formule de l'éthylène diurée montre qu'on peut encore remplacer de l'hydrogène par des radicaux organiques, tels que l'éthyle ou même l'éthylène; plusieurs corps de cette nature ont été préparés par Volhardt (*loc. cit.*).

A côté des urées substituées par des radicaux bibasiques dérivés des glycols vient se placer une série d'urées substituées par des radicaux bibasiques isomères dérivés des aldéhydes. Naturellement l'isomérie des radicaux substituants est transportée dans le corps substitué, et l'étude des urées composées à radicaux polyatomiques isomères peut ainsi devenir l'étude de toute la chimie organique.

On sait que le bromure d'éthylène $C^4 H^4 Br^2$ préparé par l'éthylène et le brome a un isomère le bibromure d'éthylidène $C^4 H^4 Br^2$ préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde ; par l'action de l'eau l'un est reversible en glycol l'autre en aldéhyde. De même on connaît les urées *éthyléniques* et les urées *éthylidéniques*. Pour distinguer ces deux groupes on conserve les suffixes *ène* et *idène* qu'on met à la suite du nom d'un radical quelconque, selon que son origine est glycolique ou aldéhydique.

Les urées à radicaux aldéhydiques connues sont assez nombreuses, car elles sont faciles à préparer ; elles résultent de la réaction directe des aldéhydes sur l'urée avec élimination d'eau.

La première réaction de cette espèce a été signalée par Gerhardt et Laurent qui préparèrent la benzoyluréide.

Depuis ces réactions ont surtout été étudiées par H. Schiff.

Sulfo-urées.

La sulfo-urée ou sulfocarbamide dérive des sulfocyanates comme l'urée ou carbamide dérive des cyanates. Ce parallélisme n'est pas seulement théorique, il repose sur l'expérience, puisque c'est en chauffant le sulfocyanate d'ammoniaque à 160-170° qu'on prépare la sulfo-urée.

$$C^2AzS^2H, AzH^3 = C^2Az^2S^1H^4.$$

Préparation. — La sulfo-urée découverte par M. E. Reynolds, se prépare d'après M. Volhard en maintenant en fusion pendant huit ou dix heures à la température de 140° le sulfocyanate d'ammoniaque. On reprend ensuite le produit fondu par les deux tiers de son poids d'eau qui dissout d'abord le sulfocyanate inaltéré.

Le résidu repris par l'eau à 80° abandonne à l'évaporation de longs cristaux soyeux que l'on purifie par plusieurs cristallisations.

Propriétés. — Ces cristaux sont solubles dans l'eau et l'alcool, à peine solubles dans l'éther. Ils fondent à 149° et par une élévation de température (170°) ils régénèrent en partie le sulfocyanate d'ammoniaque. Si la température atteint 185° il se forme alors du sulfocyanate de guanidine.

$$2\,C^2S^1Az^2H^4 = C^4S^4 + AzH^3 + \underbrace{C^2H^5Az^3}_{\text{Guanidine.}}$$

La sulfo-urée peut se combiner comme l'urée à l'acide azotique et donner un nitrate parfaitement cristallisé. Elle forme aussi des combinaisons avec le bichlorure de platine, le chlorure d'or et l'oxyde d'argent.

L'oxyde de mercure en présence de l'eau détermine la désulfuration de la sulfo-urée et fournit le cyanamide.

$$C^2Az^2S^2H^4 + 2HgO = 2HgS + H^2O^2 + \underbrace{C^2H^2Az^2}_{\text{Cyanamide.}}$$

De même que l'urée, la sulfo-urée peut fournir des sulfo-urées composées dont les réactions sont calquées sur celles que nous avons données précédemment. On connaît une méthylsulfo-urée, une éthylsulfo-urée, une phénylsulfo-urée, etc. Nous ne pouvons qu'indiquer sommairement ces composés, déjà extrêmement nombreux.

Uréides.

Nous avons vu précédemment que les uréides étaient des urées substituées par des radicaux d'acides. On peut dire que si un radical d'acide entre dans l'ammoniaque comme substituant c'est une *amide* qu'on obtient :

$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + (C^4H^3O^2)Cl = HCl + \underbrace{Az\begin{cases}(C^4H^3O^2)\\H\\H\end{cases}}_{\text{Acétamide.}}$$

Chlorure d'acétyle.

Mais l'urée étant une diamide participe à la nature de l'ammoniaque et subit les mêmes substitutions, aussi en introduisant un radical d'acide dans l'urée on aura un uréide.

$$\underbrace{C^2O^2\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{(C^4H^3O^2)Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{d'acétyle.}}} = HCl + \underbrace{C^2O^2\begin{cases}Az\begin{cases}C^4H^3O^2\\H\end{cases}\\AzH^2\end{cases}}_{\substack{\text{Acéturéide ou}\\\text{acétylurée.}}}$$

Naturellement on peut intervertir ces formules et dire que si une amide résulte de l'union d'un acide à l'ammoniaque avec élimination d'eau, c'est-à-dire de l'introduction du groupe fictif AzH^3 dans un acide, en lieu et place de l'eau ;

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 = \underbrace{C^4H^3O^3(AzH^2)}_{\text{Acétamide.}} + H^2O^2,$$

un uréide résulte de l'union d'un acide à l'urée :

$$C^4H^4O^4 + C^2O^2(Az^2H^4) = \underbrace{C^4H^2O^3(C^2O^2Az^2H^2)}_{\text{Acéturéide.}} + H^2O^2.$$

Comme on le voit ce ne sont là que des formules interverties ; une interversion de l'ordre des facteurs, servant à mettre en évidence tel ou tel point particulier. Le mot *uréides* a été fait précisément pour rappeler l'analogie de ces corps avec les *amides*. C'est encore à Gerhardt qu'on doit cette assimilation des uréides aux amides ; ce chimiste fait remarquer en effet que l'acide oxalurique représente de l'oxalate d'urée moins les éléments de l'eau conformément à la règle de formation des amides

$$C^2O^2Az^2H^4, C^2O^4H^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^4O^3Az^2H^4}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{oxalurique.}}}.$$

L'acide oxalurique n'étant qu'un premier degré de déshydration entre une base diacide et un acide bibasique, peut à son tour perdre H^2O^2 pour donner un uréide final l'acide parabanique.

$$C^6O^4Az^2H^4 = H^2O^2 + \underbrace{C^4O^2Az^2H^2}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{parabanique.}}}.$$

Dansces exemples, les phénomènes sont les mêmes que si l'on prenait de l'oxalate d'ammoniaque et qu'on le transformât en acide oxamique et en oxamide.

En partant de ces conventions on voit qu'il sera, sinon simple, au moins possible de classer clairement les uréides. La plupart des uréides résultent du dédoublement de l'acide urique ; cela montre que cet acide est une sorte de complexus d'uréides plus simples qu'on peut isoler par divers moyens, mais ne permet pas de classer les uréides, d'après cette origine. Nous classerons les uréides selon la nature de l'acide dans lequel l'urée est venue se substituer, selon l'usage le plus généralement adopté, sans nous préoccuper de l'acide urique.

URÉIDES D'ACIDES MONOBASIQUES SIMPLES.

Ces uréides sont les plus simples qu'on puisse concevoir ; ce sont des corps artificiels tenant assez peu de place dans l'histoire des uréides.

Zinin (*Ann. de chim et de phys.* (3), 1855, t. XLIV, p. 57) qui a découvert ces corps les prépare directement en faisant réagir l'urée sur des acides anhydres ou leurs chlorures. Nous avons donné plus haut les équations de formation de ces corps à titre d'exemple. On connaît, outre l'acéturéide, la benzuréide, la butyruréide et quelques autres. Si au lieu de partir des acides ordinaires on part des acides chlorés, tels que les acides chloracétiques, on obtient naturellement des chloruréides. Nous n'insisterons pas.

URÉIDES D'ACIDES BIBASIQUES.

Jusqu'ici on n'a pas donné de méthodes générales pour la préparation des corps de ce groupe, qui résultent

presque tous du dédoublement de l'acide urique dans diverses circonstances.

Les acides bibasiques peuvent former des uréides de deux degrés avec l'urée, dans les uns la moitié seulement de la fonction acide a été engagée, et l'uréide restant est un acide monobasique, un acide uramique, dans les autres l'acidité a été complètement saturée et on obtient des uréides complets (alloxane, acide barbiturique).

Le premier acide carboné bibasique est l'acide carbonique, il ne fournit qu'un uréide acide (acide carburéique de Gerhardt, ou allophanique)

$$C^2 O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 H \\ Az\,H\,(C^2\,O^2)\,Az\,H^2 \end{matrix} \right.$$

qui est représenté par les allophanates.

Le second acide carboné bibasique est l'acide oxalique, ses uréides sont complets et sont les types des uréides dits de la série parabanique.

URÉIDES CARBONIQUES.

Allophanates. — Jusqu'à ce jour on n'a pu obtenir d'acide allophanique, mais on connaît un assez grand nombre d'éthers allophaniques et d'allophanates métalliques qui le représentent ; toutes les fois qu'on a essayé de déplacer cet acide par un acide minéral fort, on n'a obtenu que les produits de son dédoublement : l'urée et l'acide carbonique.

$$\underbrace{C^4\,O^4\,Az^2\,H^4}_{\text{Acide allophanique.}} = \underbrace{C^2\,O^2\,Az^2\,H^4}_{\text{Urée.}} + C^2\,O^4$$

D'après cette équation l'acide allophanique a donc des rapports immédiats avec l'urée ; c'est une sorte de carbonate d'urée.

Gerhard, qui s'est préoccupé de la fonction des allophanates, les regardait comme les sels d'un acide *carburéïque*, c'est-à-dire d'un acide carbonique substitué en urée.

$$C^2 O^2 \begin{cases} Az\,H\,(C^2\,O^2)\,Az\,H^2 \\ O^1\,H \end{cases}$$

Depuis Gerhardt des discussions se sont élevées sur la fonction de l'acide allophanique et Baeyer (*Ann. der chem. u. pharm.*, t. CXIV, p. 156 et nouv. série 1860) a été amené à le considérer comme un acide cyanurique dans lequel un équivalent d'acide cyanique serait remplacé par un résidu O^2H.

Plus récemment Hoffmann (*Deutsch chem. Gesellsch*, t. IV, p. 262) a mis hors de doute l'opinion de Gerhard, en préparant le biuret par l'action de l'ammoniaque sur les allophanates ; le biuret, dont la dérivation de l'urée est connue, est de l'allophanamide.

Les éthers allophaniques préparés par Richardson (*Ann. der chem. und. pharm.*, t. XXIII, p. 138), et par Liebig et Wœhler (*Ann. der chem. und. pharm.*, t. LIX, p. 291), s'obtiennent aisément en faisant arriver des vapeurs d'acide cyanique dans un alcool ou en décomposant par l'acide sulfurique du cyanate de potasse au sein de l'alcool. (Amato. *Bull, soc. chim.*, t. XXII, p. 73.)

Dans ces conditions deux équivalents d'acide cyanique se combinent à un seul équivalent d'alcool, selon la réaction suivante :

$$2\,C^2\,Az\,O^2\,H + C^4\,H^6\,O^2 = \underbrace{C^8\,H^8\,Az^2\,O^6}_{\text{Allophanate d'éthyle.}}$$

Mais il est une réaction qui nous renseigne davantage sur la fonction des allophanates alcooliques, c'est celle qui consiste à les préparer en faisant réagir l'éther chloroxycarbonique sur l'urée. (Th. Willm et Wischin, *Zeitschrifte für chem* , 1868, p. 5.)

$$C^2O^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O^2\,C^4\,H^5\end{matrix}\right. + C^2O^2\left\{\begin{matrix}Az\,H^2\\Az\,H^2\end{matrix}\right. = C^2O^2\left\{\begin{matrix}Az\,H\,(C^2O^2)\,Az\,H^2\\O^2\,C^2\,H^5\end{matrix}\right. + HCl$$

Les éthers allophaniques sont des corps cristallisés qui, comme les autres éthers sont saponifiables par les alcalis caustiques, tels que la potasse, la soude, la baryte, etc. Il se forme dans cette saponification un alcool et un allophanate métallique. Nous ne pouvons que mentionner ici ces sels qui n'ajoutent rien à l'intérêt du sujet.

Biuret. $C^4H^5Az^3O^4$. — Ce corps a été trouvé par Wiedemann (*Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 67) parmi les produits qui résultent de l'action d'une température longtemps soutenue de 160° sur l'urée. C'est encore par cette méthode qu'on le prépare actuellement ; on le sépare de l'acide cyanurique qui se forme en même temps en le soumettant à la cristallisation.

La fonction du biuret a été pendant longtemps un sujet de discussion.

Pour Gerhardt ce corps était du bicyanate d'ammoniaque $(C^2AzO^2H)^2AzH^3$. (*Traité de chimie organique*, t. I, p. 423.)

Finckh (*Ann. der. chem. u. pharm.*, t. CXXIV, p. 331, Nouv. série, t. XLVIII) a fait remarquer que les dédoublements du biuret étaient ceux d'un cyanate d'urée, mais l'expérience lui a montré que l'acide cyanique en se combinant à l'urée formait un cyanate qui n'était pas identi-

que au biuret. Celui-ci cependant se forme aussi dans cette réaction qui donne par suite naissance à deux isomères.

$$\underbrace{C^3\,Az\,O^1\,H + C^2\,H^4\,Az^2\,O^1}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^4\,H^5\,Az^3\,O^4}_{\text{Cyanate ou biuret.}}$$

Aujourd'hui on considère le biuret comme l'amide allophanique, de sorte que les allophanates sont au biuret ce que les carbamates sont à l'urée.

$$\underbrace{C^3O^3\left\{\begin{matrix}Az\,H\,(C^1\,O^2)\,Az\,H^2\\O^2\,C^4\,H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Allophanate d'éthyle.}} \quad \underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}Az\,H\,(C^1\,O^2)\,Az\,H^2\\Az\,H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Biuret.}}$$

$$\underbrace{C^3O^3\left\{\begin{matrix}Az\,H^2\\O^2\,C^4\,H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Carbamate d'éthyle.}} \quad \underbrace{C^3O^3\left\{\begin{matrix}Az\,H^2\\Az\,H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Urée.}}$$

Cette manière de voir a été établie d'après les expériences de Huppert et Dogiel (*Zeitsch. chem.*, 1867, p. 661), et de Hofmann (*Chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 262) qui transforment directement les allophanates en biuret par l'action de l'ammoniaque, selon la réaction générale de préparation des amides en partant des éthers.

Il n'y a donc pas lieu de séparer l'étude du biuret de celle de l'acide allophanique, et il serait plus simple et plus rationnel de désigner désormais ce corps uniquement sous le nom d'allophanamide.

En plus du cyanate d'urée et de l'allophanamide il existe un troisième isomère, l'isobiuret de Bæyer (*Ann. der chem. u. pharm.*, t. CXXX, p. 154). Ce corps s'obtient en faisant réagir de l'ammoniaque sur la tribromacétylurée, il se sépare un équivalent de bromoforme et il se fait un corps qui, sauf une légère différence de point de fusion et

de cristallisation, présente toutes les propriétés de l'allophanamide.

URÉIDES PARABANIQUES.

Acides oxalurique et parabanique. — Le premier de ces acides résulte de l'union de l'urée avec l'acide oxalique par élimination de H^2O^2 :

$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^6H^4Az^2O^8}_{\text{Acide oxalurique.}} + H^2O^2$$

Si l'acide oxalique perd son second équivalent d'eau, c'est l'acide parabanique qui prend naissance.

$$C^4H^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2 = \underbrace{C^6H^4Az^2O^6}_{\substack{\text{Oxalylurée ou}\\ \text{acide parabanique.}}} + 2\,H^2O^2$$

L'acide parabanique se forme par l'oxydation de l'acide urique en deux phases, la première qui donne de l'urée et de l'alloxane

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^2O^2Az^2H^4}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}}$$

et la seconde qui convertit l'alloxane en un produit plus simple, l'acide parabanique :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + O^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}}$$

Inversement l'acide parabanique peut fixer de l'eau ; s'il se combine à H^2O^2 on revient à l'acide oxalurique, si la combinaison se fait avec $2\,H^2O^2$ on obtient l'acide oxalique et l'urée.

Outre la méthode d'oxydation de l'acide urique, on peut préparer l'acide parabanique par synthèse.

E. Grimaux (*Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1877) en traitant l'acide oxalurique par l'oxychlorure de phosphore a obtenu cet acide ; or, comme l'éther oxalurique a été obtenu synthétiquement par Henry (*Chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 644), la synthèse de l'acide parabanique est totale.

Le même auteur obtient encore l'acide parabanique par l'action du brome sur la mono-uréide pyruvique.

L'acide oxalurique se prépare en général par une hydratation partielle de l'acide parabanique, ou bien en mettant à profit la synthèse de Henry, qui consiste à faire réagir sur l'urée, non pas l'acide oxalique, mais le chlorure d'éthyloxalyle.

Uréides d'acides à fonction mixte.

Les acides oxalurique et parabanique dérivent directement de l'acide oxalique, mais celui-ci a des relations étroites avec l'acide glycolique qui est un acide alcool et l'acide glyoxylique qui est un acide aldéhyde. On a représenté ces composés par les schemas suivants :

$$\underbrace{C^2O^4\left\{\begin{matrix}O^2H\\O^2H\end{matrix}\right.}_{\text{Oxalique.}} \qquad \underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O^2H\\C^2H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Glycolique.}} \qquad \underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O^2H\\C^2O^2\end{matrix}\right.}_{\text{Glyoxylique.}}\left\{\begin{matrix}H\end{matrix}\right. + H^2O^2$$

Ce sont là des acides à quatre équivalents de carbone comme l'acide oxalique et les uréides qui en dérivent sont classés parmi les uréides parabaniques.

L'urée en s'unissant aux radicaux alcooliques donne des dérivés substitués; elle en donne aussi en s'unissant aux radicaux d'acides, elle fournit alors les uréides. Si l'on fait

réagir des acides alcools, tels que l'acide lactique, sur l'urée, ces deux tendances de combinaison pourront être satisfaites séparément ou simultanément selon les circonstances. L'urée étant susceptible d'une quadruple substitution et l'acide alcool de deux ordres de combinaisons, on voit qu'il serait très long de passer en revue les diverses permutations possibles entre urées et acides alcools. Quelques exemples remarquables de ce groupe, les types parabaniques, nous suffiront.

Hydantoïne (glycolylurée) et *acide hydantoïque* (glycolylurique). — Parmi les acides alcools, l'acide glycolique est le plus simple, on l'a représenté par :

$$C^2 O^2 \begin{cases} O^2 H \\ C^2 H^2 (O^2 H) \end{cases}$$

ou :

$$C^4 H^4 O^4$$

En présence d'un équivalent d'urée il peut se faire que l'acide alcool fonctionne seulement comme un alcool, et que l'urée respecte la fonction acide qui restera intacte; on aura ainsi l'acide hydantoïque au premier degré.

$$C^2 O^2 \begin{cases} O^2 H \\ C^2 H^2 (O^2 H) \end{cases} + C^2 O^2 \begin{cases} Az H^2 \\ Az H^2 \end{cases} = H^2 O^2 + \underbrace{C^2 O^2 \begin{cases} O^2 H \\ C^2 H^2 [Az H (C^2 O^2) Az H^2] \end{cases}}_{\text{Acide hydantoïque.}}$$

ou en totalisant la formule :

$$C^4 H^4 O^4 + C^2 H^4 Az^2 O^2 = H^2 O^2 + C^6 H^6 Az^2 O^6$$

On prépare généralement ces acides uréiques en traitant non pas les acides alcools eux-mêmes mais leurs amines (Glycocolle, Alanine, Leucine.)

$$\underbrace{C^2 O^2 \begin{cases} O^2 H \\ C^2 H^2 (O^2 H) \end{cases}}_{\text{Acide glycolique.}} \qquad \underbrace{C^2 O^2 \begin{cases} O^2 H \\ C^2 H^2 (Az H^2) \end{cases}}_{\text{Glycocolle.}}$$

On sait qu'en traitant l'ammoniaque par l'acide cyanique on obtient l'urée, en traitant notre acide amidé par l'acide cyanique nous aurons un acide uréique.

$$\underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O^2H\\C^2H^3(AzH^2)\end{matrix}\right.}_{\text{Glycocolle.}}+C^2O^2AzH=\underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O^2H\\C^2H^3[AzH(C^2O^2)AzH^2]\end{matrix}\right.}_{\text{Acide Hydantoïque.}}$$

Sous l'influence de la chaleur ou des réactifs déshydratants, l'acide hydantoïque pourra perdre de l'eau et donner de l'hydantoïne.

$$\underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O^2H\\C^2H^3[AzH(C^2O^2)AzH^2]\end{matrix}\right.}_{\text{Acide hydantoïque.}}=H^2O^2+\underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH\\C^2H^2AzH\end{matrix}\right\}C^2O^2}_{\text{Hydantoïne.}}$$

Ce que l'on peut représenter par l'égalité

$$C^6H^6Az^2O^6=H^2O^2+C^6H^4Az^2O^4$$

Inversement l'hydratation de l'hydantoïne conduit à l'acide hydantoïque.

Deux autres uréides importants se rattachent à la série parabanique par l'acide glyoxylique, ce sont l'acide allanturique et l'allantoïne.

Comme l'acide glycolique qui est un acide alcool, l'acide glyoxylique qui est un acide aldéhyde sert de grouppement fondamental à ces uréides.

L'acide *allanturique*, ainsi nommé par Pelouze qui l'a découvert (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VI, p. 71) se produit dans l'oxydation de l'acide urique et résulte surtout de l'action hydratante des acides étendus sur l'allantoïne. Ce corps est considéré depuis Baeyer comme la mono-uréide glyoxylique.

Allantoïne $C^8H^6Az^4O^6$. — L'allantoïne est un des corps les plus anciennement connus de la série urique, car il a été retiré pour la première fois par Vauquelin et Buniva des

eaux amniotiques de la vache (*Ann. de chim.*, t. XXXIII, p. 269); plus tard Liebig et Wöhler (*Ann. der chem. der pharm.*, t. XXVI, p. 244) l'ont obtenu artificiellement en oxydant l'acide urique par le peroxyde de plomb.

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + H^2O^2 + 2PbO^2 = 2CO^2PbO + \underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}}$$

Il convient de rappeler, ainsi que nous l'avons vu plus haut, que l'acide urique générateur de la plupart des uréides se décompose par oxydation dans d'autres conditions en urée et alloxane.

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + H^2O^2 = C^4O^2Az^2H^4 + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}}$$

L'oxydation de l'acide urique constitue la méthode de préparation la plus avantageuse de l'allantoïne, soit qu'on oxyde par le peroxyde plombique, soit qu'on prenne le permanganate de potasse ou le ferricyanure alcalin de potassium. Avec deux équivalents de permanganate pour trois d'acide urique, en solution froide Claus et Emde (*Chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 226) obtiennent des rendements presque théoriques.

Grimaux (*loc. cit.*) a montré qu'on pouvait faire l'allantoïne par synthèse totale en chauffant simplement l'acide glyoxylique avec de l'urée au bain-marie. Cette réaction permet en même temps de se rendre compte de la fonction de l'allantoïne, qu'on doit regarder comme une diuréide glyoxylique.

L'allantoïne traitée par de la potasse, fixe de l'eau et se transforme en acide allantoïque $C^8H^8Az^4O^8$, diuréide glyoxylique dans laquelle les deux équivalents d'oxygène

aldéhydique (de l'acide aldéhyde) sont remplacés par deux équivalents d'urée sans que la fonction acide soit affectée.

L'allantoïne est une belle substance cristallisée, incolore, peu soluble dans l'eau et neutre.

Son caractère le plus important est de s'hydrater sous l'influence soutenue des acides ou des alcalis étendus, en perdant les éléments d'un équivalent d'urée ; la diuréide devient ainsi mono-uréide et c'est de l'acide allanturique qu'on obtient.

Une autre réaction importante de l'allantoïne est de se convertir en hydantoïne par hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium ou de l'acide iodhydrique.

$$C^8\,H^6\,Az^4\,O^6 + 2\,HI = C^3\,O^3\,Az^2\,H^4 + C^6\,H^4\,Az^2\,O^4 + I^2$$

On sait que les aldéhydes se transforment par hydrogénation en alcools et les acides aldéhydes en acides alcools il n'y a donc rien que de très normal à ce que l'allantoïne qui est la diuréide glyoxylique (acide aldéhyde) se transforme en hydantoïne ou mono-uréide glycolique (acide alcool) avec élimination d'urée.

Enfin un dernier caractère de l'allantoïne : ses équivalents d'hydrogène peuvent être substitués par des équivalents de métal ; on obtient ainsi des allantoïnes métalliques.

Ces corps déjà complexes renfermant toujours de l'hydrogène ammoniacal n'ont perdu aucun titre à une complication ultérieure et peuvent fournir de nombreux dérivés.

Pour parler de l'acide lacturéique et de la lactylurée nous n'aurions qu'à copier les formules ci-dessus en partant de l'alanine, homologue du glycocolle.

On connaît, du reste, un assez grand nombre d'uréides de cette espèce, de la série grasse ou de la série aromatique.

Certains acides alcools bibasiques, notamment l'acide malique ont été bien étudiés au point de vue des uréides ; ils fournissent naturellement des dérivés plus compliqués que ci-dessus, ainsi que des dérivés bromés.

Les corps que nous venons de passer en revue sont les principaux termes de la série parabanique dont la dérivation soit simple, mais ces produits peuvent se combiner entre eux pour donner des substances très complexes que nous ne ferons guère que mentionner ici ; c'est ainsi que l'acide alliturique résulte de la combinaison de deux monouréides, les uréides glyoxylique et glycolique, avec élimination de deux équivalents d'eau, c'est une diuréide glyoxylglycolique.

SÉRIE DE L'ALLOXANE.

De même que l'acide oxalique, les acides glyoxylique et glycolique, tous acides à quatre équivalents de carbone, nous ont fourni des uréides complexes réunis sous le nom d'uréides de la *série parabanique ;* de même la série des acides à six équivalents de carbone nous fournira l'occasion d'étudier rapidement plusieurs uréides importants, que nous appellerons, avec les auteurs, uréides de *la série de l'alloxane*. Les acides générateurs des uréides alloxaniques sont :

1° L'acide malonique $C^6 H^4 O^8$ bibasique ;
2° L'acide mésoxalique $C^8 H^2 O^{10}$ diacide-acétone ;
3° L'acide tartronique $C^6 H^4 O^{10}$ diacide-alcool ;
4° L'acide pyruvique $C^6 H^4 O^6$ monacide-acétone.

Acide barbiturique $C^8 H^4 Az^2 O^6$. — L'acide barbiturique a été obtenu par Baeyer (*Ann. der chem. und pharm.*,

CXXVII, p. 1 et 199; t. CXXX, p. 129; t. CXXXI, p. 291), qui l'a rattaché aux produits d'oxydation de l'acide urique par un enchaînement de réactions très compliquées. L'acide urique oxydé donne de l'alloxane; celle-ci fixe H^2 pour donner l'acide dialurique; par la chaleur, on convertit ce dernier en acide hydurilique. A son tour, l'acide hydurilique donne naissance à un dérivé nitrosé, l'acide violurique, que le brome transforme en acide bibromobarbiturique, d'où l'on tire l'acide barbiturique par l'action de l'amalgame de sodium. Nous ne donnons cette longue filière que pour mémoire.

Depuis la synthèse de Grimaux (*loc. cit.*), on prépare directement l'acide barbiturique, qui n'est autre chose que la malonylurée, en chauffant à 100° équivalents égaux d'urée et d'acide malonique avec de l'oxychlorure de phosphore.

L'acide malonique bibasique s'unit à l'urée en perdant toute son acidité, et en éliminant deux molécules d'eau. Sous l'influence des réactifs hydratants, la potasse par exemple, cet acide est décomposé en acides malonique, carbonique et ammoniaque, ces deux derniers corps provenant de la destruction de l'urée.

L'acide barbiturique donne plusieurs dérivés intéressants que nous ne ferons que nommer :

1° L'acide nitrobarbiturique ou dilituriqué;

2° L'acide nitrosobarbiturique ou violurique par l'action de l'acide azoteux;

3° Les acides mono et bibromobarbiturique;

4° La violantine, combinaison d'acide dilituriqué et d'acide violurique.

Alloxane $C^8H^2Az^2O^8$. — L'alloxane est connue depuis 1817. Brugnatelli l'obtint impure, mais il faut remonter

aux beaux travaux de Liebig et Wœhler (*loc. cit.*) pour avoir les premières connaissances précises sur l'alloxane.

L'alloxane se prépare en oxydant l'acide urique.

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + H^2O^2 + O^2 = C^8O^8Az^2H^4 + C^4H^4Az^2O^6$$

La pratique de cette oxydation est très délicate. Aussi a-t-on donné diverses marches à suivre dans l'oxydation de l'acide urique, soit par l'acide azotique, soit par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. Ces préparations nous semblent des recettes entre lesquelles nous n'avons pas à faire de choix.

L'alloxane, au point de vue de sa fonction chimique, dérive d'un des quatre acides que nous avons énumérés plus haut. C'est l'uréide de l'acide mésoxalique. C'est de la mésoxalylurée (Baeyer). L'alloxane est une substance cristallisée, incolore, rougissant le tournesol, mais ne déplaçant pas l'acide carbonique des carbonates. Elle possède ce caractère singulier de tacher la peau en pourpre, à peu près comme le chlorure d'or.

L'alloxane, dérivant d'un acide acétonique, conserve la propriété de se combiner au bisulfite de soude.

Sous l'influence de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, elle se convertit en oxaluramide insoluble. Cette réaction très sensible constitue, avec la coloration de la peau, le meilleur moyen de reconnaître l'alloxane.

Conservée pendant longtemps, l'alloxane se convertit spontanément en acides parabanique, oxalique, oxalurique et urée (Heintz).

Sous l'influence des oxydants, l'alloxane se transforme en acide parabanique, avec dégagement d'acide carbonique.

L'action de la potasse sur l'alloxane peut s'effectuer de

deux façons distinctes selon les conditions. Dans un cas on aura les éléments générateurs de cet uréide, et il se fera du mésoxalate de potasse et de l'urée.

Dans des conditions d'action moins prolongée, l'alloxane, uréide complète, fixe de l'eau et donne naissance à un acide uramique, l'acide alloxanique. Celui-ci représente de l'acide mésoxalique bibasique, dont la moitié seulement de l'acidité est saturée par de l'urée. On comprend donc qu'il donne une série complète de sels métalliques cristallisés, les alloxanates décrits dans les livres de chimie. On peut encore dire que l'acide alloxanique est du mésoxalate acide d'urée, moins deux équivalents d'eau.

Acide dialurique $C^8H^4Az^2O^8$. — Cet acide, découvert par Liebig et Wœhler, est le troisième terme important de la série de l'alloxane ; on peut le considérer comme du tartronate d'urée, moins deux équivalents d'eau ou de la tartronylurée (Baeyer). Conformément à cette idée, les agents d'hydratation le transforment en acide tartronique et urée.

L'acide dialurique se prépare soit en oxydant l'acide parabanique, soit en réduisant l'alloxane ; pour cette dernière, nous savons en effet qu'elle correspond à son acide acétonique, l'acide mésoxalique, qui, en se réduisant par fixation de deux équivalents d'hydrogène, se convertit en acide tartronique, dont l'acide dialurique dérive.

L'acide dialurique se prépare en traitant l'alloxane par l'hydrogène sulfuré ou par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Murexide ou purpurate d'ammoniaque. — A cet acide correspond une amide, la dialuramide ou uramile, d'où dérive la murexide par oxydation.

$$\underbrace{2\,C^8\,H^5\,Az^3\,O^6}_{\text{Dialuramide.}} + O^2 = \underbrace{C^{16}\,H^8\,Az^6\,O^{12}}_{\text{Murexide.}} + H^2\,O^2$$

La murexide est une belle matière colorante pourpre découverte par Scheele.

Cette substance, que nous rattachons ici par les réactions à l'acide dialurique, est un des termes complexes de la série urique; il provient de l'oxydation de l'acide urique en passant toujours par l'alloxane. Avant la création de l'industrie des matières colorantes de la houille, on préparait industriellement la murexide. A cet effet, on oxydait l'acide urique par l'acide azotique, pour obtenir de l'alloxane ; et celle-ci, traitée en solution concentrée et chaude par l'ammoniaque, donnait la matière colorante par suite de transformations qui ne sont pas encore bien connues, et laissent une certaine incertitude sur la fonction chimique de la murexide. L'isoalloxanate d'ammoniaque de Hardy, produit dans des conditions semblables à la murexide et coloré comme elle, n'est pas non plus déterminé au point de vue de sa fonction.

Uréides pyruviques. — Les uréides décrits plus haut résultent des dédoublements de l'acide urique ou se trouvent dans divers produits de l'organisme, on pourrait les qualifier d'uréides naturels. Les uréides pyruviques ne se rencontrent pas parmi ces produits, ce sont des dérivés obtenus par synthèse et décrits récemment par Grimaux (*loc. cit.*)

Dans la série parabanique après avoir examiné les termes principaux : l'acide parabanique, l'hydantoïne et l'acide allanturique, nous avons fait remarquer que ces corps pouvaient se combiner deux à deux, eux ou leurs dérivés, pour donner des composés mixtes. De même, ici, dans la série de l'alloxane, outre les acides barbiturique, dialurique et l'alloxane elle-même, qui sont les types

principaux et simples, nous observons des dérivés mixtes que nous n'avons qu'a mentionner. Ce sont :

L'*alloxantine* ou diuréide mésoxalyltartronique qui résulte de la combinaison à équivalents égaux de l'alloxane (mesoxalylurée) avec l'acide dialurique (tartronylurée).

L'*acide hydurilique* étant décomposable par l'eau en acide barbiturique (malonylurée) et acide dialurique (tartronylurée), n'est autre chose qu'une diuréide malonyltartronique.

L'*acide pseudo-urique* de Baeyer est la diuréide tartronique.

Bien que nous n'ayons encore passé en revue que deux acides bibasiques et leurs dérivés à fonction mixte, ceci est suffisant pour donner un aperçu de la série des uréides et montrer les rapports de ces corps entre eux.

ACIDE URIQUE.

La découverte de l'acide urique est due aux remarquables recherches de Scheele qui le nomma acide lithique, l'ayant retiré des pierres de la vessie. Le nom d'acide urique est de Fourcroy. Son analyse a été faite par Liebig, enfin les points capitaux de son histoire sont dus aux grands travaux de Liebig et Wœhler publiés en 1836.

L'acide urique se trouve dans les divers produits animaux naturels, urines, calculs vésicaux, guano, excréments de divers animaux entre autres du *bombix mori* (ver à soie), mais c'est spécialement dans les excréments de serpent qu'on l'a rencontré presque pur sous la forme d'urates.

Bien que, eu raison de sa longue histoire et des travaux qu'il a provoqués, l'acide urique soit généralement regardé

comme une base de série, ce n'est qu'un terme particulier de la classe des uréides.

Il faut ajouter cependant que c'est un des uréides les plus compliqués que l'on connaisse, il a même jusqu'à ce ce jour, échappé à toute tentative de synthèse, bien qu'on l'ait régardé comme une amide diuréique dérivée de l'acide tartronique (Berthelot, 1860).

Les uréides plus simples pouvant résulter de la destruction partielle de l'acide urique, nous avons eu plusieurs fois dans le cours de ce chapitre l'occasion de rappeler ses dédoublements, nous n'y reviendrons que très brièvement.

L'acide urique desséché renferme $C^{10}H^4Az^4O^6$, mais il peut cristalliser avec deux molécules d'eau.

La chaleur décompose l'acide urique en acide cyanhydrique, urée, cyanure d'ammonium et acide cyanurique.

Les réactions oxydantes fournies par l'acide urique sont de beaucoup les plus importantes. C'est ainsi que par l'acide azotique il donne, comme nous l'avons déjà dit, de l'alloxane et de l'urée. Le peroxyde de plomb fournit de l'allantoïne et de l'acide carbonique.

L'hydrogénation transforme l'acide urique successivement en xanthine $C^{10}H^4Az^4O^4$ et en sarcine $C^{10}H^4Az^4O^2$ par simple soustraction d'oxygène, nous insistons plus loin sur ces corps.

L'acide urique est un acide bibasique faible qui ne chasse que très difficilement l'acide carbonique des carbonates. Il se comporte comme un acide bibasique et à ce titre fournit de nombreux dérivés : les urates.

Ces sels sont tous très peu solubles, comme l'acide urique lui-même, et c'est encore l'urate neutre de potasse, soluble dans 44 p. d'eau froide, qui se dissout le mieux. Presque tous les urates sont amorphes.

L'urate de plomb présente une propriété intéressante

par double décomposition avec l'éther méthyliodhydrique il donne l'acide méthylurique $C^{10}H^3(C^2H^3)Az^4O^6$, qui fournit lui même une série de sels (Hill).

Préparation de l'acide urique. — Toutes les méthodes de préparation de ce corps sont fondées sur la solubilité relative de l'urate de potasse.

On prend des matières contenant de l'acide urique (guano, fiente d'oiseaux, calculs...), on les pulvérise, puis on les dissout à l'ébullition dans de la lessive de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; on a ainsi de l'urate de potasse.

Le mieux pour obtenir l'acide urique est de soumettre au traitement ci-dessus la fiente de serpents recueillie dans les ménageries et, lorsqu'on a obtenu de l'urate soluble, on filtre puis on traite par l'acide carbonique qui précipite de l'urate acide de potasse moins soluble. On lave ce précipté avec soin, puis on le redissout dans une lessive de potasse pure pour le précipiter enfin à l'état d'acide urique au moyen de l'acide chlorhydrique. Il ne reste plus qu'à laver et sécher.

Ce traitement a été recommandé par Bensch. (*Annuaire de Millon*, 1846, p. 392.)

CHAPITRE VII

Dérivés de la série cyanique appartenant plus particulièrement à la chimie biologique.

Nous avons réuni dans ce chapitre les corps qui se rattachent à la série cyanique par leurs produits de dédoublement et qui appartiennent en partie à la chimie biologique par leurs propriétés et leur mode de préparation.

Créatine. — $C^8 H^9 Az^3 O^4$. Ce composé a été découvert par M. Chevreul en 1835.

Préparation. — On fait un extrait de viande très concentré, on l'étend d'eau, on le précipite par le sous-acétate de plomb et l'on filtre. Le liquide clair est traité par l'hydrogène sulfuré, puis évaporé dans le vide et la solution concentrée ainsi obtenue est abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois. Les petits cristaux qui se forment sont recueillis, lavés, séchés et purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Propriétés. — La créatine se présente en prismes rhomboïdaux obliques, limpides et brillants. Elle renferme à cet état de l'eau de cristallisation qu'elle perd quand on l'expose pendant un temps suffisant à la température de 100°. Elle devient alors opaque. Cette quantité d'eau de cristallisation s'élève à 12,17 0/0.

Sa saveur est amère et acre. Elle se dissout dans 75 par-

ties d'eau froide; elle est très soluble dans l'eau bouillante qui la laisse cristalliser par refroidissement sous forme de fines aiguilles brillantes et dures. Elle est peu soluble dans l'alcool absolu. L'éther et les autres dissolvants hydrocarbonés n'en dissolvent pas trace.

La créatine est sans action sur le tournesol. Sa solution aqueuse s'altère rapidement à l'air en se couvrant de moisissures qui prennent en peu de temps un complet développement.

Elle se décompose avec une grande facilité. L'action d'une température supérieure à 100°, surtout en présence de l'eau, suffit déjà pour la transformer en créatinine. En présence de l'eau de baryte à l'ébullition, elle fournit un mélange de sarcosine et d'urée (Liebig).

$$C^4\,H^9\,Az^3\,O^4 + H^2\,O^2 = C^4\,H^7\,Az\,O^2 + C^2\,H^4\,Az^2\,O^2$$

En même temps que ces deux produits, il se forme de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de la méthylhydantoïne.

En présence des acides, la créatine donne de la créatinine en perdant H^2O^2.

$$C^4\,H^9\,Az^3\,O^4 - H^2\,O^2 = C^4\,H^7\,Az^3\,O^2$$

Lorsqu'on la fait bouillir en présence d'oxyde mercurique, elle fournit de l'oxalate de méthyluramine et du mercure métallique.

L'hypobromite de soude la décompoce entièrement à froid, tandis que le permanganate de potasse, à chaud, n'en dégage que le tiers de son azote. Le peroxyde de plomb la décompose très difficilement et seulement par une action prolongée à chaud.

Les solutions de créatine sont précipitées par le nitrate acide de mercure sous forme de flocons blancs.

L'azotate d'argent et le sublimé corrosif ne produisent seuls aucun précipité; mais en présence de la potasse, on obtient un précipité soluble dans un excès de potasse et peu de temps après, la liqueur se prend en une masse gélatineuse transparente, de telle sorte que l'on peut retourner le vase dans lequel se fait l'essai sans rien renverser. Cette réaction donnée par M. Engel comme caractéristique de la créatine réussit encore mieux avec l'azotate d'argent. Dans ces conditions, la masse gélatineuse se fluidifie immédiatement à chaud et après quelques heures à froid.

Le chlorure de zinc en solution alcoolique ne précipite pas une solution de créatine absolument pure. Mais la présence d'une très petite quantité de créatinine détermine peu à peu la précipitation d'un chlorure double de zinc et de créatine (?) en même temps que celle du chlorure double de zinc et de créatinine. Les deux précipités présentent les mêmes caractères et l'on ne peut retirer du précipité total que de la créatinine. La présence de ce dernier corps semble entraîner, dans une solution de chlorure de zinc, la transformation de la créatine en créatinine (G. Pouchet).

Le chlorure de cadmium donne également naissance à un composé double facilement soluble.

A l'ébullition la créatine dissout une certaine proportion d'oxyde de mercure. Dessaignes qui observa le premier ce caractère, n'a pas poussé plus loin ses recherches. M. Engel a étudié les composés métalliques de la créatine, créatine argentique et créatine mercurique, précipités blancs qui se produisent comme il a été dit plus haut, en traitant par l'azotate d'argent ou le chlorure mercurique une solution froide de créatine et en ajoutant peu à peu de la potasse.

L'existence de ces combinaisons permet de fixer définitivement la fonction chimique de la créatine et de la consi-

dérer comme une amide. La façon dont elle se comporte du reste en présence des acides étendus appuie encore cette hypothèse.

Lorsqu'on abandonne dans le vide une solution de créatine en présence d'un acide étendu, on obtient des combinaisons salines très instables et à réaction fortement acide.

Synthèse. — La synthèse de la créatine a été effectuée en faisant réagir la cyanamide sur la sarcosine (Volhard). Baumann a préparé la créatine en substituant l'alanine à la sarcosine dans la réaction précédente. M. Griess a préparé une créatine aromatique et M. Engel la taurocréatine en faisant réagir la cyanamide sur la taurine.

Le grand nombre de composés qu'il est possible de former dans de telles conditions a fait donner le nom générique de créatines à toute une classe de corps résultant de l'union des éléments de la cyanamide à ceux des divers glycocolles.

Formation. — La créatine est un des principes constitutifs normaux de l'organisme. On la trouve dans le liquide des muscles lisses et striés de tous les animaux, dans le liquide des faisceaux contractiles, la masse cérébrale, le tissu nerveux, le sang, le liquide amniotique et parfois aussi dans l'urine, problablement à la suite de l'hydratation de la créatinine. Elle existe dans ces divers milieux à l'état de dissolution, mais on ignore jusqu'à présent si c'est à l'état de combinaison saline.

Elle est bien un des produits de transformation du tissu musculaire puisque son excrétion par l'urine devient maximum à la suite d'une nourriture exclusivement composée de viande. Chez l'homme à la suite d'un régime végétal ou chez les herbivores, la créatine ne se rencontre plus

dans l'urine. Nous devons dire que nous ne connaissons pas les termes intermédiaires de cette transformation, pas plus que les premiers produits de dédoublement de la fibre musculaire destinés à produire ultérieurement la créatine.

Dans son passage à travers l'organisme, la créatine se transforme en créatinine et en urée. Le tissu rénal semble être le siège de cette métamorphose.

CRÉATININE.

La créatinine $C^8 H^7 Az^3 O^2$, a été découverte par Liebig dans l'urine (*Ann. de chim.* (3), t. XXIII, p. 246). Ainsi que nous l'avons vu précédemment elle peut provenir de la creatine par élimination de $H^2 O^2$.

Préparation. — On traite par une solution de chlorure de calcium contenant un excès de chaux, de l'urine évaporée au huitième de son volume. Le liquide filtré est additionné de chlorure de zinc neutre. Le précipité qui s'est formé plusieurs jours après est porté à l'ébullition avec de l'hydrate d'oxyde de plomb. On filtre, on traite le liquide par le noir animal, on évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool qui laisse déposer la créatinine.

Propriétés. — A l'état pur, le créatinine se présente en parallélipipèdes obliques à base rhombe, incolores, brillants, d'une saveur alcaline et amère, non volatils. Ces cristaux sont à peu près insolubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant qui les laisse recristalliser en partie par le refroidissement, très solubles dans l'eau bouillante et solubles dans 11 parties et demie d'eau froide.

Cette solution bleuit fortement le papier rouge de tournesol, déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux et forme avec les sels de cuivre des combinaisons doubles cristallisables, d'une belle couleur bleue.

En présence des acides, la créatinine forme des sels définis bien cristallisés.

Le chlorhydrate de créatinine que l'on obtient en prismes transparents ou en tables rhomboïdales fournit des sels doubles avec les chlorures d'or et de platine. Le chlorure double de platine et de créatinine se présente en aiguilles prismatiques rouge orangé, facilement solubles dans l'eau et moins solubles dans l'alcool. Le chlorure double d'or et de créatinine est soluble dans l'alcool et l'eau bouillante et moins soluble dans l'alcool. Le chlorure double d'or et de créatinine est soluble dans l'alcool et l'eau bouillante, mais difficilement soluble dans l'eau froide.

La combinaison formée par le chlorure de zinc et la créatinine $C^8 H^7 Az^3 O^2 Zn Cl$ est une des plus importantes surtout au point analytique. Ce composé sert en effet à la determinatiou qualitative et au dosage de la créatinine. Il est formé d'une masse d'aiguilles microscopiques groupées en petits granules ovoïdes que l'on obtient facilement en traitant une solution aqueuse moyennement concentrée de créatinine par une solution alcoolique sirupeuse de chlorure de zinc parfaitement neutre. Le chlorhydrate de créatinine (ainsi que les autres sels) ne précipite pas directement : on doit ajouter alors de l'acétate de soude pour obtenir la combinaison double citée plus haut.

Ce précipité a presque toujours une couleur jaunâtre ; il est résistant, craque sous la pression d'une baguette de verre et sa forme est caractéristique de la créatinine. Il est très peu soluble dans l'eau froide et complètement insoluble dans l'alcool.

On en isole la créatinine en le faisant bouillir avec de l'eau en présence d'hydrate de plomb récemment précipité. La solution aqueuse filtrée est évaporée à sec au bain-marie, puis reprise par l'alcool à 95° bouillant, qui laisse cristalliser par refroidissement la plus grande partie de la créatinine.

La créatinine abandonnée pendant un certain temps en solution aqueuse en présence d'un alcali (baryte, chaux, potasse, soude) fixe les éléments de l'eau et se transforme partiellement ou en totalité en créatine. Le même phénomène se produit quand on décompose le chlorure double de zinc et de créatinine par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Soumise à l'ébullition en présence des oxydants et particulièrement de l'oxyde de mercure, elle se transforme en méthylguanidine $C^2H^3Az^3$ ($C^2H^5Az^3$) (Dessaignes).

GUANINE.

Préparation. — La guanine $C^{10}H^5Az^5O^2$ a été découverte en 1844 par Unger (*Ann. de Poggend.*, t. LXV, p. 222) dans le guano; elle a surtout été étudiée par Strecker. On rencontre cette substance dans diverses matières animales, notamment dans les excréments d'une araignée commune dans les jardins (l'*Epeira Diadema*), excréments qui en sont presque exclusivement formés. (F. Will et Gorup Besanez, *Ann. der chem. und pharm.*, t. LVIII, p. 15.)

On prépare ordinairement la guanine en traitant à l'ébullition du guano par un lait de chaux jusqu'à ce qu'on observe une coloration verte. On filtre alors, puis on précipite par un acide, la guanine se dépose en même temps qu'une égale proportion d'acide urique, on reprend le

précipité par l'acide chlorhydrique concentré qui ne dissout que la guanine : celle-ci peut être alors précipitée par l'ammoniaque.

Le guano renferme environ 6 p. 100 de guanine.

Propriétés. — La guanine pure constitue une masse d'un blanc jaunâtre, facile à pulvériser, formée par l'agglomération de petits grains amorphes. Elle est presque insoluble dans l'eau, tout à fait insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans les acides et surtout dans les alcalis. Elle supporte sans décomposition une tempétature de 200°.

Lorsqu'on la soumet à l'oxydation, elle donne des produits variables avec la nature des agents d'oxydation.

L'acide nitrique concentré fournit, après évaporation de l'acide, une masse jaune orangé renfermant de la xanthine et de la nitroxanthine. Cette masse devient rouge orangé en présence des alcalis à froid, et violet pourpre, si l'on soumet le mélange à l'action d'une température de 80 à 100°. Cette réaction colorée est commune à la *guanine*, à la *sarcine* et à la *xanthine* qui donnent, en présence de l'acide azotique, les mêmes produits de transformation.

Une solution azotique de guanine soumise à l'action de l'acide nitreux donne également naissance à un mélange de xanthine et de nitroxanthine (Strecker).

$$\underbrace{C^{10}\,H^{5}\,Az^{5}\,O^{2} + Az\,O^{3},HO}_{\text{Guanine.}} = \underbrace{C^{10}\,H^{4}\,Az^{4}\,O^{4}}_{\text{Xanthine.}} + H^{2}\,O^{2} + Az^{2}$$

Le permanganate de potasse transforme la guanine en urée, acide oxalique et oxyguanine. Ce dernier corps se produit en plus grande quantité quand on effectue l'oxydation au sein d'une liqueur alcaline (Kerner).

L'oxyguanine est une substance amorphe d'un blanc

rougeâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans les alcalis et dans les acides, mais incapable de donner avec ces derniers des sels cristallisés.

Si l'on additionne peu à peu de chlorate de potasse en poudre une solution de guanine dans l'acide chlorhydrique étendu de la moitié de son volume d'eau, il se forme un mélange d'acide parabanique, de guanidine, d'une petite quantité de xanthine en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique (Strecker). Ces réactions rattachent la guanine au groupe urique.

La guanine jouit de propriétés basiques assez nettes; elle forme avec les acides deux séries de sels bien définis et cristallisés, et son chlorhydrate est susceptible de donner des sels doubles avec plusieurs chlorures métalliques.

Ce chlorhydrate constitue de fines aiguilles jaune clair qui se déposent par le refroidissement de la solution lorsqu'on dissout la guanine dans l'acide chlorhydrique concentré. Ce sel perd tout son acide à 200°. On connaît un chlorhydrate acide contenant deux équivalents d'acide chlorhydrique pour un équivalent de guanine.

Il existe également des chlorures doubles de guanine et de cadmium, zinc, mercure, platine. Ce dernier forme de petits cristaux orangés, solubles dans l'eau bouillante.

La guanine donne également des combinaisons très instables avec les alcalis.

L'azotate d'argent ajouté à une solution d'azotate de guanine donne naissance à un précipité blanc floconneux, soluble dans l'acide azotique bouillant à 1,20 de densité, et cristallisant en fines aiguilles par le refroidissement.

M. Stefano Caprinica a donné, pour reconnaitre la guanine, les réactions suivantes dont la netteté nous paraît laisser beaucoup à désirer.

1° L'acide picrique produit dans la solution chaude de chlorhydrate de guanine un précipité qui se dépose tantôt rapidement, quelquefois lentement, presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude.

2° Le chromate de potasse donne un précipité orangé dans les solutions concentrées et chaudes.

3° Le ferricyanure de potassium, dans les mêmes conditions, forme un précipité qui se dépose pendant le refroidissement.

HYPOXANTHINE OU SARCINE.

La sarcine C^{10} H^4 Az^4 O^2 forme une poudre blanche, constituée par un amas d'aiguilles cristallines ; elle offre beaucoup d'analogies avec la xanthine : on peut la chauffer à 150° sans qu'elle subisse de décomposition.

Au delà de cette température, une partie de la sarcine se sublime, tandis que l'autre se décompose en donnant entre autres produits du cyanure d'ammonium.

Elle est assez facilement soluble dans l'au bouillante, qui la laisse déposer en flocons blanchâtres par le refroidissement, peu soluble dans l'eau froide, d'où elle se sépare par évaporation lente sous forme d'écailles micacées, et presque complètement insoluble dans l'alcool. Elle se dissout facilement dans les alcalis et les acides dilués, et peut donner avec ces deux classes de corps des composés définis.

Les acides les plus faibles se séparent aisément de ses solutions alcalines. Son pouvoir basique est plus faible que celui de la guanine et fort peu supérieur à celui de la xanthine. Ses sels cristallisent facilement. Son chlorhydrate constitue des cristaux affectant souvent la

forme de pierres à aiguiser comme les cristaux d'acide urique, ou bien des groupes d'étoiles formées par la réunion de ces cristaux fusiformes. Ce sel se dissout facilement dans l'eau bouillante et donne avec le chlorure de platine un chlorure double cristallisé en fines aiguilles, jaune orangé, très peu soluble dans l'eau froide.

L'acide azotique concentré et bouillant oxyde la sarcine et la transforme en xanthine. L'évaporation ménagée du mélange acide fournit une masse jaune orangé se comportant comme il a déjà été dit pour la guanine.

L'acide nitrique étendu donne un azotate cristallisé en gros prismes courts tronqués au sommet, ou (par évaporation rapide) en petites sphères formées d'aiguilles réunies autour d'un noyau central. L'acide phosphomolybdique donne dans la solution de ce sel un précipité jaune dense, soluble dans l'acide azotique bouillant et cristallisant par le refroidissement en cubes microscopiques. L'azotate d'argent donne également un précipité soluble dans l'acide azotique bouillant et cristallisant par le refroidissement en fines aiguilles.

Les propriétés chimiques de la sarcine et de la xanthine présentent d'ailleurs beaucoup d'analogies, et ce n'est guère que par la réaction suivante, permettant leur séparation, qu'il est possible de les distinguer.

En ajoutant de l'azotate d'argent à une solution *ammoniacale* de sarcine et de xanthine, on obtient un précipité floconneux blanc renfermant une combinaison de chacun de ces corps avec l'argent. L'acide azotique bouillant dissout ce mélange, et la combinaison argentique de sarcine qui est la moins soluble cristallise la première pendant le refroidissement, tandis que la combinaison argentique de la xanthine ne se dépose qu'au bout d'un certain temps, quelquefois seulement après plusieurs jours.

L'acétate de cuivre donne, surtout par l'ébullition, un précipité gris verdâtre dans les solutions de sarcine.

Si l'on chauffe doucement de la sarcine avec de l'eau de chlore et une trace d'acide azotique jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis qu'on évapore à sec au bain-marie, on obtient un résidu blanc qui, exposé dans une atmosphère d'ammoniaque, se colore en rouge.

Cette réaction serait caractéristique, d'après Weidel.

XANTHINE.

La xanthine $C^{10}H^4Az^4O^4$ a été découverte par Marcet, étudiée par Liebig et Wœhler et ensuite par Scherer, puis par Streker.

Ce corps n'est pas susceptible de former des cristaux définis. On peut l'obtenir en écailles cristallines blanches, d'aspect légèrement nacré, par évaporation lente de sa solution aqueuse : elle se sépare de cette solution bouillante en flocons d'un blanc jaunâtre qui, une fois secs, offrent l'aspect de la cire.

Précipitée par l'acide acétique d'une solution ammoniacale, elle fournit une poudre blanche, extrêmement terne, qui, après dessiccation, se présente au microscope sous forme de grains très facilement friables, affectant quelquefois la forme sphérique de la leucine impure.

Elle est extrêmement peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans les acides et les alcalis.

On peut la chauffer jusqu'à 150° sans qu'elle s'altère.

Au delà, elle se décompose sans fondre en donnant divers produits encore mal étudiés, parmi lesquels on a signalé le cyanure d'ammonium.

D'après MM. Scherer et Reineck, l'amalgame de sodium la transformerait en sarcine.

Les acides faibles, même l'acide carbonique, la précipitent de ses solutions dans les alcalis.

Les solutions de xanthine dans les divers acides forts sont susceptibles de fournir par évaporation ménagée des sels bien définis et cristallisés.

Le chlorhydrate peut former des octaèdres à base carrée, tronqués sur les angles latéraux, mais, le plus souvent, ces cristaux sont constitués par des masses arrondies ou des tables hexagonales. Ce chlorhydrate ne donne pas de sels doubles en présence des chlorures de platine et d'or. Il est difficilement soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'eau acidulée froide, décomposable par l'eau en excès.

L'azotate s'obtient en dissolvant la xanthine dans de l'acide azotique étendu à 1.1 de densité et évaporant lentement la solution. Il constitue des cristaux prismatiques assez mal définis, groupés en étoiles ou formant des mamelons grenus.

La dissolution de la xanthine dans l'acide azotique concentré (et mieux fumant) donne naissance à un corps jaune orangé qui est de la nitroxanthine, identique avec le composé jaune orangé qui prend naissance dans l'action de l'acide nitreux sur la guanine en solution azotique.

L'acide phosphomolybdique donne dans les solutions d'azotate de xanthine un précipité jaune abondant, soluble dans l'acide azotique étendu et bouillant.

Les azotates d'argent et de mercure donnent également des précipités solubles dans l'acide azotique à chaud.

Le sulfate de xanthine forme des paillettes cristallines décomposables par l'eau.

Les solutions ammoniacales de la xanthine précipitent

par l'azotate d'argent, l'acétate de plomb, l'azotate et l'acétate mercurique, l'acétate de cuivre et les chlorures de zinc et de cadmium en solutions ammoniacales.

Bouillie avec de la baryte caustique, la xanthine se convertit en un composé peu soluble formé d'équivalents égaux d'hydrate de baryte et de xanthine.

La combinaison argentique (obtenue avec la solution ammoniacale de xanthine et l'azotate d'argent) chauffée à 100° avec de l'éther méthyliodhydrique donne un composé cristallisé, la *diméthylxanthine* isomérique avec la théobromine (Strecker).

Les solutions aqueuses saturées à froid de xanthine précipitent par le chlorure mercurique et l'azotate d'argent.

Les acétates de plomb ne donnent pas de précipité. L'acétate de cuivre ne donne rien à froid : par l'ébullition du mélange, il se précipite des flocons d'un vert jaunâtre, combinaison de xanthine et d'oxyde de cuivre.

La xanthine donne, sous l'influence de l'acide azotique puis des alcalis, la même réaction colorée que la guanine et la sarcine; ces deux derniers corps se transforment en effet en xanthine par l'action de l'acide nitrique.

Si l'on verse sur une petite quantité de xanthine solide un peu de chlorure de chaux, puis une à deux gouttes de soude caustique, il se forme autour de la masse solide une zone colorée en vert dont la teinte passe ensuite au brun et disparaît au bout de peu de temps.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, Strecker a obtenu un isomère de la théobromine.

Fischer plus heureux est parvenu à transformer la xanthine en théobromine (*Chemische Gesellschaft*, 1882, p. 453). Or, comme la caféine elle-même dérive synthétiquement de cette dernière par addition de méthyle, on peut dire que

la caféine a été faite de synthèse en partant de la xanthine.

On transforme la xanthine en théobromine en traitant son sel de plomb par de l'éther méthyliodhydrique ; il se fait de l'iodure de plomb et de la théobromine $C^{14}H^8Az^4O^4$ identique au produit naturel. Cette théobromine artificielle a donné un dérivé argentique qu'on a transformé à son tour en caféine par l'éther méthyliodhydrique.

La théobromine a été regardée comme étant de la diméthylxanthine et la caféine de la triméthylxanthine; ces corps se rattachent à la guanine et à la sarcine. On aperçoit déjà la possibilité de faire de la caféine en partant du guano.

Il existe au point de vue physiologique la plus grande analogie entre la guanine, la sarcine et la xanthine. Aussi est-il presque toujours constant d'observer la présence simultanée de ces trois corps dans les organes et les liquides de secértion ou d'excrétion dans lesquels on les a signalés.

Les travaux exécutés à propos de ces composés par différents auteurs prouvent en effet que, sous l'influence des oxydants, la guanine et la sarcine se transforment en xanthine. Mais jusqu'à présent la transformation de la xanthine en urée et acide urique, quoique presque certaine, n'a pas encore pu être effectuée.

MM. Scherer et Reinack ont seulement réussi à transformer l'acide urique en un mélange de sarcine et de xanthine sous l'influence de l'amalgame de sodium.

Ces composés de même que la carnine, qui les accompagne dans la grande majorité des cas, doivent être considérés comme des produits de désassimilation incomplète et de transformation intermédiaire des albuminoïdes.

CARNINE $C^{14}H^{8}Az^{4}O^{6}$.

Ce corps est jusqu'à présent peu étudié. Il se présente sous forme de lamelles cristallines microscopiques, incolores, d'une odeur de viande grillée, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et l'éther. Il est neutre aux réactifs colorés; sa saveur, d'abord nulle, est ensuite âpre et amère.

La chaleur le décompose en donnant des produits volatils cyanogénés et un charbon azoté, très difficile à brûler.

La carnine est assez stable en présence des divers réactifs. L'eau de baryte bouillante ne l'altère pas. Les acides étendus donnent des sels cristallisables. L'acide azotique concentré la transforme à l'ébullition en azotate de sarcine, puis de xanthine : l'eau de brome donne du bromhydrate de sarcine et finalement de la xanthine. Elle diffère d'ailleurs de la sarcine par les éléments de l'acide acétique.

Son chlorhydrate forme de fines aiguilles brillantes, assez solubles dans l'eau. Il donne avec le chlorure de platine un chlorure double, formé de petits mamelons microscopiques jaune d'or.

Le sous-acétate de plomb précipite abondamment (précipité bleu, floconneux) les solutions de carnine.

L'azotate d'argent donne un précipité blanc, floconneux, inaltérable à la lumière, insoluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

En présence de l'eau de chlore, de l'acide azotique et de l'ammoniaque, la carnine donne la même réaction que la

sarcine par suite de la transformation en ce dernier corps.

On ne connaît encore aucune expérience qui établisse avec certitude la production de la carnine aux dépens des matières albuminoïdes. Toutefois, M. Schützenberger a signalé sa présence dans l'extrait de levûre digérée.

GUANIDINE.

La guanidine $C^2H^5Az^3$ a été obtenue par Strecker dans la réaction que nous avons rappelée plus haut, mais depuis on a fait sa synthèse par diverses méthodes et on a été amené à la considérer comme une triamine du carbone.

Hofmann a obtenu la guanidine en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther carbonique tétralcoolique.

$$C^2O^4(C^4H^5O)^4 + 3\,AzH^3 = C^2H^5Az^3 + 4C^4H^6O^2.$$

G. Bouchardat en faisant réagir le gaz chloroxycarbonique sur l'ammoniaque a obtenu la guanidine en même temps que l'acide cyanuriques l'acide mélanurique et l'urée.

Erlenmeyer l'a obtenue en chauffant en vase clos et en présence de l'alcool de la cyanamide et du sel ammoniac.

Enfin la guanidine peut être préparée en très grande abondance au moyen du sulfocyanate de guanidine.

Le sulfocyanate d'ammoniaque soumis à la distillation sèche subit une série de réactions successives qui aboutissent à la formation du sulfocyanate de guanidine : celui-ci est en quelque sorte l'unique résidu de la distillation quand on opère à 180°-185° et qu'on soutient cette température pendant au moins 24 heures.

Le sulfocyanate d'ammonium chauffé se transforme en

sulfocarbamide ou sulfo-urée. C'est la réaction du cyanate ammonique donnant l'urée

$$C^2\,Az\,S^2, Az\,H^4 = C^2\,S^2 \left\{ \begin{matrix} Az\,H^2 \\ Az\,H^2 \end{matrix} \right.$$

la sulfo-urée à son tour donne de la cyanamide et de l'hydrogène sulfuré.

$$\underbrace{C^2\,S^2 \left\{ \begin{matrix} Az\,H^2 \\ Az\,H^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Sulfo-urée.}} = H^2\,S^2 + \underbrace{C^2\,Az^2\,H^2}_{\text{Cyanamide.}}$$

Or la cyanamide et le sulfocyanate d'ammoniaque réagissent et donnent le sulfocyanate de guanidine.

$$C^2\,Az\,S^2, Az\,H^4 + C^2\,Az^2\,H^2 = \underbrace{C^2\,Az\,S^2\,H, C^2\,H^5\,Az^3}_{\begin{matrix}\text{Sulfocyanate} \\ \text{de guanidine.}\end{matrix}}$$

De ce sulfocyanate on peut extraire la guanidine par double décomposition ou par l'action de l'acide azotique concentré qui forme de l'azotate de guanidine et détruit ou chasse l'acide sulfocyanique (Jousselin).

La guanidine est une base solide, mais facilement déliquescente, très caustique et capable d'absorber directement l'acide carbonique de l'air.

Cette base forme divers sels bien cristallisés, particulièrement le carbonate qui cristallise en volumineux octaëdres appartenant au système quadratique.

On a publié dans ces derniers temps un très grand nombre de mémoires sur les dérivés substitués de la guanidine, particulièrement sur les dérivés phénylés.

CAFÉINE.

La caféine est un produit appartenant au groupe uri-

que ; elle est identique avec la théine qu'on avait prise un instant pour une nouvelle substance ; on peut l'extraire du thé, du café du thé du Paraguay, du guarana, etc. Elle a été découverte par Robiquet et Boutron (*Journal de pharm.*, t. XXIII, p. 108).

La caféine est identique à la méthylthéobromine préparée au moyen de l'éther méthyliodhydrique et de la théobromine extraite du cacao. Cette synthèse partielle est due à Strecker.

La caféine $C^{16}H^{10}Az^4O^4$ diffère donc de la théobromine par C^2H^2 en plus; de même la théobromine ne diffère de la xanthine $C^{10}H^4Az^4O^4$ que par une quantité de même ordre C^4H^4.

On a décrit de nombreuses méthodes de préparation de la caféine; parmi elles deux surtout nous paraissent recommandables par leur simplicité.

L'une consiste à faire un mélange intime de chaux et de poudres de thé ou de café et à l'épuiser par l'alcool, l'autre à épuiser par le chloroforme une poudre de thé maintenue humide afin de retenir le tannin.

Le café donne environ 0,5 % de caféine par ces méthodes.

Par l'action de la potasse la caféine se convertiten caféidine.

$$C^{16}H^{10}Az^4O^4 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^{14}H^{12}Az^4O^2.$$

Une partie de la matière subit une autre transformation et donne de la méthylamine.

Les relations de la caféine avec la série urique sont établies par la nature des produits d'oxydation.

Sous l'influence de l'acide azotique, la caféine se transforme en acide diméthylparabanique, et par l'action du chlore on a du chlorure de cyanogène et de la tétraméthyl-

alloxantine; chauffée avec de la chaux sodée, elle fournit du cyanure de sodium, ce qui distingue la caféine des véritables alcaloïdes et la rattache à la série cyanique.

On connaît un assez grand nombre de sels de caféine cristallisés, mais ils sont en général peu stables.

Dans ces derniers temps, M. Fischer a publié de nombreux mémoires sur la constitution de cette substance et en a finalement donné une formule schématique extrêmement compliquée.

DEUXIÈME PARTIE

Recherche, dosage et emploi pharmaceutique des principaux composés de la série cyanique.

ACTION TOXIQUE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Jusqu'à l'important mémoire de M. Armand Gautier sur les nitriles des acides gras, l'acide cyanhydrique était regardé comme un poison terrible, agissant avec une rapidité foudroyante. Qu'il nous soit permis de citer sur ce sujet les expériences de M. Gautier : « L'acide cyanhydrique est un violent tétanique, mais son action sur les centres nerveux n'a pas la rapidité que l'on pense. Cette considération doit donner plus d'assurance dans le maniement de ce corps. Un lapin, auquel j'avais placé deux gouttes d'acide cyanhydrique anhydre sur l'œil, est resté frappé de mort pour tous les assistants au bout de quelques secousses tétaniques; deux à trois minutes après, en lui insufflant de l'air chargé de chlore dans les poumons, produisant la respiration artificielle, et lui faisant avaler un peu d'eau chlorée, on l'a vu revenir à la vie.

« On peut s'habituer à respirer de l'air fortement chargé de vapeurs cyanhydriques, non sans en ressentir du malaise et de la lassitude, mais sans graves accidents.

« Je pourrais citer d'autres personnes que moi qui ont acquis pour ce corps une grande tolérance.

« L'inhalation de ces vapeurs produit l'irritation de la gorge et de la toux ; au bout de quelques instants, une lassitude musculaire, quelquefois douloureuse, surtout dans les avant-bras et dans les bras, en même temps qu'un sentiment de constriction pénible à la région temporale, de l'abattement et de la chaleur plutôt que du froid, avec accélération du pouls ; enfin, quelquefois la lourdeur de la rate et du cœur.

« On perd peu à peu la perception de l'odeur réelle de l'acide cyanhydrique, mais on reconnaît toujours ce corps à un sentiment d'amertume et de constriction de la gorge ; on n'a jamais eu avec lui de nausées comme avec les carbylamines.

« Si l'on a reçu sur la main un courant un peu continu d'acide cyanhydrique en vapeur, ou si l'on a manié ce corps à l'air quelque temps, on a comme un sentiment de paralysie ou plutôt d'inaptitude et de faiblesse des muscles extenseurs de cette main. Quand on reçoit sur la langue un courant d'acide cyanhydrique mêlé d'air, on perçoit une légère sensation de chaleur et d'amertume, en même temps qu'il se produit presque aussitôt, autour du point atteint, une sorte d'anesthésie ou de sentiment moins net de l'organe.

« Il n'y a presque aucun danger à recevoir l'acide cyanhydrique anhydre sur la peau saine.

« J'en ai reçu sur les mains, sur la face, sur les lèvres, sans en éprouver la moindre impression, à la condition de se laver à l'eau froide immédiatement.

« L'acide cyanhydrique anhydre, en pénétrant dans une coupure de la peau, produit l'effet d'un acide ordinaire ; on y ressent comme un bruissement, dû sans doute à sa ra-

pidité de volatilisation, mais, même dans ce cas, en lavant rapidement la plaie à l'eau ou mieux à l'eau de chlore, et respirant vivement celle-ci, on évite tout accident. On voit qu'on a beaucoup exagéré les dangers que fait courir ce corps, j'ai pu faire quelquefois les mêmes observations sur d'autres personnes, et l'on peut dire que les effets immédiats laissent toujours le temps d'agir utilement pour les combattre, et se dissipent au bout de quelques heures.

« Il n'en est pas de même des accidents chroniques.

« Ceux-ci sont de deux sortes : l'acide cyanhydrique agit sur le cœur et sur les muqueuses de la gorge.

« On acquiert par le maniement continu de l'acide cyanhydrique, d'abord une sensation de gêne précordiale, puis l'irritabilité du cœur, et la tendance aux palpitations. Il serait dangereux de ne pas s'arrêter de temps en temps. »

L'auteur de cette thèse a eu l'occasion d'étudier aussi sur lui-même l'action lente de la vapeur d'acide cyanhydrique. Ayant préparé trois ou quatre fois de l'acide cyanhydrique pur, et ayant manipulé d'une façon continue, pendant plusieurs semaines, des cyanures alcalins, nous avons éprouvé une lassitude générale très accentuée, des céphalalgies intenses et enfin des palpitations. Une semaine de repos a suffi pour dissiper tous ces accidents.

EMPLOI MÉDICAL DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

L'acide cyanhydrique et les cyanures sont assez souvent employés en médecine. Les formes pharmaceutiques sous lesquelles on administre l'acide cyanhydrique sont très nombreuses. La forme type est l'acide cyanhydrique dit médicinal. Cet acide est préparé de façon à contenir une partie d'acide anhydre pour neuf parties d'eau. Le sirop

cyanhydrique du codex renferme pour 199 grammes de sirop du sucre 1 gramme de cet acide médicinal. Une cuillerée à bouche de 20 grammes contient donc 1 décigramme d'acide médicinal ou 1 centigramme d'acide anhydre. Le sirop cyanhydrique de l'ancien codex renfermait une quantité d'acide cyanhydrique beaucoup plus considérable; 10 grammes renfermaient 1 gramme d'acide médicinal, proportion évidemment trop forte.

L'acide médicinal s'administre aussi en potion ; on commence alors, en général, par une dose de 3 ou 4 gouttes. Cet acide est d'une conservation difficile, lorsque l'on n'a pas employé les précautions indiquées par M. Gautier, et sur lesquelles nous avons insisté précédemment. S'il est ancien, on doit s'assurer de son titrage exact, en suivant un des procédés décrits dans cette thèse.

On emploie souvent, au lieu de l'acide cyanhydrique médicinal, l'eau distillée d'amandes amères, et surtout l'eau distillée de laurier-cerise. Cette dernière préparation, plus facile à obtenir que l'acide cyanhydrique, a l'inconvénient d'être d'un dosage beaucoup moins exact. Il est bon, pour faciliter sa conservation, d'ajouter une goutte d'acide sulfurique par 50 grammes environ.

La dose usuelle est de 4 grammes.

Les huiles essentielles de laurier-cerise, d'amandes amères, sont d'un emploi moins fréquent.

Leur activité est beaucoup plus grande; elle varie, du reste, beaucoup suivant les échantillons; on a trouvé dans l'huile essentielle d'amandes amères de 8,5 (Schrœder) à 14,33 p. 100 (Goppert) d'acide cyanhydrique.

Les feuilles de laurier-cerise, les amandes amères, sont parfois données à l'état frais. Plus rarement on les donne sous forme de poudre, d'extraits ; ces deux préparations

sont, du reste, fort défectueuses et ne présentent aucune constance.

Les amandes amères servent aussi à faire des cataplasmes, des pâtes; elles entrent dans la composition des loochs et du sirop d'orgeat. Nous avons insisté déjà sur le dédoublement de l'amygdaline.

Parmi les cyanures, le plus employé est le cyanure de potassium. On le donne à l'intérieur à la dose de 0 gr. 05. A l'extérieur, on l'a souvent employé en solution alcoolique, pour imbiber des compresses que l'on applique directement sur la peau. Dans certains cas, on l'a mis aussi en contact à l'état pulvérulent, avec le derme dénudé; son emploi est alors dangereux, car il produit de véritables eschares.

Le cyanure de zinc, le cyanure de mercure, le bleu de Prusse, sont d'un usage beaucoup plus rare. On les a aujourd'hui presque entièrement abandonnés.

L'acide cyanhydrique a été essayé dans beaucoup de maladies. On l'a préconisé contre les maladies incurables, mais le résultat n'a pas répondu aux espérances que faisait naître l'énergie de son action physiologique. Dans la rage, l'épilepsie, le tétanos, le cancer, la phthisie, il a absolument échoué. Il n'en a pas moins une utilitéréelle comme sédateur du système nerveux dans un certain nombre d'affections.

Chez les aliénés, particulièrement chez ceux qui sont atteints de manie aiguë, il domine la surexcitation et facilite le sommeil. Il calme la toux, d'origine nerveuse, comme celle de la coqueluche et celle de l'hystérie. Il combat utilement les vomissements nerveux. On l'a conseillé surtout contre les névralgies. L'application decompresses imbibées de cyanure de potassium en solution alcoolique, paraît avoir donné de bons résultats. Trousseau

rapporte avoir guéri une sciatique en se servant de cyanure en poudre.

L'acide cyanhydrique, employé localement, exerce également une action calmante sur les douleurs qui accompagnent certaines maladies de la vue, entre autres le glaucome et l'iritis. Il apaise les démangeaisons qui rendent si pénibles beaucoup d'affections cutanées ; c'est un des meilleurs remèdes contre le prurit vulvaire. Il aurait même pu faire disparaître, suivant certains auteurs, les douleurs occasionnées par un cancer.

Quant aux autres emplois de l'acide cyanhydrique, comme anthelminthique, etc ..; à l'emploi du bleu de Prusse comme fébrifuge, nous ne croyons pas devoir nous y arrêter.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Les empoisonnements par l'acide cyanhydrique et ses dérivés sont assez fréquents. Sur 541 cas d'empoisonnements observés en Angleterre, en 1837 et en 1838, 31, c'est-à-dire plus du dix-septième avaient été causés par l'acide cyanhydrique et les cyanures. La plupart du temps ces empoisonnements sont accidentels. Les laboratoires de chimie, les ateliers de photographie, ont fourni un certain nombre de victimes. Enfin, dans quelques cas rares, on a vu succomber des enfants qui avaient mangé en trop grande quantité des amandes de pêches ou d'abricots. Les suicides effectués au moyen de cet agent toxique sont plus communs que les empoisonnements criminels. L'acide cyanhydrique et les cyanures n'ont été employés que 4 fois sur 793 empoisonnements criminels observés en France pendant une période de vingt années, de 1851 à 1871. En présence d'un

chiffre aussi faible, on peut se demander si, dans un certain nombre de cas, l'empoisonnement n'a pas été méconnu. Le fait est d'autant plus plausible, que l'on sait combien les symptômes de l'intoxication par l'acide cyanhydrique se rapprochent des symptômes de l'hémorrhagie cérébrale et de l'hémorrhagie méningée.

La recherche chimique présente, d'ailleurs, des difficultés particulières. L'acide cyanhydrique est très volatil, une faible quantité suffit pour donner la mort, et si la recherche ne s'effectue pas dans les premiers jours qui suivent le décès du sujet, le poison aura eu le temps de se volatiliser et de se décomposer, si bien que l'expertise n'en décèlera plus la moindre trace. Les cyanures, tout en laissant un délai un peu plus long, ne tardent pas, eux aussi, à se détruire, de telle sorte que, dans la recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique, on devra toujours opérer le plus rapidement possible.

Les organes sur lesquels portera l'opération varieront suivant ce que l'on saura des circonstances qui ont précédé la mort. Le poison a pu être absorbé par deux voies différentes: par la voie digestive et plus rarement par la voie pulmonaire. Dans le premier cas, on prendra, de préférence, l'œsophage, l'estomac et les premières portions de l'intestin, car la mort ayant eu lieu, en général, très rapidement, c'est dans ces organes que doit rester la majeure partie du poison. Dans le second cas, on prendra les poumons et le cœur; on s'attachera aussi à avoir une quantité notable de sang.

Il va sans dire qu'il faudra opérer sur les deux sortes d'organes, quand les commémoratifs n'apprendront pas d'une façon absolument certaine par quelle voie le poison a pénétré.

Les organes enlevés seront ensuite enfermés, jusqu'au

moment de l'analyse chimique, dans des flacons soigneusement bouchés. Pour éviter plus sûrement l'évaporation, Tardieu recommande de verser dans les flacons une forte proportion d'alcool à 90°, et d'ajouter ensuite de l'acide phosphorique sirupeux, jusqu'à réaction acide.

Il est bon de suspendre, dans les flacons, quelques morceaux de papier de Schönbein. Ce papier, préparé par immersion de papier non collé, d'abord dans une solution au millième de sulfate cuivrique, et ensuite dans de la teinture de gaïac récente, bleuit en présence de quantités très faibles d'acide cyanhydrique. (*Bulletin de l'Académie de médecine*, t. XXXIII, p. 715.)

Ce changement de coloration ne dispense pas de recherches ultérieures, car l'ammoniaque, les vapeurs acides, peuvent le produire. Mais il fournit un renseignement plus précieux que tous les autres moyens que l'on a indiqués pour soupçonner la présence de l'acide cyanhydrique.

L'odeur d'amandes amères peut manquer, les lésions anatomiques que l'on a signalées, ecchymoses sous-pleurales, flaccidité du cœur (Lecorché et Meuriot. *Archives gén. de méd.*, mai 1868.), congestion des vaisseaux encéphaliques, des centres nerveux, rigidité prolongée (Casper. *Traité pratique de médecine légale*, Paris, 1868, t. II.), ne sont pas de nature caractéristique, et nous croyons que la réaction de Schönbein constitue un renseignement plus certain, et qui ne doit pas être négligé.

Avant de faire l'analyse chimique, on doit prendre une dernière précaution. Il faut s'assurer que les matières à examiner ne contiennent pas de ferrocyanure de potassium. On s'en rendra compte au moyen du perchlorure de fer qui donne, avec le ferrocyanure, du bleu de Prusse.

Cette réaction ne se produisant pas en solution alcaline, on aura soin, si besoin est, d'acidifier la liqueur à essayer.

Cette précaution est indispensable. Le ferrocyanure n'est pas vénéneux ; d'un emploi fréquent dans l'industrie, il peut pénétrer accidentellement dans l'organisme; quelquefois aussi on l'a donné comme médicament. — Comme dans la suite de l'expertise il se décomposerait en donnant de l'acide cyanhydrique, on comprend que si l'on ne s'était pas assuré d'avance de la présence de ce sel on croirait à un empoisonnement qui n'a jamais existé.

Dans l'immense majorité des cas on ne trouve pas de ferrocyanure de potassium. On place alors les matières simplement additionnées d'eau dans un grand ballon qu'on chauffe au bain-marie. On peut condenser les vapeurs qui se dégagent dans un ballon entouré de glace, mais il vaut mieux les recevoir dans une solution d'azotate d'argent au huitième. L'acide cyanhydrique donne dans cette solution un précipité de cyanure d'argent.

L'opération ainsi conduite ne donne de résultat que si les viscères renferment de l'acide cyanhydrique ou du cyanure d'ammonium décomposable par la chaleur. Avec le cyanure de potassium on n'obtiendrait rien. On doit donc recommencer l'opération en ajoutant à la masse une certaine quantité d'acide. On fera cette seconde opération quand bien même on aurait obtenu un précipité dans la première. Il peut arriver, en effet, que la personne empoisonnée ait absorbé simultanément de l'acide cyanhydrique et un cyanure.

Il arrive plus fréquemment qu'un cyanure partiellement décomposé dans l'estomac donne par simple distillation une faible quantité d'acide cyanhydrique, mais ne fournit tout l'acide cyanhydrique qu'il renferme que dans la seconde opération.

A part l'addition d'acide, cette seconde opération sera du reste conduite absolument comme la première. On ne doit s'arrêter qu'au moment où il ne se forme plus de précipité. On s'assure que la décomposition est complète en changeant la solution argentique.

L'acide cyanhydrique se trouve le plus souvent dans les dernières parties de la distillation, comme s'il s'était transformé en cyanure double, exigeant, pour être décomposé, une action plus énergique. Sokoloff prescrit l'imprégnation des matières avec une eau fortement acidulée par l'acide sulfurique et la distillation au bain-marie pendant 2 à 3 jours, ou au bain de sable pendant 24 heures. Dans ce dernier cas on doit remplacer l'eau qui a distillé. Le liquide condensé est saturé par la potasse, le soufre est éliminé par l'acétate de plomb, et l'acide prussique est isolé par l'azotate d'argent.

Sorokin estime que la distillation ne suffit pas toujours pour provoquer l'élimination de l'acide cyanhydrique et que des résultats négatifs ne permettent pas d'affirmer l'absence de cet agent; il préfère expulser l'acide cyanhydrique par un courant d'acide carbonique qui le déplace et l'entraîne suivant les observations de MM. Naudin et de Montholon. Le gaz est dirigé dans une solution d'azotate d'argent.

Si l'on a trouvé dans les viscères à examiner du ferrocyanure de potassium, l'expertise est plus difficile. La présence de ce sel ne prouve pas qu'il n'y ait pas eu empoisonnement. Comme on doit en médecine légale prévoir toutes les éventualités, rien n'empêche de supposer que la victime en outre du ferrocyanure inoffensif ait absorbé de l'acide cyanhydrique ou un cyanure vénéneux. Cette supposition est moins invraisemblable qu'elle ne le paraît au premier abord. Dans plusieurs des empoisonnements observés, les

criminels avaient préparé eux-mêmes l'acide cyanhydrique. Le produit qu'ils ont obtenu impur, mal distillé, pouvait parfaitement contenir une certaine quantité du ferrocyanure employé dans sa préparation.

Il faut donc, malgré la présence du ferrocyanure, rechercher l'acide cyanhydrique, tout en ayant soin que le ferrocyanure existant ne soit pas décomposé.

Tardieu dans son Traité des empoisonnements recommande le procédé suivant : on transforme tout le ferrocyanure en bleu de Prusse, on alcalinise la liqueur au moyen de carbonate de soude; après l'avoir rendue de nouveau acide par l'acide tartrique, on distille. Dans ces conditions les cyanures sont décomposés sans que le bleu de Prusse subisse aucune modification.

On peut aussi séparer facilement l'acide cyanhydrique du ferrocyanure de potassium en faisant passer un courant d'air au travers des matières suspectes ; l'opération se fait à froid. L'acide cyanhydrique entraîné se condense dans un tube de Liebig rempli de soude ou dans de l'azotate d'argent.

Telle est la première partie de l'expertise. Il reste à s'assurer que le précipité obtenu est bien du cyanure d'argent.

Les réactions qui permettent de le démontrer sont nombreuses. Le cyanure d'argent se dissout dans l'acide azotique bouillant, ce qui permet de le distinguer du chlorure ; il se dissout dans l'ammoniaque ; chauffé, il se décompose en argent métallique et en cyanogène qui brûle avec une flamme pourpre. Mais on préfère les trois réactions suivantes qui laissent une pièce à conviction dans la main de l'expert.

En chauffant le cyanure d'argent avec du fer et de l'acide chlorhydrique, ajoutant de la potasse caustique, il se forme

du ferrocyanure de potassium. En traitant par le perchlorure de fer, on a du bleu de Prusse caractéristique.

Il peut cependant arriver que la couleur bleue soit masquée par une certaine quantité de protoxyde ou de sesquioxyde de fer en solution dans la liqueur. On se débarrasse facilement du protoxyde au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Si la liqueur contient du sesquioxyde le mieux est de la filtrer sur du papier Berzélius. En lavant le dépôt avec quelques gouttes d'eau acidulée, la couleur bleue apparaît nettement sur le papier.

Dans la seconde réaction on transforme le cyanure d'argent en sulfocyanate de sodium en le chauffant avec du soufre et en le faisant ensuite bouillir avec une solution de chlorure de sodium. Le sulfocyanate ainsi formé se colore en rouge vif par le perchlorure de fer.

La troisième réaction est due à MM. Henry fils et Humbert. Le cyanure d'argent est placé dans un tube avec quelques paillettes d'iode. On recouvre d'une couche de carbonate de soude et l'on chauffe. Il se dégage des vapeurs d'iode que le carbonate de soude arrête et des vapeurs d'iodure de cyanogène qui se condensent en cristaux sur les parois froides du tube. Cette réaction très sensible se produit avec un milligramme de cyanure d'argent.

On a eu soin de peser le cyanure d'argent avant de faire ces essais, pour se rendre compte de la quantité d'acide cyanhydrique trouvé. Le renseignement ainsi obtenu ne peut naturellement être qu'approximatif. Il est évident que, même en éliminant les pertes subies dans les différentes manipulations, on ne pourra obtenir de cette façon le poids total du poison, puisqu'une partie a été décomposée avant l'expertise et qu'une autre est restée dans la portion des organes qui n'a pas été examinée. Du reste, dans les cas d'empoisonnement, la détermination de l'acide cyanhy-

drique est plus importante que son dosage, puisque Taylor a démontré que ce composé ne se rencontre jamais dans les liquides de l'organisme.

Mais il est d'autres expertises où une plus grande précision est nécessaire. On peut, par exemple, avoir à déterminer la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans un liquide quelconque. Tardieu eut à faire une recherche du même genre sur des kirsch que l'on avait falsifiés par addition d'acide cyanhydrique. Enfin en dehors des expertises médico-légales on est chaque jour tenu, en pharmacie, de vérifier le titre d'une solution d'acide cyanhydrique, cette solution s'altérant avec une grande rapidité. Nous devons donc étudier les principaux procédés de dosage. En dehors du procédé par transformation de l'acide cyanhydrique en cyanure d'argent, les méthodes employées sontau nombre de quatre. Ce sont celles de Duflos, de Fordos et Gélis, de Liebig, enfin de Buignet.

Méthode de Duflos. — Dans ce procédé (Kastn. *Archiv.*, t. XIV, p. 88), on verse dans la liqueur à doser de l'oxyde rouge de mercure jusqu'à ce que l'odeur d'amandes amères ait entièrement disparu. On recueille l'oxyde qui ne s'est pas dissout et on le pèse; on obtient par différence le poids de l'oxyde qui est entré en solution en formant du cyanure mercurique. De la formule de ce cyanure il résulte que quatre parties d'oxyde correspondent à une partie d'acide anhydre. On déduit donc facilement le poids de l'acide anhydre.

Ce procédé n'est pas applicable quand la liqueur contient des acides, et c'est malheureusement le cas pour l'eaudistillée de laurier-cerises et d'amandes amères. — De plus, il fournit un chiffre ordinairement exagéré, une certaine

quantité d'oxyde rouge se dissolvant dans le cyanure mercurique.

Méthode de Fordos et Gélis. — Le procédé de MM. Fordos et Gélis (*Journal de pharmacie*, XXIII, p. 18) est surtout applicable aux cyanures. Ces deux auteurs ont reconnu qu'en versant la teinture d'iode dans une solution de cyanure de potassium, par exemple, il se formait de l'iodure de potassium et de l'iodure de cyanogène. La teinture se décolore tant que la transformation n'est pas complète. On verse donc de l'iode aussi longtemps que la décoloration continue; il est facile de déduire la quantité d'acide cyanhydrique de la quantité d'iode employée. Ce procédé appliqué à l'acide cyanhydrique libre donne des résultats peu précis, car, au lieu de l'iodure de potassium, il se forme de l'acide iodhydrique très instable. Pour doser l'acide cyanhydrique par ce moyen, il faut donc commencer par le transformer en cyanure alcalin.

Méthode de Liebig. — Cette analyse (*Ann. der chem. und pharmac.*, LXXVII, p. 102) est basée sur la solubilité du cyanure double d'argent et de potassium. Lorsque dans une solution aqueuse d'acide cyanhydrique on ajoute un peu de potasse et une faible quantité de chlorure de sodium, on peut verser goutte à goutte une solution d'azotate d'argent dans ce liquide sans produire tout d'abord aucun trouble. L'argent ne se précipite à l'état de chlorure qu'après que tout l'acide cyanhydrique a formé avec l'argent et le potassium un cyanure double. Aussitôt que cette combinaison est produite, on voit apparaître un précipité de chlorure d'argent. On doit naturellement opérer sur des solutions d'une limpidité parfaite. Du volume de la solution d'azotate d'argent employée, il est facile de déduire le poids d'acide cyanhydrique.

Méthode de Buignet. — Le procédé de Buignet est beaucoup plus rapide et plus exact que les précédents (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1859, t. XXXV, p. 168). Dans la solution à essayer additionnée d'une quantité notable d'ammoniaque, on verse une solution de sulfate de cuivre. Il se forme, par une réaction analogue à la précédente, un cyanure double d'ammonium et de cuivre. Quand tout l'acide cyanhydrique est combiné, l'ammoniaque fournit avec le sulfate de cuivre sa réaction habituelle, et l'on a une coloration bleu-céleste. En donnant à la solution de sulfate de cuivre un titre convenable (23,09 par litre), il est facile de faire correspondre chaque centimètre cube à 0 gr. 01 d'acide cyanhydrique. Quand on emploie ce procédé pour doser l'huile essentielle d'amandes amères, on observe un trouble dû à la formation d'hydrobenzamide par réaction de l'ammoniaque sur l'essence; mais ce trouble n'empêche pas de voir à quel moment la coloration bleue apparaît.

DOSAGE DE L'URÉE.

Méthode de Millon. — Millon décomposait l'urée en acide carbonique et en azote au moyen du réactif qui porte son nom, c'est-à-dire d'azotite de mercure en solution dans l'acide azotique. (*Comptes rendus de l'Académie*, t. XXVI, p. 119.)

$$C^2H^4AzO^2 + 6O = C^2O^4 + Az^2 + 2H^2O^2.$$

Méthode de M. Bouchard. — M. Bouchard emploie encore aujourd'hui ce procédé qu'il a rendu par un dispositif très simple extrêmement commode. Il prépare le réac-

tif de Millon de façon à ce qu'il ait une densité supérieure à celle du chloroforme. Il en met une certaine quantité au fond d'un long tube, ajoute une couche de chloroforme, puis verse l'urine, que le chloroforme sépare du réactif. Il suffit d'agiter le tube pour que la réaction ait lieu. Dans ce procédé, on mesure à la fois l'acide carbonique et l'azote.

Emploi de l'hypochlorite et de l'hypobromite de soude.—La décomposition de l'urée en acide carbonique et azote peut être effectuée par d'autres réactifs. Fourcroy et Vauquelin (*Annales de chimie*, t. XXXI, p. 48, t. XXXII, p. 80), au commencement du siècle, avaient déjà montré que le chlore opérait cette décomposition. Mais ce ne fut qu'en 1854 que Edwards Davy (*Philosophical magazine*, 4e série, t VII, p. 385) eut l'idée d'appliquer cette propriété au dosage de l'urée, en se servant d'hypochlorite de soude. Quelques années plus tard, en 1858, Lecomte, dans une thèse de l'école de pharmacie, montrait que ce procédé n'était pas aussi exact qu'on l'aurait cru d'abord. Même en chauffant fortement, on n'obtenait par décigramme d'urée que 34 centimètres cubes, au lieu de 37,3 indiqué par la théorie. C'est alors que Knop (*Knop et Wolf Spinneff Znutralblatt*, 1860) eut l'idée de substituer l'hypobromite de soude à l'hypochlorite. Ce dernier réactif est depuis le seul en usage.

On a inventé pour doser l'urée par l'hypobromite de nombreux appareils dont le principe est toujours le même. On met, à un moment donné, l'urine en contact avec une solution d'hypobromite de soude contenant un excès d'alcali. L'urée se décompose en acide carbonique et en azote. L'acide carbonique est absorbé par la soude, l'azote se dégage, et de son volume on déduit le poids de l'urée.

Théoriquement, à 370 centimètres cubes d'azote correspond un gramme d'urée. Pratiquement, il y a toujours des pertes de gaz dues à la solubilité de l'azote dans l'hypobromite de soude, à la décomposition incomplète de l'urée. Il existe aussi des causes de perturbations en sens inverse. L'acide urique, la créatine, la créatinine, la caféine, la guanine sont décomposés par l'hypobromite, et augmentent plus ou moins suivant leur abondance la quantité d'azote. La quinine, la strychnine, la morphine résistent au contraire à la décomposition. Le carbonate d'ammoniaque est également décomposé; mais, comme il s'est formé aux dépens de l'urée, on comprend que l'azote qu'il fournit peut et doit être considéré comme provenant de cette dernière. Grâce à cette décomposition, on peut faire approximativement l'analyse des urines putréfiées où l'urée a été partiellement ou même totalement transformée en carbonate d'ammoniaque.

Telle est la méthode générale; mais les quantités d'hypobromite employées, la façon de préparer la solution, varient beaucoup suivant les différents chimistes. Les appareils pour effectuer la décomposition sont également très nombreux. On comprend que nous n'insistions pas sur leur description, d'autant plus qu'ils ne diffèrent que par des détails peu importants. Il est possible d'une façon générale de les diviser en deux grandes classes : appareils où l'on reçoit l'azote sur la cuve à mercure, et appareils où l'on reçoit l'azote sur la cuve à eau. Les premiers sont plus précis ; le type est l'uréomètre de Méhu. Mais les seconds sont plus commodes, et cet avantage les fait ordinairement préférer; le plus connu est l'uréomètre de Régnard.

Quel que soit l'uréomètre employé, il est certaines précautions qu'il ne faut pas négliger. Si l'urine contient de l'albumine, du sang, du pus, on doit d'abord l'en débar-

rasser en employant les procédés que nous indiquons à l'étude de l'acide urique. Sinon il se forme une mousse très persistante, et le gaz ne se dégage que lentement. Pendant la réaction, il est nécessaire d'agiter pour favoriser le mélange de l'urine et de l'hypobromite. On peut se dispenser de chauffer, mais il ne faut pas, comme on le fait parfois dans des services d'hôpitaux, refroidir, en le trempant dans l'eau, le vase où se passe la réaction.

Observation de M. Méhu. — Enfin, il est bon, pour obtenir une décomposition plus complète, d'ajouter, comme le recommande M. Méhu, une certaine quantité de glucose à l'urine à analyser (*Comptes rendus de l'Académie*, 21 juillet, 1er septembre 1879). C'est en remarquant que les urines des diabétiques dégagent beaucoup mieux leur azote que M. Méhu a été conduit à cette addition. La façon dont le glucose agit n'est pas encore bien connue.

Les procédés que nous venons de signaler jusqu'ici sont très commodes, parce qu'ils n'exigent que la mesure d'un volume gazeux; aussi sont-ils surtout employés en clinique. Mais on peut aussi recourir aux procédés par pesées et par liqueurs titrées.

Méthode de Bunzen. — Le meilleur procédé par pesée est celui de Bunzen (*Ann. der chem. und pharm.*, LXV, p. 315). Après avoir précipité les phosphates et les sulfates de l'urine par le chlorure de baryum, il chauffe l'urine en vase clos avec une nouvelle quantité de ce sel. Il se forme ainsi du carbonate de baryte que l'on recueille et que l'on pèse. Ce procédé est très précis si l'urine ne contient pas de sucre et d'albumine, qui augmenteraient la quantité de carbonate formé. Mais il exige des manipulations assez délicates.

Méthode de Heintz. — Heintz (*Annalen von Poggendorf*, t. LXVI, p. 114, LXVIII, 393) commence par transformer l'urée en acide carbonique et sulfate d'ammoniaque; pour cela, il la chauffe avec de l'acide sulfurique; il dose ensuite le sulfate d'ammoniaque au moyen d'une solution de bichlorure de platine.

Méthode de Lecanu. — Lecanu (*Journal de pharm.*, XVII, 651) précipitait l'urée sous forme de nitrate, qu'il pesait, mais cette méthode comportait plusieurs causes d'erreurs : solubilité du nitrate d'urée dans l'acide azotique et combinaison du chlorure de sodium et de l'urée.

Méthode de G. Bouchardat. — Cette méthode est fondée sur ce fait observé par M. G. Bouchardat, que, sous l'influence de l'hydrogène naissant, agissant sur l'azotate d'urée en liqueur acide, ce dernier sel se décompose en azote, eau et acide carbonique.

On introduit dans un petit ballon 20 centimètres cubes d'urine et quelques grenailles de zinc; on adapte au col du ballon un bouchon portant un entonnoir et un tube à dégagement à l'extrémité duquel vient se placer un tube à sulfate de fer sec, imprégné d'acide sulfurique, et un système de tubes propres à absorber l'acide carbonique. On verse alors dans le ballon une petite quantié d'acide azotique, puis une certaine quantité d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et contenant 1/20 d'acide nitrique. Vers la fin, on chauffe légèrement, pour terminer la réaction, et on aspire de l'air à travers tout l'appareil. L'augmentation des tubes à potasse, multipliée par 1,3636, donne le poids de l'urée.

Parmi les procédés par liqueurs titrées nous citerons celui de Liébig.

Méthode de Liébig. — Liébig (*Ann. der chem. und pharm.*, LXVIII, p. 370) précipite l'urée au moyen d'une solution d'azotate de bioxyde de mercure. On doit commencer par se débarrasser des chlorures. Le moyen par lequel il reconnaît que la précipitation est complète est empirique ; il s'arrête quand le carbonate de soude donne avec la liqueur un précipité jaune.

En terminant, nous devons aussi signaler une méthode fort originale due à Musculus. Ce chimiste transforme l'urée en carbonate d'ammoniaque : pour cela il suffit de provoquer la fermentation ammoniacale en ajoutant à l'urine quelques fragments de papier à filtrer trempés dans une urine purulente. On déduit la quantité d'urée du degré d'alcalinité que prend la solution.

Variation de l'urée. — La quantité d'urée contenue dans l'urine est en moyenne de 15 à 25 grammes par litre. La quantité d'azote que fournit par sa décomposition l'urée excrétée en une journée est, à l'état de santé, sensiblement proportionnelle à la quantité d'azote qui était contenue dans les aliments ingérés. L'urée est donc plus ou moins abondante suivant la nature de la nourriture. Dans le jeûne absolu, on ne trouve plus par jour que 2 à 3 grammes d'urée. Chez les malades atteints de fièvre intense, l'urée augmente considérablement ; cette augmentation suit une marche à peu près parallèle à la température pendant la maladie ; mais à la convalescence, alors que la température est revenue à son degré normal, l'urée continue à se produire en grande quantité. Dans les maladies qui s'opposent à l'excrétion normale de l'urine, l'urée ne se trouve plus dans l'urine qu'en petite quantité, mais elle s'accumule dans le sang. De là les accidents d'urémie qui s'observent si sou-

vent chez les malades atteints d'affections organiques du rein. L'urée diminue aussi dans l'urine quand elle trouve une voie d'élimination autre que le rein, l'intestin par exemple, dans certaines maladies.

RECHERCHE DE L'ACIDE URIQUE.

On peut reconnaître l'acide urique soit au moyen du microscope, soit par l'analyse chimique. La recherche au moyen du microscope est assez délicate.

La forme fondamentale des cristaux est le prisme droit, facile à reconnaître; mais souvent ces prismes se groupant entre eux donnent des formes dérivées, arrondies, ellipsoïdes, cylindriques, qu'il est presque impossible de rapporter au type primitif. C'est surtout dans les urines très chargées d'urobiline, de pigment biliaire, que cette difficulté se rencontre. Les cristaux se présentent alors sous les aspects les plus bizarres, lames d'épées, gerbes, rosaces, etc. Parmi ces aspects anormaux il en est deux qui sont au point de vue clinique intéressants à connaître. Lorsque les cristaux sont en longues tiges fines déliées, on peut soupçonner l'existence de la diathèse goutteuse; lorsqu'ils ont la forme de clous, de stalactites, d'épines, il est fort à craindre que la personne dont on examine le sédiment urinaire soit affectée de gravelle urique.

La couleur des cristaux peut varier comme leur forme; ils sont en général plus ou moins colorés en brun par la matière colorante de l'urine et ne perdent cette teinte brune que très difficilement. Mais parfois, surtout en été et dans les urines de densité faible, ils peuvent être parfaitement incolores ou transparents.

Dans les cas où, par suite de la forme anormale des cris-

taux, on serait embarrassé pour reconnaître l'acide urique, Neubauer (Neubauer et Vogel. *De l'urine et des sédiments urinaires*, trad. de L -A. Gautier, Paris, 1877) recommande le procédé suivant. On dissout, au moyen d'une goutte de potasse, la petite quantité de matière placée sur l'objectif. On précipite de nouveau par une très faible quantité d'acide chlorhydrique. Les cristaux se montrent alors sous la forme typique de tables ou de fuseaux.

Ce procédé est très ingénieux, mais la réaction caractéristique de l'acide urique est si simple que nous croyons que l'on devra y recourir toutes les fois que la forme cristalline ne sera pas absolument nette.

Cette réaction a été indiquée pour la première fois par Scheèle (Scheèle. *Mém. de chymie*, t. I, p. 201, Dijon, 1785). Pour l'obtenir, on chauffe dans un verre de montre une petite quantité de la substance à examiner avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau. A mesure que l'acide s'évapore, on voit le mélange prendre une coloration jaune clair, puis rouge-minium, qui est déjà une indication pour un œil exercé. Si alors on soumet le résidu à l'action des vapeurs ammoniacales, il se produit une coloration pourpre caractéristique. Cette coloration est due à la murexide qui se forme par suite de l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane formée elle-même par l'ébullition de l'acide urique avec l'acide azotique.

Pendant longtemps on a cru cette réaction particulière à l'acide urique. On sait aujourd'hui que la cholestérine et la caféine peuvent dans les mêmes conditions donner une réaction à peu près analogue. Un moyen très simple permettra d'éviter toute erreur. En traitant le résidu de l'évaporation non plus par les vapeurs d'ammoniaque, mais par la potasse ou la soude, on a avec l'acide urique une coloration bleue. Il ne se produirait au contraire aucun change-

ment de coloration, si la matière traitée par l'acide azotique était formée de cholestérine ou de caféine. La cystine portée à l'ébullition avec l'acide azotique prend aussi une couleur rouge brun, mais cette couleur n'est pas modifiée par l'action des vapeurs ammoniacales; il n'y a donc aucune erreur à craindre de ce côté.

Dans ces dernières années, M. Hardy (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LVIII, p. 911) a montré que l'on pouvait au lieu d'acide azotique employer, pour produire l'alloxane, le chlore, le brome ou l'iode, mais cette substitution n'aurait aucun avantage pratique. Avec le procédé ordinaire, on arrivera toujours à de bons résultats. On ne peut se trouver embarrassé que lorsque l'acide urique est très impur, contient beaucoup de pus et de matières organiques. Mais, même dans ce cas, il suffit de laver, avec un peu d'eau acidulée d'acide acétique, la matière à examiner, d'employer un peu plus d'acide azotique pour que la coloration se produise avec la même netteté.

Si la coloration pourpre reste un peu douteuse, on peut recourir aux réactions propres à la murexide. Cette substance prend avec le bichlorure de mercure une teinte fleur de pêcher; avec l'azotate d'argent une teinte violet foncé.

Il faut pour bien obtenir ces deux teintes chasser soigneusement l'ammoniaque en excès.

Une fois que l'on a constaté la présence de l'acide urique, on peut rechercher si cet acide urique est à l'état libre ou s'il est combiné avec une base, et dans ce cas quelle est cette base.

Pour distinguer les urates de l'acide urique, il suffit de les traiter par l'eau bouillante; ils s'y dissolvent tandis que l'acide urique y est à peu près insoluble. Pour déterminer la base, on a recours aux procédés chimiques habituels.

Nous ferons d'ailleurs remarquer qu'au point de vue clinique, cette recherche n'offre que peu d'intérêt. Il est nécessaire de distinguer la gravelle urique de la gravelle phosphatique et oxalique, parce que chacune de ces maladies a une étiologie particulière et nécessite un traitement différent. Il importe au contraire fort peu au médecin de savoir si l'acide urique est libre ou combiné. Ajoutons que presque toujours les calculs et les sédiments sont formés à la fois d'acide urique et d'urates, ce qui contribue encore à rendre la détermination inutile.

DOSAGE DE L'ACIDE URIQUE.

C'est presque toujours dans les calculs ou les sédiments urinaires que se fait la recherche de l'acide urique ; c'est au contraire presque toujours dans l'urine que se fait le dosage. On évalue parfois la quantité d'acide urique contenue dans une urine au moyen d'un procédé empirique. On multiplie par deux les 2 derniers chiffres de la densité de l'urine. Le produit ainsi obtenu est regardé comme représentant le poids de l'acide en centigrammes. Une urine ayant une densité de 1,032 contiendra par conséquent 0 gr. 64 d'acide urique. Mais dans bien des cas ce procédé fournit une approximation très insuffisante, et, si l'urine contient du glucose ou de l'albumine, il se trouve complètement en défaut.

Il faut alors recourir à d'autres méthodes. Voici la plus généralement employée. On prend 200 grammes d'urine que l'on place dans une éprouvette à large ouverture. Cette urine doit être recueillie avec des précautions spéciales. Il ne faut pas qu'elle soit décantée d'un vase qui en contienne une quantité plus grande, et où elle ait déjà séjourné quel-

que temps. Dans les urines acides, en effet, l'acide urique se dépose avec la plus grande rapidité et on serait exposé à trouver un chiffre beaucoup trop faible.

L'urine ainsi mesurée, on ajoute dans l'éprouvette qui la contient 6 grammes d'acide chlorhydrique pur et fumant, puis on place le tout dans un endroit frais. Au bout de quelques heures, l'acide urique s'est déposé. On recueille le dépôt sur un filtre en ayant soin de faire tomber toutes les parcelles qui adhèrent aux parois de l'éprouvette. Pour cela, le mieux est de frotter ces parois avec un tube de verre recouvert de caoutchouc. On lave le filtre à l'alcool afin de débarrasser l'acide urique de l'acide hippurique et de la matière colorante qu'il contient et d'entraîner l'acide chlorhydrique qui rendrait le papier du filtre très friable. On dessèche ensuite le filtre à l'étuve, on détache le dépôt et on le pèse. Le poids obtenu donne assez exactement le poids d'acide urique. Les causes d'erreurs provenant de la solubilité de l'acide urique ou de l'augmentation de poids due à la matière colorante de l'urine sont assez faibles.

Quelques auteurs recommandent pourtant d'ajouter 0,0045 par 100 centimètres cubes d'urine et d'eau de lavages; cette précaution nous semble inutile.

Dans quelques cas on doit modifier plus ou moins le procédé que nous venons de décrire. Si l'urine est très diluée il faudra en évaporer une partie avant de verser l'acide. Si au contraire elle offre un sédiment il faudra dissoudre ce sédiment en portant l'urine à l'ébullition. Dans le cas où ce sédiment est rosé briqueté, apparence qu'il offre souvent chez les rhumatisants, les fébricitants, il ne faut pas oublier que l'acide urique une fois déposé sera très adhérent aux parois du filtre. Mieux vaut donc dans ce cas se servir d'un double filtre que de détacher le précipité comme nous l'avons indiqué.

Dans les urines albumineuses, le dosage exige aussi des précautions spéciales. Si l'albumine est peu abondante, on peut précipiter l'acide urique au moyen d'acide acétique ou d'acide phosphorique très concentré qui restent sans action sur l'albumine. Si elle est très abondante, mieux vaut s'en débarrasser tout d'abord en faisant bouillir l'urine avec un peu d'acide acétique L'albumine se coagule et on la sépare par filtration. On emploiera le même procédé si l'urine contient du pus ou du sang. On ne doit pas oublier que dans les urines albumineuses on peut ne pas rencontrer trace d'acide urique. Il en est de même dans les urines ammoniacales. Faut-il admettre avec certains auteurs que l'urine contient alors des bactéries spéciales qui décomposent l'acide urique en urée et carbonate d'ammoniaque ?

L'explication peut être contestée, mais le fait n'en est pas moins intéressant.

On a proposé dans ces dernières années deux autres méthodes de dosage. Celle de Fokker est basée sur l'insolubilité du biurate d'ammoniaque dans les liquides alcalins. On ajoute du carbonate de soude à l'urine, ce qui l'alcalinise. Par suite, les phosphates terreux se précipitent, on les sépare par filtration. En traitant le liquide filtré par le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient du buirate d'ammoniaque qui se dépose, on le recueille et on le décompose par l'acide azotique. Il faut ajouter pour compenser les pertes subies dans l'opération 0 gr. 016 par 100 centimètres cubes de liquide employé.

Jablowsky a simplifié cette méthode. Il ne sépare pas les phosphates terreux, de sorte qu'il les recueille en même temps que le biurate d'ammoniaque. Mais quand il traite le mélange par l'acide azotique, les phosphates terreux se redissolvent et l'acide urique se dépose seul.

Cet auteur a également proposé un procédé qui lui ap-

partient en propre. Dans ce procédé comme dans le procédé usuel on précipite l'acide urique au moyen d'acide chlorhydrique. Mais, et c'est là l'idée nouvelle de Jablowsky, on achève ensuite de précipiter la petite quantité d'acide urique qui reste en solution au moyen de magnésie et d'azotate d'argent. Cette méthode qui exige des manipulations complexes ne nous semble pas offrir beaucoup d'avantages pratiques.

Les recherches faites par M. Magnier de la Source (*Bulletin de la Société chimique*, 1874, t. XXI, p. 292) pour doser volumétriquement l'acide urique sont beaucoup plus intéressantes. Ce chimiste a montré que l'hypobromite de soude décomposait à froid l'acide urique en urée (qui se dédouble elle-même en acide carbonique et en azote) et en alloxane. Si l'on chauffe, l'alloxane est décomposée à son tour de sorte que finalament tout l'acide urique est transformé en acide carbonique et en azote. C'est du volume de cet azote que l'on déduit le poids de l'acide au moyen de tables appropriées.

Quand on opère sur de l'urine qui contient en même temps de l'urée, l'opération est naturellement moins simple. Il faut faire deux dosages, le premier avec de l'urine normale, le second avec de l'urine que l'on a débarrassée de l'acide urique et des urates qu'elle contient en les précipitant au moyen de sous acétate de plomb. La différence entre les deux volumes obtenus donne le volume d'azote, fourni par l'acide urique et indique par conséquent la teneur de ce composé.

On a aussi proposé pour doser volumétriquement l'acide urique d'utiliser la propriéte que possède le permanganate de potasse (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XLXIX) en excès, de le décomposer en acide carbonique et en urée. Ce procédé n'est pas entré dans la pratique.

La quantité d'acide urique que l'on trouve par ces divers procédés varie beaucoup, même à l'état physiologique. Chez les individus vigoureux, bien nourris, elle est en moyenne de 0,50 à 0,60 centigrammes par jour. Avec une alimentation exclusivement végétale, elle tombe à 0,30 centigrammes ; avec une alimentation animale, elle monte à 0,80 centigrammes. Certains médicaments, le sulfate de quinine, la caféïne, l'angusture vraie diminuent la quantité d'acide urique excrété. Cette quantité diminue également dans les maladies de langueur, chlorose, anémie, et dans l'albuminurie. Elle augmente dans les affections du cœur surtout à la période d'asystolie et en général dans toutes les affections qui s'accompagnent de fièvre.

Quand au lieu d'une augmentation on trouve chez un malade atteint d'une fièvre intense une diminution de l'acide urique, cette diminution est d'un mauvais présage. Le pronostic est également fâcheux quand l'acide urique est très augmenté et que l'urée est au contraire en quantité relativement faible.

Nous n'avons étudié le dosage de l'acide urique que dans l'urine. Pour le doser dans les urates et dans le sang, les procédés sont absolument analogues à ceux que nous avons indiqués.

Dans le sang on se contente du reste en général de rechercher l'acide urique par un procédé spécial dû à Garrod. Cet auteur place dans du sang acidulé d'acide acétique un fil de lin. L'acide urique se dépose autour de ce fil que l'on examine ensuite au microscope. L'existence du dépôt fournit une indication suffisante, car dans le sang normal il n'existe pas d'acide urique.

APPENDICE.

Étude des chromocyanures.

A la suite de recherches sur les sels de protoxyde de chrome (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXV, 1882), nous avons été amenés à reprendre l'étude des composés analogues aux ferrocyanures formés par le chrome, le cyanogène et les différents métaux.

Nous devons rappeler que M. Descamps (Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1869, et *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXIV, p. 178, 1881) avait donné le nom de chromocyanure de potassium à un sel bleu très instable, fournissant avec l'eau une solution rouge qui se décomposait immédiatement.

Antérieurement à ces recherches, Berzélius (*Jahresb.*, t. XXV, p. 307, et *Traité de chimie*, édition française, 1846), en faisant réagir du cyanure chromique sur le cyanure de potassium, et ensuite Frésenius et Haidlen (*Ann. chem. pharm.*, t. XLIII, p. 135), en traitant une solution d'un sel chromique par le cyanure de potassium, ont décrit, comme étant le chromocyanure de potassium, un sel jaune dont les propriétés se rapprochent bien de celles du composé potassique que j'ai préparé.

CHROMOCYANURE DE POTASSIUM Cy^3Cr, K^2.

Préparation. — On met en présence dans un vase fermé, à la température ordinaire, l'acétate de protoxyde de

chrome et une petite quantité d'une solution aqueuse de cyanure de potassium, le mélange s'échauffe beaucoup, et il se forme un précipité de couleur foncée que surnage un liquide faiblement coloré en jaune paille. Si le cyanure de potassium est en excès, le précipité devient vert et le liquide se colore en jaune plus intense. On agite le flacon jusqu'à ce que la réaction soit complète, puis on l'abandonne pendant une huitaine de jours. La couleur du liquide devient moins foncée, et l'on trouve souvent dans le flacon une abondante cristallisation de longues aiguilles d'un jaune clair. On reprend le tout par de l'eau distillée, on filtre, on évapore jusqu'à cristallisation, et l'on obtient ainsi un sel jaune, contenant encore du carbonate et du cyanure de potassium, que l'on purifie par des cristallisations successives.

Le dégagement de chaleur qui se produit dans cette réaction est assez considérable pour être comparé à celui que l'on obtient dans la préparation du ferrocyanure de potassium. M. Berthelot (*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 699) a démontré que, dans ce dernier cas, la stabilité de ce composé et ses réactions s'expliquent facilement par les conditions thermiques dans lesquelles il se produit, et nous avons insisté sur ces phénomènes dans la première partie de cette thèse.

Pour préparer le chromocyanure de potassium on peut aussi calciner, à l'abri de l'air, un mélange de carbonate de potasse, de sang desséché et de chrome porphyrisé. On maintient au rouge pendant deux heures, on reprend ensuite par l'eau à l'ébullition, on filtre, on sature la solution d'acide carbonique, et par évaporation on obtient un mélange de cristaux de chromocyanure de potassium et de carbonate de potasse.

J'ai encore obtenu le chromocyanure de potassium :

1° En faisant réagir du cyanure de potassium sur une solution de protochlorure de chrome. Cette réaction doit se faire à l'abri de l'air dans un appareil traversé par un courant d'acide carbonique.

2° En chauffant en tube scellé à 100°, du chrome porphyrisé avec une solution concentrée de cyanure de potassium.

3° Par l'action du cyanure de potassium sur le carbonate chromeux. Cette dernière préparation fournit un sel très pur. On obtient tout d'abord le carbonate de protoxyde de chrome par double décomposition en faisant réagir une solution de carbonate de potasse sur une autre solution de protochlorure de chrome saturée d'acide carbonique et maintenue à l'abri de l'air. Il se forme un précipité d'un blanc grisâtre qui est lavé par décantation avec de l'eau saturée de gaz carbonique, puis mis en présence d'une solution de cyanure de potassium. Une partie du précipité se dissout et la liqueur prend une teinte jaune. On peut alors l'évaporer à l'air libre, et l'amener à cristallisation. Le chromocyanure de potassium se dépose avant le carbonate de potasse.

$$3\,Cy\,K + CrO,CO^2 = Cy^3\,Cr\,K^2 + KO,CO^2.$$

Propriétés. — Le chromocyanure de potassium se présente en beaux cristaux maclés, de couleur jaune clair, qui peuvent atteindre parfois plusieurs centimètres de longueur. Il est très soluble dans l'eau; 10 centimètres cubes d'eau à 20° en dissolvent 3 gr. 233. Sa solubilité augmente avec la température. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Le chromocyanure de potassium est complètement insoluble dans l'alcool à 94°, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et la benzine.

Sa densité est de 1,71. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Sa solution saturée, examinée au spectroscope sur une épaisseur de 0 m. 15, présente une absorption totale du violet, une absorption plus faible du bleu et trois bandes bien visibles dans le vert.

Ce sel est anhydre ; placé dans le vide sec, il ne change pas d'aspect Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. J'ai pu en conserver plus d'une année dans des vases ouverts, abandonnés dans le laboratoire, sans qu'aucune transformation se soit manifestée.

Sa solution aqueuse a une saveur complètement analogue à celle du ferrocyanure de potassium. Elle présente toujours une faible réaction alcaline même lorsqu'elle est récente et préparée avec un sel pur. Portée à l'ébullition, elle prend une légère odeur d'acide cyanhydrique et fournit un faible dépôt de sesquioxyde de chrome. Maintenue pendant plusieurs heures à 100°, elle se décompose partiellement. Cette décomposition n'a pas lieu en présence d'une solution de cyanure de potassium.

Sous l'action du courant électrique, cette solution donne au pôle positif du chromicyanure de potassium et au pôle négatif un dégagement d'hydrogène et de la potasse.

Le chromocyanure de potassium chauffé au rouge sombre, à l'abri de l'air, fond, puis dégage de l'azote et laisse un résidu de chrome plus ou moins carburé et de cyanure de potassium.

Chauffé avec l'acide sulfurique monohydraté, il dégage de l'oxyde de carbone, tandis qu'avec l'acide sulfurique étendu il donne de l'acide cyanhydrique. Les deux réactions sont tout à fait semblables à celles que fournissent les ferrocyanures dans les mêmes conditions.

Les corps oxydants, tels que le chlore, l'eau oxygénée, l'acide chromique, transforment la solution jaune clair de

chromocyanure de potassium en un liquide rouge qui contient du chromicyanure.

De même que le fer dans les ferrocyanures, le chrome n'est pas décelé dans ce composé par les alcalis et les sulfures alcalins. En général il ne donne pas de précipité avec les sels métalliques acides.

Ses réactions sont les suivantes :

Potasse et soude.....	rien.
Sulfures alcalins.....	rien.
Eau de chaux ou de baryte.....	rien.
Sulfate de protoxyde de fer.....	précipité rouge.
Sulfate de sesquioxyde de fer.....	coloration rouge.
Perchlorure de fer.....	Id.
Chlorure de manganèse.....	précipité blanc.
Sulfate de manganèse.....	Id.
Sulfate de nickel.....	précipité vert.
Sels de protoxyde de chrome.....	précipité brun marron.
Protochlorure d'étain.....	rien.
Bichlorure d'étain.....	rien.
Sulfate de zinc.....	précipité blanc.
Chlorure de zinc.....	Id.
Chlorure de cadmium.....	Id.
Chlorure de cobalt.....	précipité clair.
Nitrate de bismuth.....	précipitéjaune clair.
Sulfate de cuivre.....	précipité verdâtre.
Sous-acétate de plomb.....	précipité blanc.
Bichlorure de mercure	rien.
Chlorure d'or.....	rien.
Azotate d'argent..... ...	précipité jaune.
Chlorure de platine.....	rien.

La réaction la plus sensible est donnée par les sels de protoxyde de fer. Une solution au dix millième fournit encore une coloration apparente avec le sulfate ferreux.

Enfin son action physiologique est en tous points comparable à celle du ferrocyanure. L'acide cyanhydrique, qui

dans ce composé se forme si facilement sous l'action de l'acide sulfurique étendu, n'agit pas sur l'organisme.

Pour cette étude j'ai choisi du chromocyanure de potassium parfaitement cristallisé que je dissous dans l'eau et précipite ensuite par l'alcool. Le dépôt cristallin recueilli sur un filtre a été lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

On a injecté à un cobaye adulte, au moyen d'une seringue de Pravaz et par deux piqûres simultanées, l'une au pli de l'aine et l'autre à l'aisselle, 0 gr. 750 de sel en solution ; le poids représentait environ un gramme de matière par kilogramme d'animal. L'injection a été faite à 2 heures 30 minutes; à 4 heures, l'urine du cobaye a été recueillie, et elle a fourni tous les caractères du chromocyanure de potassium. Après cette expérience, l'animal se portait très bien et ne présentait aucun trouble.

On voit donc que le chromocyanure passe rapidement dans la circulation, qu'il est en partie éliminé par les urines et qu'il est complètement inoffensif.

Analyse du chromocyanure de potassium.

Lorsque l'on se trouve en présence de composés présentant déjà la complexité de certains cyanures, nous estimons qu'il est absolument indispensable de doser tous les éléments qu'ils contiennent.

Le dosage de l'azote et d'un métal comme cela s'est fait parfois est tout à fait insuffisant et les meilleures formules, quelque bien équilibrées qu'elles paraissent, ne vaudront jamais une bonne analyse.

Nous avions pensé d'abord à employer pour doser le cyanogène la méthode de Heisch (*Journ. of the chemic so-*

ciety, t. II, p. 219) qui est décrite de la façon suivante dan la chimie de Gerhardt :

« La substance à analyser est placée dans un petit flacon ou même dans un petit ballon avec quelques morceaux de zinc pur et de l'eau. Le col du ballon reçoit un bouchon percé de deux trous, dont l'un reçoit un tube de sûreté, tandis que l'autre est traversé par un tube recourbé à deux angles droits, et qui va se rendre dans un flacon contenant une solution de nitrate d'argent. On verse de l'acide sulfurique par le tube de sûreté, de manière à dégager de l'hydrogène. Sous l'influence de ce gaz naissant, le cyanure est entièrement converti en acide cyanhydrique, qui se dégage avec l'hydrogène et va se rendre dans la solution de nitrate d'argent qu'il précipite à l'état de cyanure d'argent ; si la chaleur dégagée par la réaction n'était pas assez forte pour volatiliser la totalité de l'acide cyanhydrique, on chaufferait le ballon en continuant de dégager de l'hydrogène jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne fût plus précipité.

Lorsqu'on décompose le cyanure de mercure par ce procédé, il est nécessaire d'ajouter un peu d'acide nitrique à l'acide sulfurique, dans le but de prévenir l'amalgamation du zinc qui arrêterait le dégagement de l'hydrogène. »

Les essais tentés par cette méthode sur du ferrocyanure de potassium parfaitement pur ne nous ont pas fournis de résultats concordants. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, car l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanhydrique n'est pas négligeable, ainsi que nous l'avons vu dans la première partie de cette thèse.

Nous avons dosé alors l'azote au moyen de la chaux sodée et le carbone par un grillage de la matière mélangée d'acide tungstique. Cette dernière analyse a été recommencée un grand nombre de fois et malgré tous nos soins nous avons toujours obtenu un excès de carbone et d'azote. Nous de-

vons ajouter que la dernière analyse faite sur un produit deux fois précipité par l'alcool et dont les solutions ont été évaporées dans le vide sec sans élévation de température nous a fourni un écart moins sensible.

Le chrome a été dosé à l'état de sesquioxyde. Pour cela on chassait l'acide cyanhydrique du composé au moyen d'acide sulfurique étendu. On évaporait à sec, on calcinait avec de l'azotate de potasse, on reprenait par l'eau et l'on précipitait le chrome à l'état de chromate de mercure au moyen d'une solution d'azotate mercureux. Le précipité lavé et séché était calciné dans un creuset de platine et fournissait ainsi tout le chrome à l'état de sesquioxyde. Il faut avoir grand soin dans cette analyse de décomposer tout d'abord le chromocyanure par l'acide sulfurique. Si l'on veut le traiter directement dans le creuset de platine par l'azotate de potasse en fusion, il se produit même avec un gramme de matière une violente explosion qui déchire le creuset et projette les morceaux au loin.

La potasse a été dosée à l'état de chlorure double de platine et de potassium en présence du sesquichlorure de chrome en solution alcoolique. Il suffit de décomposer le chromocyanure par l'acide chlorhydrique et d'effectuer l'analyse comme si l'on opérait sur une solution de chlorure de potassium. Le chlorure chromique ne gêne en rien et est entraîné dans les eaux de lavage.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	1	2	3	4	5	calculé.
Cr	13.85	14.40	14.12	14.68	»	14.379
K^3	40.42	41.32	41.10	»	»	42.810
C^6	21.10	20.78	21.16	21.30	20.48	19.758
Az^3	24.33	24.07	»	24.76	23.25	23.051

Par l'ensemble de ses caractères, par sa préparation et

par son analyse, ce composé se rapproche donc bien du ferrocyanure de potassium.

En adoptant les idées de Gay-Lussac sur les cyanures doubles, nous pourrons donc prendre pour formule du chromocyanure de potassium $Cy^3 Cr, K^2$.

Chromocyanure de sodium. — Nous avons obtenu ce sel cristallisé en faisant réagir une solution de cyanure de sodium sur l'acétate ou le carbonate de protoxyde de chrome et en évaporant ensuite dans le vide la liqueur jaune ainsi obtenue.

Sel jaune cristillisant avec plusieurs équivalents d'eau, possédant des réactions identiques à celles du chromocyanure de potassium et dont l'analyse n'a pas encore été faite.

Chromocyanure de plomb. — La poudre blanche, amorphe, que l'on obtient en traitant parties équivalentes de sous-acétate de plomb en solution et de chromocyanure de potassium présente tous les caractères d'un chromocyanure.

Acide chromocyanydrique. — La préparation de l'acide chromocyanhydrique est calquée sur celle de l'acide ferrocyanhydrique. Une solution concentrée de ce sel dont on a chassé l'air au moyen du vide est saturée d'éther, puis mise en présence d'acide chlorhydrique pur dans un flacon exactement rempli. Il se dépose des paillettes blanches micacées; on filtre rapidement à la trompe, puis on lave ensuite à l'alcool éthéré. Les cristaux ainsi obtenus donnent avec l'eau une solution acide décomposant les carbonates alcalins et fournissant des liquides qui présentent les caractères des chromocyanures.

La préparation de l'acide chromocyanhydrique par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chromocyanure de plomb tenu en suspension dans l'eau ne nous a pas donné de bons résultats.

L'analyse de l'acide chromocyanhydrique n'a pas encore été faite. Nous espérions pouvoir finir cette étude des chromo et des chromicyanures avant le concours de l'Ecole, mais le temps nous a fait défaut et nous nous voyons obligés à notre regret de présenter des recherches qui ne sont pas encore complètement terminées.

BIBLIOGRAPHIE.

La bibliographie du cyanogène et des composés qui s'y rattachent plus ou moins présentait une certaine difficulté. D'abord les mémoires sont nombreux, ensuite les différentes parties de la série cyanique ne se reliant pas entre elles d'une façon bien continue, ne nous permettaient pas de classer ces nombreuses recherches par ordre de matière.

Nous nous sommes arrêté à l'ordre historique et nous avons distribué les mémoires d'une même année par ordre alphabétique de noms d'auteurs. Autant qu'il nous a été possible nous avons cité les mémoires originaux n'indiquant les extraits ou les résumés des journaux scientifiques que si cette première source nous faisait défaut.

Nous avons cherché à rendre cette bibliographie aussi complète que possible, mais nous n'avons pas la prétention d'assurer qu'aucune erreur ne se soit glissée dans notre travail.

Tous nos efforts ont tendu à mener à bien une tâche en elle-même assez ingrate.

ABRÉVIATIONS

Ann. ch. : *Annales de chimie* (1re série), 1789-1815.
Ann. ch. (2) : *Annales de chimie et de physique* (2me série), 1816-1840.
Ann. ch. (3) : — — — (3me série), 1841-1863.
Ann. ch. (4) : — — — (4me série), 1864-1873.
Ann. ch. (5) : — — — (5me série), 1874-1882.
C. r. : *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1835-1882.
Journal ph. et ch. : *Journal de pharmacie et de chimie.*
R. ch. p. : *Répertoire de chimie pure*, 1858-1863.
R. ch. app. : *Répertoire de chimie appliquée*, 1858-1863.
S. C. : *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1864-1882.
Bul. Acad. med. : *Bulletin de l'Académie de médecine.*

Journal of chem. Soc. : *Journal of thechemical society.*
Chem. New's : *Chemical New's.*
Proceed. : *Proceedings of the royal Society.*
Silliman's J. : *Silliman's american journal.*

Annalen. ; *Annalen der chemie und pharmacie.*

Lieb. Ann. *Liebig's annalen der chemie.*
Wiedemann's Ann. *Wiedemann's annalen.*
Pogg. Ann. : *Poggendorff's annalen der physik und chemie.*
Deutsch G. : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.*
Journal fur parkt. : *Journal fur praktische chemie.*
Zeitsch. : *Zeitschrift fur chemie.*
Jena. Zeitsch. : *Jenasche zeitschrift.*
Polytech. central : *Polytechnisches centralblatt.*

1780.

Scheele. — Mémoire sur l'acide prussique. (*Opuscules*, t. II, p. 141, et *Transactions de Stockholm* pour 1782.)

1787.

Berthollet. — Mémoire sur l'acide prussique. (*Mémoires de l'Académie des sciences de Paris*, p. 187 ; année 1787.)

Fuchs de Jena. — Expériences sur le prussiate de fer. (*Journal de physique de l'abbé Rozier*, p. 309, année 1787.)

1788.

Antoine Giobert. — Recherches sur l'acide prussique. (*Mémoires de chimie de l'Académie royale des sciences de Turin*, 1788 et 1789.)

Weftrumb. — Des parties constituantes du prussiate de potasse ferrugineux non saturé de la lessive de bleu de Prusse. (*Annales de Crell*, année 1788.)

1790.

Fourcroy et Vauquelin. — Acide prussique formé avec le sérum du sang de bœuf et l'acide nitrique. (*Ann. ch.*, t. VI, p. 130.)

1791.

Clouet. — Sur la composition de la matière colorante du bleu de Prusse. (*Ann. ch.*, t. XI, p. 30.)

1792.

Berthollet.— Observations sur l'usage des prussiates d'alcali et de chaux en teinture. (*Ann. ch.*, t. XIII, p. 76.)

Strucke. — Sur la préparation du prussiate de fer. (*Premier cahier des Annales chimiques de Crell*, 1792.)

1793.

Foureroy. — Analyse comparée de différentes espèces de concrétions animales et végétales. (*Ann. ch.* t. XVI, p. 116.)

Vauquelin. — Analyse du *salsola soda* de Linnéus. Formation d'acide prussique par l'action de l'acide azotique sur le salsola.

1797.

Pelletier. — Le nitrate de strontiane n'est pas décomposé par le prussiate de potasse, qui décompose le nitrate de baryte. (*Ann, ch.*, t. XXI, p. 132.)

Proust. — Recherches sur le bleu de Prusse. (*Ann. ch.*, t. XXIII, p. 89.)

1798.

Rich. Chenevix. — Action de l'acide prussique sur la magnésie. (*Ann ch.* t. XXVIII, p. 194. 30 vendémiaire, an VII)

1799.

Brugnatelli. — Sur l'analyse des calculs urinaires de l'homme et du cochon. (*Ann. ch.*, t. XXXII, p. 183, 30 vendémiaire an VIII.)

Foureroy. — Sur l'acide urique et les urates dans les calculs. (*Ann. ch.*, t. XXX, p. 57.)

Foureroy et Vauquelin. — Mémoires pour servir à l'histoire chimique de l'urine. (*Ann. ch.*, t. XXXI, p. 67 et *Ann. ch.*., t. XXXII, p. 80.)

Id. — Acide urique et urate d'ammoniaque. (*Ann. ch.*, t. XXXII, p. 216.)

1800.

Louis Proust. — De la substance rosacée. (*Annales de historia natural*, Mars 1800, n° 3, p. 275, et *Ann. ch.*, t. XXXVI, p. 267. Traduit de l'espagnol par le cit. Dibarrart.)

1803.

W. A. Lampadius. – Préparation de l'acide prussique. (*Ann. ch.*, t. XXXIX, p. 301)

1804.

Cavandan. — Mémoire sur la nature et les nouvelles propriétés du radical prussique. (*Ann. ch.*, t. XLVI, p. 148.)

Vauquelin. — Sur la présence de l'acide prussique tout formé dans quelques substances végétales. (*Ann. ch.*, t. XLV, p. 206.)

1805.

Buchloz. — Observation sur l'acide prussique des amandes amères. (*Ann. ch.* t. LI, p. 165.)

Id. — Mémoire sur l'acide prussique. (id. p. 180.)

Fourcroy et Vauquelin. — Extrait d'un mémoire sur le guano, par A. Laugier. (*Ann. ch.*, t. LVI, p. 258.)

Richter. — Procédé pour obtenir le prussiate de potasse pur. (*Ann. ch.*, t. LI, p. 282.)

Schrader. — Mémoire sur l'acide prussique. (*Ann. ch.*, t. LI, p. 179.)

1806.

Proust. — Faits pour servir à l'histoire des prussiates. (*Ann. ch.*, t. LX, p. 225.)

1808.

Chevreul. — Note sur les urines de chameau, de cheval. Sur l'acide urique des excréments d'oiseaux. (*Ann. ch.*, t. LXVII, p. 294.)

1809.

Itner. — Beitraege zur geschichte d. blausaeure.

1811.

Gay-Lussac. — Note sur l'acide prussique. (*Ann. ch.*, t. LXXVII, p. 128.)

1812.

Bergemann. — De l'existence de l'acide prussique dans les écorces d'arbres (*prunus padus*). (*Ann. ch.*, t. LXXXIII, p. 215.)

Vauquelin. — Analyse comparée des urines des divers animaux. (*Ann. ch.*, t. LXXXII, p. 197.)

1814.

Berzélius. — Séparation de l'acide urique du dépôt formé par l'urine. (*Ann. ch.*, t. LXXXIX, p. 36.)

Porrett. — Sur la nature des prussiates triples et sur les acides formés par l'union de certains corps avec les éléments de l'acide prussique. (*Transactions philosophiques*, 1814.)

Robert. — Recherches sur l'acide prussique. (*Ann. ch.*, t. XCII, p. 52.)

1815.

Brugnatelli. — Observations sur l'existence de l'urate d'ammoniaque dans les matières excrémentitielles de la falène du ver à soie. (*Ann. ch*, t. XCVI, p. 55.)

Gay-Lussac. — Recherches sur l'acide prussique. (*Ann. ch.*, t. XCV, p. 136.)

Id. — Observation sur l'acide urique. (*Ann. ch.*, t. XCVI, p. 53.)

Porrett — Recherches sur la constitution de l'acide prussique, de l'acide chyazique ferruré; de l'acide chyazique sulfuré, et sur celles de leurs sels, etc. (*Transactions philos.*, p. 220.)

1817.

J.-E. Bérard. — Essai sur l'analyse des substances animales. (*Extrait de thèse*, Montpellier, 9 juillet.)

Magendie. — Mémoire sur l'emploi de l'acide prussique dans le traitement des maladies de poitrine. (*Ann. ch.* (2), t. VI, p. 347.)

F. Magendie. — Propriétés, composition, origine, de l'acide urique. (*Ann. ch.* (2), t. VII, p. 430.)

Vogel. — Recherches analytiques sur les amandes amères. (*Ann. ch.* (2), t. VI, p. 410.)

1818.

G. Brugnatelli. — Sur un acide nouveau obtenu en traitant l'acide urique par l'acide nitrique. (*Giornale di Fisica*, etc., *decade seconda*, t. I, p. 117. Milan, 12 mars.)

Gay-Lussac. — Sur la nature du produit que l'on obtient en calcinant la potasse avec une substance animale. (*Ann. ch.* (2), t. VIII, p. 440.)

W. Prout. — Description d'un principe acide extrait de l'acide lithique ou urique. Lu à la Société royale, 11 juin. (*Transactions philos.* et *Ann. ch.* (2), t. XI, p. 48.)

Th. Thomson. — Sur le sel ordinairement appelé prussiate triple de potasse. (*Annals of phylosophy*, t. XII, p. 102.)

Vauquelin. — Mémoire sur le cyanogène et sur l'acide hydrocyanique. *Ann. ch.*, t. IX, p. 113.)

1819.

Berzélius. — Sur la composition des prussiates ou des hydrocyanates ferrugineux. (*Mémoires de l'Ac. des sc.* de Stockolm, p. 242.)

Al. Marcet. — Calculs d'acide urique et calculs xanthiques. Essai sur l'histoire chimique des concrétions calculeuses. (Ch. III, Londres, p. 24 et p. 35.)

R. Porrett jeune. — Observations sur l'analyse du chyazate ferrugineux de potasse. (*Ann. ch.* (2), t. XII. p. 372.)

Id. — Sur le ferrochyazate de potasse et sur le poids atomique du fer. (*Annals of phylosophy*, t. XIV, p. 295, et *Ann. ch.* (2). t. XII, p. 378.)

W. Prout. — Propriétés chimiques et compositions de quelques-uns des principes immédiats de l'urine.

Robiquet. — Nouvelle recherche sur la nature du bleu de Prusse. (*Ann.ch.* (2), t. XII, p. 277.)

Thénard. — Nouvelle observation sur l'eau oxygénée. L'urée ne dégage pas l'oxygène de l'eau, même très oxygénée. (*Ann. ch.* (2), t. XI, p. 86.)

1820.

Berzélius. — Sur les prussiates ferruginés (extrait d'une lettre à Berthollet). (*Ann. ch.* (2), t. XIV, p. 190.)

Id. — Sur la combinaison des cyanures avec le soufre et avec le sélénium. (*Mémoires de l'Acad. des sc. de Stockolm.*, t. I, p. 82.)

A. Chevalier et J.-L. Lassaigne. — Examen chimique de l'acide particulier formé pendant la distillation de l'acide urique et des calculs d'urate d'ammoniaque. (*Ann. ch.* (2), t. XIII, p. 155.)

Proust. — Faits pour la connaissance des urines. (*Ann. ch* (2), t. XIV, p. 265.

Prout. — Sédiment rouge de l'urine. (*Annals of phylosophy*, t. XV, p. 155, et *Ann. ch.* (2), t. XIV, p. 442.)

1821.

Caillot. — Note sur un composé nouveau formé en mêlant une dissolution de cyanure de mercure avec une dissolution d'iodure de potassium. (*Ann. ch.* (2), t. XIX, p. 220.)

John Davy. — Sur l'urine de deux espèces d'animaux du genre Rana (*Ann. ch.* (2), t. XVIII, p. 107.)

Ph. Grouvelle. — Recherches des combinaisons des oxydes avec le cyanogène. (*Ann. ch.* (2), t. XVII, p. 53.)

J.-L. Lassaigne. — Propriété de l'acide allantoïque. (*Ann. ch.* (2), t. XVII, p. 301.)

Robiquet. — Observations sur le mémoire de Berzélius relatif à la composition des prussiates ou hydrocyanates triples. (*Ann. ch.* (2), t. XVII, p. 196.)

Vogel. — Sur l'huile volatile des amandes amères comme poison. (*Ann. ch.* (2), t. XIX, p. 222.)

1822.

Robiquet. — Nouvelle expérience sur l'huile volatile d'amandes amères. (*Ann. ch.* (2), t. XXI, p. 250.)

Wochler. — Sur l'acide particulier qui se forme lorsqu'on combine le cyanogène avec les alcalis. (*Annalen der phys.*, t. LXXI, p. 95, et *Ann. ch.* (2), t. XX, p. 353.)

Wœhler. — Sur l'acide cyanique. (*Gilbert's annalen*, t. LXXI, p. 95, et t. LXXIII, p. 157, et *Ann. ch.* (2), 1824.)

1823.

Gay-Lussac. — Sur l'acide des prussiates triples. (*Ann. ch.* (2), t. XXIV p. 223.)

J.-L. Lassaigne. — Note sur l'acide prussique. (*Ann. ch.* (2), t. XXII, p. 334.)

Porret, Robiquet, Berzélius. — Note sur leurs recherches concernant l'acide des prussiates triples. (*Ann. ch.* (2), t. XXII, p. 320.)

Ure. — Sur l'analyse de l'acide ferroprussique. (*Annals of philosophy* et *Ann. ch.* (2), t. XXIII, p. 394.)

Vauquelin. — Note sur une matière cristalline qui s'est formée dans une dissolution de cyanogène. (*Ann. ch.* (2), t. XXII, p. 132.)

1824.

Lassaigne. — Rapport sur un mémoire ayant pour objet la recherche de l'acide hydrocyanique dans le corps des animaux empoisonnés par cette substance. (*Ann. ch.* (2), t. XXVII, p. 200.)

Liebig et Gay-Lussac. — Analyse du fulminate d'argent. (*Ann. ch.* (2), t. XXV, p. 285.)

Macaire-Princeps. — Mémoire sur l'influence des poisons (acide prussique) sur les plantes douées de mouvements excitables. (*Mémoire de la Soc. de phys. de Genève*, 16 décembre.)

Sérullas. — Nouveau composé d'iode, d'azote et de carbone ou cyanure d'iode. (*Ann. ch.* (2), t. XXVII, p. 184.)

Vauquelin. — Note sur la décomposition spontanée de l'urée. (*Ann. ch.* (2), t. XXV, p. 423.)

Wœhler. — Recherches analytiques sur l'acide cyanique. (*Ann. ch.* (2), t. XXVII, p. 196.)

1825.

Aubert, Pélissier et Gay-Lussac. — Rapport sur les poudres fulminantes, pouvant servir d'amorces aux armes à feu (fulminate de mercure). (*Archives de la direction des poudres et salpêtres.*)

Berzélius. — Cyanure de tantale avec du cyanure de fer. (*Ann. ch.* (2), t. XXIX, p. 306.)

H. Braconnot. — Examen d'une matière colorante bleue particulière à certaines urines (hydrocyanate de fer). (*Ann. ch.* (2), t. XXIX, p. 252.)

Lassaigne. — De l'action du cyanure d'iode sur l'économie animale. (*Journ. ch. méd.*, 1e an., n° 10, p. 447.)

Ollivier. — Sur l'empoisonnement par le cyanure de mercure. (*Journ. ch. méd.*, 1e an., n° 6.)

F. Wœhler. — Sur une espèce particulière de combinaisons (cyanure de mercure et autres avec le nitrate d'argent). (*Ann. ch.* (2), t. XXVIII, p. 167.)

1826.

Leuret et Lassaigne. — Recherches expérimentales de l'acide cyanhydrique dans les cadavres exhumés d'animaux empoisonnés par cette substance. (*Journ. ch. méd. et de toxic*, 2e année, n° 12.)

Liebig. — Sur la décomposition du fulminate d'argent. (*Ann. ch.* (2), t. XXXII, p. 316.)

Id. — Sur quelques cyanates. (*Ann. ch.* (2), t. XXXIII, p. 207.)

Wœhler. — Discussion sur l'analyse de l'acide cyanique. (*Ann. ch.* (2), t. XXXI, p. 334.)

1827.

Liebig. — Lettre à Gay-Lussac sur quelques combinaisons particulières (sels doubles, cyanures). (*Ann. ch.* (2), t. XXXV, p. 69.)

Sérullas. — Cyanure de brome. (*Ann. ch.* (2), t. XXXIV, p. 100.)

Id. — Sur la combinaison du chlore et du cyanogène ou cyanure de chlore. (*Ann. ch.*, t. XXXV, p. 291 et 337.)

Tiedemann et Gmelin. — Sur le sulfocyanure de potassium dans la salive de l'homme. (*Ann. der physik*, t. LXXXV, p. 321.)

1828.

Berzélius. — Cyanures de palladium. (*Ann. Poggendorff*, t. XIII, p. 460.)

Desfosses. — Sur la formation du cyanure de potassium. (*Journ. de pharm.*, t. XII.)

Lassaigne. — Note sur un composé solide de cyanogène et de soufre à proportions définies (cyanure de soufre). (*Ann. ch.* (2), t. XXXIX, p. 197.)

P. Raymond fils. — De la teinture des laines au moyen du bleu de Prusse. (*Ann. ch.* (2), t. XXXIX, p. 44.)

Sérullas. — Nouveau composé de chlore et de cyanogène ou perchlorure de cyanogène, acide cyanique. (*Ann. ch.* (2), t. XXXVIII, p. 370.)

Wœhler. — Sur la formation artificielle de l'urée. (*Ann. de Poggend.*, t. XII, p. 253, et *Ann. ch.* (2), t. XXXVII, p. 330.)

1829.

Dauvergne. — Lettre à Gay-Lussac sur un antidote de l'acide hydrocyanique (chlore). (*Ann. ch.* (2), t. XL, p. 334.)

Kuhlman. — Acide hydrocyanique en contact avec les acides hydrochlorique et sulfurique. (*Ann. ch.* (2), t. XL, p. 441.)

Lassaigne. — Sur un composé solide de cyanogène et de soufre à proportions définies. (*Journ. ch. méd.*, 5e année, n° 1.)

Orfila. — De l'acide hydrocyanique. (*Journ. ch. méd.*, 5e année, n° 8.)

Wœhler. — Sur le cyanogène. (*Poggendorff, Ann.*, t. XV, p. 627.)

1830.

J.-B. Dumas. — Sur la composition de l'urée. (*Ann. ch.* (2), t. XLIV, p. 273.)

Chevallier et Deleschamps. — Préparation du cyanure de mercure. (*Journ. ch. méd.*, 6e année, n° II, p. 35.)

Pelouze. — Sur la présence du sulfocyanure de calcium dans la semence de moutarde. (*Ann. ch.* (2), t. XLIV, p. 215.)

Persoz et Nonat. — Sur le chlore, comme antidote de l'acide hydrocyanique. (*Ann. ch.* (2), t. XLIII, p. 324.)

Robiquet. — Note sur le bleu de Prusse. (*Ann. ch.* (2), t. XLIV, p. 279.)

Robiquet et Boutron-Charlard. — Nouvelles expériences sur les amandes amères et sur l'huile volatile qu'elles fournissent. (*Ann. ch.* (2), t. XLIV, p. 352.)

Tilloy. — Préparation de l'acide hydrocyanique médicinal. (*Journ. ch. méd.*, 6e année, t. XXIV, p. 756.)

Wœhler. — Sur la décomposition de l'urée et de l'acide urique à une tem-

pérature élevée. (*Ann. der physik*, t. XV, p. 619, et *Ann. ch.* (2), t. XLIII, p. 64.)

1831.

Berzélius. — Cyanure de vanadium. (*Ann. der Physik*, t. XXII, p. 1, et *Ann. ch.* (2), t. XLVII, p. 364.)

Caillot. — Sur les combinaisons que forme le cyanure de mercure avec les bromures des métaux alcalins. (*Journal de ph.*, t. XVII, p. 351.)

Gay-Lussac. — Faits pour servir à l'histoire du bleu de Prusse. (*Ann. ch.* (2), t. XLVI, p. 73.)

Henry fils et Plisson. — Recherches sur les matières organiques azotées dites neutres. (*Ann. ch.* (2), t. XLVI, p. 190.)

Pelouze. — Sur la transformation de l'acide hydrocyanique et des cyanures en ammoniaque et en acide formique. (*Ann. ch.* (2), t. XLVIII, p. 395.)

Wœhler et Liebig. — Recherches sur l'acide cyanique. (*Ann. ch.* (2), t. XLVI, p. 25.)

1832.

Berzélius. — Sur le bleu de Prusse et le cyanoferrure de plomb. (*Poggend. Ann.*, t. XXV, p. 385.)

Gay-Lussac. — Observation sur le bleu de Prusse et le cyanoferrure de plomb. (*Ann. ch.* (2), t. LI, p. 370.)

Geiger. — Mémoire sur la préparation du cyanure de potassium et les produits de sa décomposition par l'eau. (*Ann. der pharm. von Geiger, Brandes und Liebig*, t. I, p. 44.)

Parent. — Formules et diverses préparations du cyanure de mercure. (*Journal ph.*, t. XVIII, p. 515.)

Woehler. — Sur quelques combinaisons de cyanogène. (*Poggend. Ann.*, Bd. III, p. 117, et *Ann. ch.* (2), t. XLIX, p. 20.)

Woehler et Liebig. — Sur l'acide cyanohydrosulfurique. (*Ann. ch.* (2), t. XLIX, p. 25.)

Li. — Recherches sur le radical de l'acide benzoïque. (*Ann. ch.* (2), t. LI, p. 275 et 292.)

1833.

Liebig. — Note sur un nouveau radical analogue au cyanogène. (*Ann. ch.*, t. LIV, p. 252.)

1834.

Boudet. — Sur le cyanure de potassium considéré comme médicament. (*J. de ph.*, t. XX, p. 531.)

Figuier. — Préparation du cyanure d'or. (*J. de ph.*, t. XX, p. 599.)

Liebig. — Sur quelques combinaisons de l'azote. (*Ann. ch* (2), t. LVI, p. 5.)

Id. — Sur la préparation de l'éther sulfocyanique. (*Ann. der pharmacie*, t. XI, Heft I.)

1835.

Cenedella de Leonato. — Sur le cyanure de phosphore. (*Journ. de ph.*, t. XXI, p. 683.)

1836.

Figuier. — Nouvelles observations sur la préparation du cyanure d'or. (*J. de ph.*, t. XXII, p. 329.)

A. Morin. — Mémoires sur la constitution des urines. (*Ann. ch.* (2), t. LXI, p. 5.)

H. Rose. — Des combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres (cyanide de mercure et d'ammoniaque. (*Ann. ch.* (2), t. LXII, p. 324.)

1837.

G. Aimé. — Sur l'éther chlorocyanique et le chlorocyanate de méthylène. (*Ann. ch.* (2), t. LXIV, p. 220, et *Comptes rendus*, t. IV, p. 297.)

A. Bineau. — Recherches sur les densités de vapeur. (*Thèse de physique.* 25 octobre, Paris, et *Ann. ch.* (2), t. LXVIII, p. 416.)

Knapp. — Sur la formation de l'acide cyanique par le mélam. (*Ann. der pharm.*, t. XXI, p. 241.)

Liebig et Wœhler. — Recherches sur l'acide urique. (*C. r.*, t. V, p. 71.)

Id. — Sur la formation de l'huile d'amandes amères. (*Ann. ch.* (2), t. LXIV, p. 185.)

Id. — Emploi d'un nouveau médicament en place des eaux distillées de laurier-cerise ou d'amandes amères. (*Ann. ch.* (2), t. LXIV, p. 209.)

E. Millon. — Azoture de cyanogène. (*C. r.*, t. V, p. 763.)

Pelouze. — Note sur la formule rationnelle de l'acide hippurique. (*C. r.*, t. VI, p. 185-187.)

1838.

A. Bineau. — Sur quelques combinaisons ammoniacales et sur le rôle que joue l'ammoniaque dans les réactions chimiques. (*Ann. ch.* (2), t. LXVII, p. 231.)

Deferre. — Nouveau procédé pour obtenir le cyanure d'or. (*Journ. de ph.*, t. XXIV, p. 27.)

Liebig. — Sur la constitution des acides organiques. (*Ann. ch.* (2), t. LXVIII. p. 5.)

Liebig et Wœhler. — Sur les produits de décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique. (*C. r.*, t. VI, p. 278.)

E. Millon. — Mémoire sur quelques azotures nouveaux et sur l'état de l'azote, dans plusieurs combinaisons. (*Ann. ch.* (2), t. LXIX, p. 75.)

Id. — Azotures de cyanogène et de sulfocyanogène. (*C. r.*, t. VI, p. 353.)

Pelouze. — Note sur une nouvelle combinaison de cyanogène et de fer. (*Ann. ch.* (2), t. LXIX, p. 40.)

Pelouze et Richardson. — Recherches sur les produits de la décomposition du cyanogène dans l'eau. (*C. r.*, t. VI, p. 187.)

V. Regnault. — Nouvelles recherches sur la décomposition des alcalis organiques. (*Ann. ch.* (2), t. LXVIII, p. 154.)

Id. — Action du gaz ammoniac sur le gaz chlorocarbonique. (*Ann. ch.* (2), t. LXIX, p. 180.)

Pelouze. — Note sur une nouvelle combinaison du cyanogène et du fer. (*C. r.*, t. VII, p. 66.)

Wœhler et Liebig. — Recherches sur la nature de l'acide urique. (*Ann. ch.* (2), t. LXVIII, p. 225.)

1839.

A. Bineau. — Nouvelles recherches sur les combinaisons ammoniacales. (*Ann. ch.* (2), t. LXX, p. 251.)

Boutron et Frémy. — Recherches sur les semences de moutarde noire et blanche. (*C. r.*, t. IX, p. 817.)

Bunsen. — Tension de vapeur du cyanogène liquide. (*Poggend. Ann.*, t. XLVI, p. 101.)

L.-R. Lecanu. — De l'état sous lequel existe l'urée dans l'urine. (*Journal de pharmacie*, p. 133, et *Ann. ch.* (2), t. LXXIV, p. 90.)

Reiset. — Recherches sur quelques cyanoferrures doubles. (*C. r.*, t. IX, p. 243.)

1840.

Longchamps. — Note sur la combinaison du cyanure de mercure et du chlorure de potassium. (*C. r.*, t. XI, p. 360.)

Robiquet et Bussy. — Notice sur l'huile volatile de moutarde (*C. r.*, t. X, p. 4.)

1841.

Bouis. — Sur la transformation de l'acide urique en acide hippurique sous l'influence de l'acide benzoïque. (*C. r.*, t. XIII, p. 386.)

Langlois. — Action du gaz ammoniac sur les charbons ardents; formation de cyanhydrate d'ammoniaque, et dégagement d'hydrogène. (*C. r.*, t. XII, p. 253, et *Ann. Ch.* (3), t. I, p. 111.)

1842.

Pelouze. — Mémoire sur l'urée et l'allantoïne. (*Ann. Ch.* (3), t. VI, p. 65.)

1843.

R.-C. Campbell. — Sur les ferrocyanides. (*Ann. Ch.* (3), t. VIII, p. 373.)

V. Gerdy. — Note sur l'analyse des cyanures. (*C. r.*, t. XVI, p. 25.)

Jacquemyns. — Sur la préparation du bleu de Prusse. (*Ann. Ch* (3), t. VII, p. 295.)

Zeise. — Sur le produit de l'action du chlore sur le sulfocyanhydrate d'ammonium. (*Ann. Ch.* (3), t. IX, p. 121.)

1844.

Balard. — Note sur quelques cyanures métalliques. (*C. r.*, t. XIX, p. 909.)

C. Gerhardt. — Sur les produits de la distillation sèche des sulfocyanures. (*C. r.*, t. XVIII, p. 158.)

Voelckel. — Recherches sur les produits de la décomposition de l'acide sulfocyanhydrique. (*Annalen*, t. XLIII, p. 74.)

1845.

Bouis. — Action du chlore sur le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau, sous l'influence des rayons solaires (*C. r.*, t. 21, p. 226 et *Ann. Ch.* (3), t. XX, p. 446.)

Gerhardt. — Transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail. (*C. r.*, t. XX, p. 894.)

A. Laurent. — Sur les combinaisons cyaniques azotées. (*C. r.*, t. XX, p. 850.)

A. Laurent et Ch. Gerhardt. — Sur les mellonures. (*C. r.*, t. XXI, p. 679.)

1846.

A. Laurent. — Sur la chlorocyanilide. (*C. r.*, t. 22, p. 695.)

J.-M. Monthiers. — Note sur une combinaison du bleu de Prusse et de l'ammoniaque. (*C. r.*, t. XXII, p. 435.)

Ad. Würtz. — Note sur la formation de l'uréthane par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool. (*C. r.*, t. XXII, p. 503.)

1847.

Heinsk. — Nouvelles recherches sur la créatine. (*C. r.*, t. XXIV, p. 500.)

J. Liebig. — Présence de la créatine dans la chair musculaire. (*C. r.*, t. XXI, p. 69.)

Ad. Würtz. — Mémoire sur les combinaisons du cyanogène. (*C. r.*, t. XXIV, p. 436.)

1848.

A. Laurent. — Sur les polycyanures. (*C. r.*, t. XXVI, p. 295.)

E. Millon. — Mémoire sur le dosage de l'urée. (*C. r.*, t. XXVI, p. 119.)

L. Possoz et A. Boissière. — Notice sur la fabrication des cyanures par l'azote de l'air. (*C. r.*, t. XXVI, p. 203.)

Würtz. — Note sur l'éther cyanique et sur le cyanurate de méthylène. (*C. r.*, t. XXVI, p. 368.)

Id. — Recherches sur les éthers cyaniques et leurs dérivés. (*C. r.*, t. XXVII, p. 241.)

1849.

Chevreul. — Note relative à l'action de la lumière sur le bleu de Prusse exposé au vide. (*C. r.*, t. XXIX, p. 294.)

E. Cozo. — Note sur l'action physiologique du cyanure de potassium. (*C. r.*, t. XXVIII, p. 780.)

A. W. Hofmann. — Action des acides sur la cyanilide et la dicyanomélaniline. (*C. r.*, t. XXVIII, p. 543.)

Wœhler. — De la présence de l'allantoïne dans l'urine. (*C. r.*, t. XXIX, p. 9.)

1850.

Ch. Gerhardt. — Sur la composition du mellon et des mellonures. (*C. r.*, t. XXX, p. 318.)

A. Laurent et Ch. Gerhardt. — Recherches sur de nouvelles combinaisons d'amendes amères. (*C. r.*, t. XXX, p. 404.)

A. Laurent. — Sur les combinaisons du cyanogène avec l'hydrogène sulfuré. (*C. r.*, t. XXX, p. 618.)

Plücker et Beer. — Mémoire sur les axes magnétiques des cristaux et leur relation avec la forme cristalline et les axes optiques. (Prussiate jaune de potasse et prussiate rouge). (*Pogg. Annalen*, t. LXXXI, p. 115 et t. LXXXII, p. 42.)

A. Reynoso. — Note sur plusieurs combinaisons nouvelles de l'ammoniaque avec les cyanoferrures, et en particulier avec le cyanoferrure de nickel. (*Ann. Ch.* (3), t. XXX, p. 252 et *C. r.*, t. XXX, p. 409.)

Wœhler. — Sur le titane. (Cyanhydrate de chloride de titane. (*Ann. Chim. et Phys.* (3), t. XXIX, p. 185.)

1851.

Bertagnini. — Recherches sur l'hydrure de benzoïle nitré. (*C. r.*, t. XXXII, p. 688.)

H. Bouilhet. — Mémoire sur le cyanure double de potassium et d'argent et sur son rôle dans l'argenture électro-chimique. (*C. r.*, t. XXXIII p. 613, et *Ann. Ch.* (3), t. XXXIV, p. 153.)

Cloëz et Cannizzaro. — Recherches sur les amides cyaniques. (*C. r.*, t. XXXII, p. 62.)

Echevarrira (de Madrid). — Note sur l'action du chlorure de cyanogène sur l'esprit de bois. (*C. r.*, t. XXXII, p. 597.)

I. Pierre. — Recherches sur les dilatations (Sulfocyanure de méthyle). (*Ann. de chimie.*)

Wurtz. — Recherches sur les urées composées. (*C. r.*, t. XXXII, p. 414.)

1852.

Anderson. — Sur la constitution et sur les produits de décomposition de la codéine (sulfocyanhydrate de codéine). (*Annalen der chemie und pharmacie*, nouvelle série, t. I, p. 341.)

H. Debus. — Sur quelques produits de décomposition du bioxysulfocarbonate d'éthyle et sur la décomposition spontanée des substances organiques. (*Annalen*, 2e s., t. VI, p. 253, et *Ann. de chimie* (3), t. XXXVI, p. 232.)

V. Dessaignes. — Note sur les combinaisons de quelques amides (urée).

(*Ann. ch.* (1), t. XXXIV, p. 113.)

Fordos et Gélis. — Note sur l'analyse commerciale du cyanure de potassium. (*C. r.*, t. XXXV, p. 224.)

Haidinger. — Mémoire sur les rapports de la couleur intérieure et de la couleur superficielle des corps (cyanure double de platine et de magnésium, de platine et de lithium, etc.). (*Sitzungsberichte der Akad. der Wissenchaften zu Wien*, t. VIII, p. 97.)

A. Laurent. — Combinaisons du chlorure, du bromure et de l'iodure de cyanogène avec l'ammoniaque. (*Ann. ch.* (3), t. XXXVI, p. 341.)

Id. — Sur les combinaisons uriques. (*C. r.*, t. XXXV, p. 629.)

Mazade. — Découverte de l'acide rhodanhydrique dans une ammoniaque du commerce. (*C. r.*, t. XXXV, p. 803.)

Løwig et Schweizer. — Sur le stibéthyle (cyanure de stibéthyle). (*Annalen*, t. LXXV, p. 316, et *Ann. ch.* (3), t. XXXIV, p. 102.)

A. Reynoso. — Action de l'eau à une haute température, et sous une forte pression, sur les cyanures. (*C. r.*, t. XXXIV, p. 795.)

De Ruolz. — Réclamation de priorité à l'occasion de la communication de H. Bouilhet. (*C. r.*, t. XXXIV, p. 248.)

N. Socoloff. — Sur l'existence de la créatinine dans l'urine de veau. (*Ann. ch.* (3), t. XXXIV, p. 492.)

G. Staedeler. — Sur l'acide uroxanique, produit de décomposition de l'acide urique. (*Annalen*, 2e série, t. II, p. 286, et t. IV, p. 119, et *Ann. ch.* (3), t. XXXIV, p. 489.)

1853.

Babo et Hirschbrunn. — Sur la sinapine (sulfocyanhydrate). (*Annalen*, n. s., t. VIII, p. 1, et *Ann. ch.* (3), t. XXXVIII, p. 103.)

Bischoff. — Expériences sur la production de l'urée. (*C. r.*, t. XXXVI, p. 875.)

A. Cahours. — Recherches sur un nouvel alcali dérivé de la pipérine (Pipéridine). (*Ann. ch.* (3), t. XXXVIII, p. 76.)

A. Dufau. — Sur quelques combinaisons du cuivre avec le cyanogène. (*C. r.*, t. XXXVI, p. 1099.)

Landolt. — Cyanure de stibméthylium. (*Ann. ch.* (3), t. XXXVII, p. 66.)

Liebig. — Sur quelques combinaisons de l'urée, et sur une nouvelle méthode de déterminer le chlorure de sodium et l'urée dans l'urine. (*Annalen*, n. s., t. IX, p. 289, et *Ann. ch.* (3), t. XXXIX, p. 86.)

Wurtz. — Sur les dédoublements des éthers cyaniques. (*C. r.*, t. XXXVII, p. 180.)

1854.

M. Berthelot et S. de Luca. — Production artificielle de l'essence de moutarde. (*C. r.*, t. XXXIX, p. 746 et *Ann. ch.* (3), t. XLIV, p. 495.)

Bischoff. — Sur la sécrétion de l'urée considérée comme donnant la mesure des métamorphoses des tissus. (*Annalen*, n. s., t. XII, p. 101, et *Ann. ch.* (3), t. XLI, p. 194.)

Brame. — Acide cyanhydrique retrouvé dans un cadavre humain, trois semaines après la mort. (*C. r.*, t. XXXIX, p. 968.)

Cahours et Cloëz. — Recherches relatives à l'action du chlorure de cyanogène sur les bases ammoniacales. (*C. r.*, t. XXXVIII, p. 354.)

Dessaignes. — Recherches sur quelques produits de transformation de la créatine. (*C. r.*, t. XXXVIII, p. 839.)

Limpricht. — Sur les combinaisons de l'oxyde de mercure avec l'allantoïne. (*Annalen*, n. s., t. XII, p. 94.)

E. Saint-Evre. — Note sur un nouveau sel double à base de mercure (combinaison de cyanure et d'oxalate de protoxyde de mercure). (*Ann. ch.* (3), t. XLI, p. 461.)

Stenhouse. — Sur la réaction du brome sur l'acide picrique. (*Annalen*, t. XV, p. 307.)

A. Strecker. — Recherches sur l'hydrocyanaldine. (*C. r.*, t. XXXIX, p. 55.)

Id. — Sur un nouveau corps renfermant les éléments de l'aldéhyde ammoniaque et de l'acide prussique. (*Annalen*, n. s., t. XV, p. 257.)

Williamson. — Cyanure de phényle. (*Proceedings of the royal Society*, t. VII, p. 18.)

A. Wurtz. — Mémoire sur les éthers cyaniques et cyanuriques, et sur la constitution des amides. (*Ann. ch.* (3), t. XLII, p. 43.)

Zinin. — Sur les urées copulées. (*Journ. für prackt. chem.*, t. LXII, p. 355.)

1855.

O. Beckmann. — Sur un nouveau sel d'urée. (*Annalen*, n. s., t. XV, p. 367.)

Berthelot et S. de Luca. — Production artificielle de l'essence de moutarde. (*C. r.*, t. XLI, p. 21.)

Ch. Gerhard. — Sur les mellonures. (*Traité de Ch. organique*, t. I, p. 462 et *C. r.*, t. XL, p. 1205.)

Id. — Note concernant le nouvel acide cyanique. (*C. r.*, t. XLI, p. 528.)

Liebig. — Sur un nouvel acide cyanique, l'acide fulminique. (*Annalen*, n. s., t. XIX, p. 282 et *C. r.*, t. XLI, p. 293.)

Id. — Recherches sur les mellonures. (*C. r.*, t. XL, p. 1077.)

Id. — Sur la constitution du mellon. (*Annalen*, n. s, t. XIX, p. 357.)

A. Reynoso. — Action de l'eau à haute température et sous une forte pression sur les cyanures et sulfocyanures. (*Ann. ch.* (3), t. XLV, p. 107.)

A. Riche. — Action du chlore sur le sulfocyanure de méthyle. (*Ann. ch.* (3), t. XLIII, p. 295.)

H. Will. — Recherches sur quelques combinaisons doubles du sulfhydrate de sulfocyanure d'allyle. (*Ann. ch.* (3), t. XLIII, p. 344.)

1856.

Béchamp. — Extrait d'une thèse sur les substances albuminoïdes et leur transformation en urée. (*Ann. ch.* (3), t. XLVIII, p. 348.)

Id. — Sur l'urée. (Thèse Strasbourg et *C. r.*, t. XLIII, p. 548.)

Berthelot et S. de Luca. — Allyle et éthers allyliques. (*Ann. ch.* (3), t. XLVIII, p. 293.)

H.-L. Buff. — Sur la constitution et la nature chimique des hydrogènes combinés (préparation et propriétés du sulfocyanure d'éthylène). (*Annalen*, t. C, p. 219, n. s., t. XXIV.)

Claus. — Sur quelques combinaisons de sulfocyanogène. (*Annalen*, t. XCIX, p. 48, n. s., t. XXIII.)

Cloetta. — Sur l'existence de l'acide urique dans le tissu pulmonaire. (*Journal für prakt. chem.*, t. LXVI, p. 211.)

Gössmann. — Sur la formation du sulfocyanure d'argent cristallisé. (*Annalen*, t. C, p. 76, n. s., t. XXIV.)

L. Hilkenkamp. — Sur deux combinaisons doubles du cyanogène avec le cuivre et l'ammoniaque. (*Annalen*, t. XCVII, p. 218.)

Kolbe. — Sur un nouveau mode de formation de l'hydrure de benzoyle (au moyen du cyanure de benzoyle, de l'acide chlorhydrique et du zinc). (*Annalen*, t. XCVIII, n. s., t. XXII, p. 344.)

H. Kopp. — Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides (cyanure de méthyle, de phényle). (*Annalen*, t. XCVIII, p. 367.)

A. Levol. — Nouveaux modes d'essai du plomb et de l'antimoine sulfurés (au moyen d'un mélange de ferrocyanure et de cyanure de potassium). (*Ann. Chim.* (3), t. XLVI, p. 472.)

Limpricht. — Nouveau mode de transformation du benzonitile. (*Annalen*, t. XCIX, p. 117, n. s., t. XXIII.)

Longet. — Du sulfocyanure de potassium considéré comme un des éléments normaux constituants de la salive. (*C. r.*, t. XLII, p. 481.)

Natanson. — Sur deux nouveaux modes de formation de l'urée. (*Annalen*, t. XCVIII, p. 287, n. s., t. XXI.)

Picard. — Sur l'urée. (*Thèse, Strasbourg* et *C. r.*, t. XLIII, p. 548.)

1857.

Becker. — Formation artificielle de l'acide margarique (par l'action de la potasse sur le cyanure de cétyle.) (*Annalen*, t. CII, n. s., t. XXVI, p. 209.)

A. Cahours et Hofmann. — Recherches sur une nouvelle classe d'alcools (cyanure d'allyle, urée allylique, etc..). (*Ann. ch.* (3), t. L, p. 432.)

L. Chichkoff. — Sur la constitution rationnelle de l'acide fulminique. (*Ann. Ch.* (3), t. XLIX, p. 310.

Gallois. — Expériences sur l'urée et les urates. (*C. r.*, t. XLIV, p 734.)

H. Hlasiwetz. — Transformation de l'acide urique en acide mycomélique. (*Annalen*, t. CIII, p. 211, n. s., t. XXVII.)

A. Kékulé. — Sur la constitution du fulminate de mercure. (*Annalen*, t. CI. n. s., t. XXV.)

H. Kopp. — Recherches sur les volumes spécifiques des combinaisons liquides (§ 16. Combinaions contenant du cyanogène). (*Ann. Ch.* (3), t LI, p. 458.)

Levol. — De l'essai du minerai d'étain, (au moyen du cyanure de potassium). (*Ann. Ch.* (3), t. XLIX, p. 87.)

Muller. — Recherche sur le cerveau, (présence de la créatine et de l'acide urique. (*Annalen*, t. CIII, p. 131, n. s., t. XXVII.)

Neubauer. — Sur la décomposition de l'acide urique dans l'économie. (*Ann. ch.* (3), t. XLIX, p. 112, et *Annalen*, t. XCIX, p, 206.)

A. Strecker. — Sur une nouvelle base dans le liquide musculaire (Sarcine). (*Annalen*, t CII, n. s , t XXVI, p. 204.)

Ch. Tissier. — Note sur la composition d'un nouveau cyanure double d'aluminium et de fer. (*C. r.*, t. XLV, p. 232.)

Weltzien. — Sur la formation de quelques amides et de quelques urées. (*Annalen*, t. C, p. 191, n. s., t. XXIV.)

Wurtz. — Note sur l'acide caproïque. (Préparation de cyanure d'amyle. (*Ann. Ch.* (3), t. LI, p. 358.)

1858.

Sam. Bang. — Sur les cyanures argentico-alcalins. (*Ann. Ch.*, (3) t. LIII, p. 462.)

Beilstein. — Sur la murexide. (*Annalen*, t. CVII, p. 176, n.s., t. XXXI.)

Bœtger. — Préparation du prussiate de potasse rouge. (*Jahresbericht des physikalischen, Vereins in Frankfurt* et *R. Ch. app.*, t. I, p. 241.)

A. Cahours. — Recherches sur les corps isomères (cyanosalicyle). (*Ann. Ch.* (3), t. LII, p. 189 et 199.)

A. S. Couper. — Sur une nouvelle théorie chimique (formules de constitution de quelques composés cyaniques). (*Ann. Ch.* (3), t. LIII, p. 469.)

Hadow — Sur l'action des agents oxydants sur les sulfocyanures. (*Journal of the chemical Soc.*, vol. XI, n° XLII, p. 174.)

A. W. Hofmann. — Recherches sur les bases phosphorées urées mixtes à azote et phosphore. (*C. r.*, t. XLVII, p. 1014.)

Id. — Sur un nouveau mode de formation de la triéthylamine. (*Ann. Ch.* (3), t. LII, p. 502.)

Id. — Transformation des diamides. Cyanate et sulfocyanure de phényle. (*C. r.*, t. XLVII, p. 422 et *Ann. Ch.* (3), t. LIV, p. 200.)

A. Kékulé. — Sur la constitution du fulminate de mercure. (*Annalen*, t. CV, p. 279, n. s., t. XXIX.)

Em. Kopp. — De la préparation de la murexide et de son emploi comme matière colorante. (*R. Ch. app.*, t. I, p. 79.)

Langlois. — Sur la formation du cyanogène. (*Ann. Ch.* (3), t. LII, p. 326.)

Leconte. — Procédé de dosage de l'urée par l'hyperchlorite de soude. (*C. r.*, t. XLVII, p. 237.)

Liebig. — Sur l'oxalane. (*Annalen* CVIII, p. 126, *n. s.*, t. XXXII.)

Id. — Sur la créatinine et l'acide cyanurique de l'urine de chien. (*Annalen*, t. CVIII, p. 354, *n. s.*, t. XXXII.)

Noellner. — Sur la préparation du prussiate de potasse. (*Annalen*, CVIII, p. 8, *n. s.*, t. XXXII.)

Ch. Ozanam. — Note sur les propriétés anesthésiques de l'acide cyanhydrique, et sur l'oxygène comme antidote de ce corps. (*C. r.*, t. XLVII, p. 483.)

L. Possoz. — Observation sur certaines différences d'action entre la potasse et la soude, à l'égard de diverses matières organiques dans la production des cyanures. (*C. r.*, t. XLVII, p. 210 et p. 648, et *Ann. ch.* (3), t. LVI, p. 301.)

A. Rosing et L. Chichkoff. — Note sur l'action du cyanhydrate d'ammoniaque sur l'alloxane. (*C. r.*, t. XLVI. p. 104.)

E. Roussin. — Note sur un nouveau mode de production du cyanogène. (*C. r.*, t. XLVII, p. 875.)

Id. — Sur un nouveau cas de production des cyanures. (*R. Ch., app.* t. I, p. 100.)

Scherer. — Présence de la xanthine dans l'économie comme élément normal; identité de la sarcine et de l'hypoxanthine. (*Annalen*, CVII, p. 314, *n. s.*, t. XXXI.)

Schlagdenhauffen. — Présence de l'acide sulfocyanhydrique dans les produits de l'épuration du gaz. (*R. Ch. app.*, t. I, p. 100.)

Id. — Note sur la décomposition du cyanure de mercure par les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle. (*C. r.*, t. XLVII, p. 740.)

A. Strecker. — Sur la sarcine. (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. CVIII, p. 129, *n. s.*, t. XXXII.)

Id. — Sur la transformation de la guanine en xanthine. (*Annalen*, t. CVIII, p. 141, *n. s.*, t. XXXII.)

Ch. de Thann. — Sur le platinocyauure d'éthyle. (*Annalen* CVII, p. 315, *n. s.*, t. XXXI.)

Tuttle. — Préparation de l'éthylamine à l'aide de l'urée. (*Annalen*, t. CI, p. 283, *n. s.*, t. XXV.)

Vogel et Reischauer. — Sur la présence de l'hydrogène sulfuré et de l'acide cyanhydrique dans la fumée de tabac. (*R. Ch. app.*, t. I, p. 99)

Veltzien. — Préparation de l'acide cyanique et de l'ammélide avec l'urée. (*Annalen*, t. CVII, p. 219, *n. s.*, t. XXXI.)

1859.

Ed. Becquerel. — Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. (Composition de la lumière émise par les platino-cyanures). (*Ann. ch.* (3), t. LVII, p. 40 et p. 104.)

R. Boettger — Transformation du ferrocyanure de potassium en ferricyanure. (*Journal prakt.*, t. LXXVI, p. 238.)

Buignet. — Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide prussique des cyanures. (*Journal de pharmacie et chimie*, t. XXXV, p. 168.)

A. Habich et H. Limpricht. — Sur les produits de décomposition de l'éther cyanique et sur l'acide biéthylcyanurique. (*Annalen*, t. CIX, p, 101, *n. s.*, t. XXXIII.)

V. Hall. — Recherches sur les sulfocyanures et le cyanate de naphtyle. (*Philosophical Magazine*, t XVII, p. 304)

Halma, Grand, Dubalde et Gaucheron. — Des conditions physiques et chimiques qui doivent présider à la composition de tout fébrifuge succédané du sulfate de quinine, et en particulier du cyanoferrure de sodium et de salicine. (*C. r.*, t. XLVIII, p. 259.)

O Hesse, — Note sur une combinaison de cyanure de mercure avec l'acétonitrile. (*Annalen*, t. CX, p. 202, *n. s.*, t. XXXIV.)

H. Hlasiwetz. — Action réductive du cyanure de potassium sur l'acide picrique. (*Annalen* CX, p. 289, *n. s.*, t. XXXIV.)

Id. — Action de l'iodoforme sur le sulfocyanure de potassium. (*Annalen*, t. CXII, p. 184, *n. s.*, t. XXXVI.)

L. C. Le Voir. — Production de cyanogène par la combustion du gaz de l'éclairage. (*Journal prakt.*, t. LXXVI, p. 445.)

W. Lieke. — Sur le cyanure d'allyle. (*Annalen*, t. CXII, p. 316, *n. s.*, t. XXXVI.

Limpricht. — Sur un nouveau dérivé de l'acide urique, l'oxalantine. (*Annalen*, t. CXI, p. 133, *n. s.*, t. XXXV.)

A. Lœwenthal. — Sur le ferrocyanure d'étain. (*Journal prakt.*, t. LXXVII, p. 321.)

Nachbaur. — Sur le corps appelé cyanoforme. (*Annalen*, t. CX, p. 303, *n. s.*, t. XXXIV.)

Poiseuille et Gobley — Recherches sur l'urée. (*C. r.*, t. XLIX, p. 164.)

Rammelsberg — Sur la forme et la composition des cyanures doubles de potassium. (*Pogg. Annalen*, t. CVI, p. 491.)

F. Reindel. — Nouveau mode de production du ferricyanure de potassium. (*Journal prakt.*, t. LXXVI, p. 342.)

Scherer. — Sur l'existence de l'hypoxanthine, de la xanthine et de la guanine dans l'organisme. (*Annalen*, t. CXII, p. 257, *n. s.*, t. XXXVI.)

Schlagdenhauffen. — Note sur la production des éthers sulfocyanhydriques. (*Ann. ch.* (3), t. LVI, p. 297, et *C. R.*, t. XLVIII, p. 228.)

Id. — Note sur l'action des iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle sur quelques cyanures. (*C. r.*, t. XLVIII; p. 228.)

H. Schwanert. — Sur quelques dérivés de l'acide hippurique. (*Annalen*, t. CXII, p. 59, *n. s.*, t. XXXVI.)

G. Staedeler. — Sur la présence de l'urée dans l'organe des plagiostomes. (*Journal prakt.*, t. LXXVI, p. 58.)

Id. — Sur la xanthine. (*Annalen*, t. CXI, p. 28.)

Ch. Tissier. — Cyanure double d'aluminium et de fer. (*Journal de ph. et de ch., Février.*)

F. Wœhler. — Note sur le séléniocyanure d'allyle. (*Annalen*, t. CIX, p. 125.)

Wurtz. — Présence de l'urée dans le chyle et dans la lymphe. (*C. r.*, t. XLIX, p. 52.)

1860.

Ad. Baeyer. — Sur la nature de l'acide allophanique. (*Annalen*, t. CXIV, p. 156, n. s., t. XXXVIII.)

Beilstein. — Note relative à l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanurique. (*Annalen*, t. CXVI, p 357, n. s., t. XL.)

H. Caron. — Sur la cémentation du fer par le cyanogène. (*Ann. ch.* (3), t. LX, p. 210.)

L. Chichkoff. — Sur la formule rationnelle de l'acide fulminique. (*C. r.*, t. LI, p 99.)

Czudnowicz. — Sur les platino-cyanures de cérium et de lanthane. (*Journ. prakt*, t. LXXX, p. 16.)

Dichl. — Action de l'hyposulfite de soude sur le sulfate de chaux et sur les ferrocyanures et les ferricyanures. (*Jahresbericht der physikalischen Vereins zu Frankfurt* 1859 *et Journal prackt*, t. LXXIX, p. 430.)

Griess et Leibius. — Sur les combinaisons du cyanogène avec les acides amidés. (*Annalen*, t. CXIII, p. 332, n. s. t. XXXVII.)

Hadow. — Sur la composition des platini-cyanures. (*Chemical News*, mars, p. 183.)

Heintz. — Décomposition spontanée de l'alloxane. (*Pogg. Annalen*, t. CXI, p. 436, et t. CXII, p. 79.)

A. W. Hofmann. — Recherches sur les polyammoniaques et remarques sur les urées. (*Proceedings of the Royal Society*, t. X, p. 598.)

Reinhold Hoffmann. — Sur la fabrication du prussiate jaune. (*Annalen*, t. CXIII, p. 81.)

Kypte et Neger. — Sur quelques nouveaux composés sélénicyanhydriques. (*Annalen*, t. CXV, p. 207, n.s., t. XXXIX.)

Langlois. — Action de l'iode sur une solution concentrée de cyanure de potassium. Production instantanée de cristaux d'iodo-cyanure de potassium. (*C. r.*, t. LI, p. 29.)

Liebig. — Oxamide par l'eau et le cyanogène en présence de l'aldéhyde. (*Annalen*, t. CXIII, p. 1, n. s. t. XXXVII.)

Id. — Sur la transformation du cyanogène en oxamide. (*Annalen*, t. CXIII, p. 246, n. s., t. XXXVII.)

Margueritte et de Sourdeval. — Sur la cyanuration du baryum et la production de l'ammoniaque avec l'azote de l'air. (*C. r.*, t. L, p. 1100.)

Millon. — Sur le sulfocyanhydrate d'ammoniaque. (*R. ch. app.*, t. II, p. 395.)

Nylander. — Sels doubles formés par le cyanure de mercure. (*Journal prakt*, t. LXXIX, p. 379.)

Ch. Oppermann. — Préparation du cyanure de zinc. (*Journ. de pharm. et de chimie*, 3e série, t. XXXVIII, p. 321.)

Otto. — Action du chlore sur le cyanure d'éthyle. (*Annalen*, t. CXVI, p. 191, n. s. t. XL.)

A. Reimann et L. Carius. — Sur l'acide ferro-cyanhydrique. (*Annalen*, t. CXIII, p. 39, n. s., t. XXXVII.)

Max. Simpson. — Sur le cyanure d'éthylène et l'acide succinique. (*Proceedings of the Royal Soc.*, t. X, p. 571.)

Staedeler. — Procédé pour l'extraction de la xanthine et des corps analogues des organes des animaux. (*Annalen*, t. CXVI, p. 102.)

A. Strecker. — Sur la décomposition de l'alloxane sous l'influence des cyanures. (*Annalen*, t. CXIII. p. 47, n. s., t. XXXVII.)

1861.

Andrews et Tait. — Sur l'action des décharges électriques sur le cyanogène. (*Annales ch.* (3), t. LXII, p. 110.)

A. Baeyer. — Faits pour servir à l'histoire du groupe de l'acide urique. (*Annalen*, t. CXIX, p. 126, n. s. t. XLIII.)

Berthelot. — Formation de l'acide oxalique par l'oxydation des cyanures. (*Ann. ch.* (3), t. LXI, p. 458.)

C. Brodie. — Note sur l'oxydation et la désoxydation du peroxyde d'hydrogène. (*Proceedings of the Royal Soc.*, t. XI, p. 442.)

Davanne. — Dangers que présente le cyanure de potassium. (*R. ch. app.*, t. III, p. 182.)

Ed. Davy. — Sur quelques applications du ferro-cyanure de potassium à l'analyse. (*Chemical News*, p. 274, mars.)

Dolfus. — Sur l'isopurpurate de potasse. (*R. ch. app.*. t. III, p. 260.)

Gélis. — Procédé de fabrication des cyanures et des prussiates. (*R. ch. app.*, t. III, p. 146.)

Harry Napier Draper. — Action de la lumière sur le composé de ferrocyanide de fer et d'oxalate d'ammoniaque. (*Rép. ch. app.*, t. III, p. 404.)

Hofmann. — Sulfocyanate de phényle, d'éthyle, d'allyle, etc. (*Ann. ch.* (3) t. LXII, p. 424.)

Id. — Dicyanure et disulfocyanate d'éthylène-hexéthyl-diphosphonium. (*Ann. ch.* (3), t. LXIII, p. 308.)

Id. — Combinaisons parabaniques. (*C. r.*, t. LII, p. 1059.)

Id. — Action du cyanate d'éthyle sur l'urée. (*C. r.*, t. LII, p. 1011.)

Langlois. — De la production du chlorure et du bromure de cyanogène. (*Ann. ch.* (3), t. LXI, p. 480.)

Carey Lea. — Sur la préparation de l'urée artificielle au moyen du prussiate de potasse. (*Silliman's American journal*, septembre, et *R. ch. app.*, t. III, p. 439.)

Linnemann. — Sur le sulfure de cyanogène. (*Annalen*, t. CXX, p. 36, n. s. t. XLIV.)

Loebe. — Faits pour servir à l'histoire de la créatinine. (*Journal prakt*, t. LXXXII, p. 170.)

Margueritte et de Sourdeval. — Emploi du cyanure de baryum pour la cémentation du fer. (*C. r.*. t. LII, p. 683.)

Martius. — Sur quelques cyanures des métaux du platine. (*Annalen*, t. CXVII, p. 257.)

E. Millon. — Acide prussique et métamorphose paracyanique. (*C. r.*, t. LIII, p. 842, et *Rép. ch. app.*, t. III, p. 460.)

Neubauer. — Sur la créatinine. (*Annalen*, t. CXIX, p. 27, n. s. t. XLIII.)

Oppenheim. — Sur les réactions du nitroprussiate de soude. (*Cheminal News*, p. 21, janvier.)

Max. Simpson. — Synthèse des acides succinique et pyrotartrique (au moyen des cyanures d'éthylène et de propylène). (*Proceedings of the Royal Soc.*, t. XI, p 190.)

Ad. Strecker. — Etude sur la guanine. (*C. r.*, t. LII, p. 1210.)

Id. Transformation de l'acide parabanique en cholestrophane. (*C. r.*, t. LII, p. 1269.)

Id. — Recherches sur les relations chimiques qui existent entre la guanine, la

xanthine, la théobromine, la caféine et la créatinine. (*Annalen*, t. CXVIII, p. 151, n. s. t. XLII.)

Volhard. — Recherches sur les urées des ammoniaques diatomiques. (*C. r.*, t. LII, p. 664.)

1862.

N. Clark. — Préparation industrielle des cyanures alcalins. (*Polytechnisches Centralblatt*, p. 411 et *R. ch. app.*, t. IV, p. 166.)

E. Davy. — Sur l'emploi du cyanure jaune dans les analyses par les liqueurs titrées. (*Philosiphical Magazine* (4), t. XXI, p. 214.)

C. Finckh. — Sur le biuret. (*Annalen*, t. CXXIV, p. 331, n. s., t. XLVIII.)

Flajolot. — Nouvelle méthode de dosage du cuivre et essai du ferrocyanure de potassium. (*Ann. des mines*, p. 313, octobre.)

Fleury. — Sur une transformation de l'urée. (*C. r.*, t. LIV, p. 519, et *Rép.*, *ch. pure*, t. IV, p. 155.)

Garrod. — Recherche de l'acide urique dans le sérum. (*R. Ch. app.*, t. IV p. 397.)

Gélis. — Fabrication du prussiate de potasse (deuxième partie). (*R. Ch.*, t. XL, p. 370.)

Graham. — Préparation des substances colloïdes par la dialyse. (Ferrocyanure de cuivre. Bleu de Prusse neutre. Ferrocyanure de fer.) (*Ann. Ch.*, (3) t. LXV, p. 180.)

J. Haag. — Sur le cyanodiamide et une nouvelle base qui en dérive. (*Annalen*, t. CXXII, p. 22, n. s., t. XLVI.)

Henneberg, Stohmann et Rastenberg. — Sur le dosage de l'acide hippurique, de l'urée, etc., dans l'urine des herbivores. (*Annalen*, t. CXXIV p. 181, n. s., t. XLVIII.)

Hlasiwetz. — Sur quelques combinaisons de l'acide xanthique. (*Annalen*, t. CXXII, p. 87, n. s , t. XLVI.)

Hofmann. — Action du cyanate d'éthyle sur la diéthylamine et la triéthylamine. (*C. r.*, t. LIV, p. 258.)

Huebner. — Sur le cyanure d'acétyle. (*Annalen*, t. CXXIV, p. 315, n. s., t. XLVIII.)

Husemann. — Faits pour servir à l'histoire du sulfocyanure d'ammonium et des urées. (*Annalen*, t. CXXIII, p. 64, n. s., t. XLVII.)

Jeanjean. — Note sur les urées sulfurées. (*C. r.*, t. LV, p. 330.)

O. Mendius. — Sur une nouvelle métamorphose des nitriles. (*Annalen*, t. CXXI, p. 129, n. s., t. XLV.)

H. Rose. — Dosage du cyanogène. (*Pogg. Ann.*, t. CXV, p. 494 et 557.)

Schutzenberger. — Mémoire sur l'acétate de cyanogène. (*C. r.*, t. LIV, p. 154.)

Strecker. — Sur une oxydation remarquable produite par l'alloxane. (*Annalen*, t. CXXIII, p. 363, n. s., t. XLVII.)

Georges Ville. — Action de l'urée et de l'éthylurée sur la végétation. (*C. r.*, t. LV, p. 32.)

Woufor. — Sur un cyanure complexe de fer, de cuivré et de potassium. (*Journal of the chemical Society*, t. XV. p. 357.)

Wurtz. — Note sur les urées composées. (*R. Ch.*, p. t. IV, p. 199.)

1863.

Ad. Baeyer. — Recherches sur les dérivés uriques. (*Annalen*, t. CXXVII, p. 1 et 199 et n. s., t. LI.)

Berthelot et Péan de Saint-Gilles. — Action du cyanogène sur l'aldéhyde. (*C. r.*, t. LVI, p. 1171 et *Ann. Ch.* (4), t. I, p. 382.)

Braun. — Action du sulfocyanure de potassium sur les combinaisons du molybdène et recherche de ce métal. (*Journal prakt.*, t. LXXXIX, p. 125.)

B. C. Brodie. — Sur l'oxydation et la désoxydation effectuées par les peroxydes alcalins sur le ferro et sur le ferricyanure de potassium. (*Journal of Chemical Society* (deuxième série), t. I, p. 316.)

Cléve. — Sur quelques combinaisons du sultocyanure de mercure avec d'autres sulfocyanures. (*Oefvers of Akad Foerhandl*, t. XX, p. 9 et *S. Ch.*, t. II, p. 37.)

Davanne et Girard. — Action du sulfocyanure d'ammonium sur le composé d'albumine et d'argent. (*R. Ch. app.*, t. V, p. 115.)

Enz. — Sur la quantité d'acide cyanhydrique qu'on peut obtenir des noyaux de prunier. (*Wittstein's Vierteljahr*, t. XII, p. 57.)

Fleck. — Procédé de fabrication des cyanures et des prussiates. (*Polytechnisches Centralblatt*, p. 717.)

Froehde. — Action de l'hyposulfite de soude sur les cyanures à chaud. (*Pogg. Ann.*, t. CXIX, p. 317.)

Bence Jones. — Sur la présence de la xanthine dans l'urine. (*Chemical Society*, t. XV, p. 78.)

F. Kuhlmann fils. — Note sur quelques sels organiques de thallium: urate, cyanures, cyanate. (*Ann. Ch.* (3), t. LXVII, p. 431.)

A. Lamy. — Cyanure de thallium. (*Ann. Ch.* (3), t. LXVII, p. 407.)

Meynier. — Emploi du sulfocyanhydrate d'ammoniaque. (*R. Ch. app.* t. V, p. 48.)

E. Millon. — Préparation du sulfocyanure d'ammonium. (*R. Ch. app.*, t. V, p. 326.)

Murphy. — Sur la recherche toxycologique de l'acide cyanhydrique. (*Wittstein's Vierteljarh.*, t. XII, p. 115.)

Poensgen. — Sur la cyano-carbamide et sur l'acide dicyânique. (*Annalen*, t. CXXVIII, p. 339, n. s., t. LII.)

Reinecke. — Sur le sulfo-cyanure de chromammonium et ses combinaisons (*Annalen*, t. CXXIV, p. 103, n. s., t. L.)

Reynolds et Dawson. — Préparation du sulfocyanure d'ammonium et de potassium. (*Polytechnisches Centralblatt*, p. 1446)

Roussin. — Action de la lumière sur le nitroprussiate de soude. (*R. Ch., app.* t. V, p. 478.

Schafarik. — Sur l'acide ferricyanhydrique et sur le nitroprussiate de soude. (*Journal prakt.*, t. XC, p. 18.)

E. Sell. — Sur quelques composés de la série toluique. (*Annalen*, t. CXXVI, p. 153, n. s., t. L.)

Max. Simpson. — Sur les acides qu'on peut dériver des cyanures des radicaux oxygénés, des alcools diatomiques et triatomiques. (*Procedings*, t. XIII, p. 44 et *Ann. Ch.* (4), t. II, p. 484.)

Zabelin. — Détermination de l'acide urique dans les urines. (*Annalen*, 1863, supplém., t., II, p. 313.)

1864.

A. Baeyer. — Recherches sur le groupe urique. (*Annalen*, t. CXXX, p. 129 et t. CXXXI, p. 291.)

C. D. Braun. — Nitrocyanure de cobalt. (*Journal prakt.*, t. XCI, p. 107.)

Bussy et Buignet. — Recherches sur l'acide cyanhydrique. (*Ann. Ch.* (4), t. III, p. 232 et *C. R.*, t. LVIII, p. 788 et *p.* 841.)

Cahours. — Action du cyanure de potassium sur le chlorobenzol. (*Ann. Ch*, (4), t. III, p. 435.)

Cléve — Sur quelques combinaisons du sulfocyanure d'or. (*Oefversof akad. Foerhandl*, t. XX, p. 233 et *Journal prakt.*, t. XCIV, p. 14.)

A. Dupré. — Sur le travail mécanique et ses transformations (Cyanogène). (*Ann. Ch.* (4), t. I, p. 200.)

Erlenmeyer. — Sur l'iodocyanamylène. (*Zeitschrift fur chemie und pharm.*, t. VI, p. 345 et *Ann. Ch.* (4), t. II, p. 492.)

Faisley. — Action de l'hydrogène sur les polycyanures organiques. (*Chemical Society*, p. 362, octobre.)

C. Finck. — Sur les produits de décomposition du thionurate d'ammoniaque. (*Annalen*, t. CXXXII, p. 298, décembre.)

Hardy. — Décomposition de l'acide urique par le brome et action de la chaleur sur l'alloxane. (*Ann. Ch.* (4), t. II, p. 372.)

Heintz. — Sur le dosage de l'acide urique dans les urines. (*Annalen*, t. CXXX, p. 179, n. s., t. LIV.)

Hlasiwetz et Grasbowski. — Sur l'action de l'éther oxalique dans l'urée. (*Jenasche Zeitschreift*, etc. t. I, p. 4 et p. 494.)

Huebner. — Sur le bromure de cyanacétyle et le cyanure de bromacétyle. (*Annalen*, t. CXXXI, p. 66, n. s., t. LV.)

Jacquemin. — Préparation du cyanure d'ammonium. (*Bull. Société industrielle de Mulhouse*, mars 1864.)

A. Knop. — Sur une combinaison de cyanamide et d'aldéhyde. (*Annalen* t. CXXX, p. 253, n. s., t. LV.)

A. Lallemand. — Note sur les cyanures de cuivre et quelques-unes de leurs combinaisons. (*C. R.*, t. LVIII, p. 750.)

R. Maly. — Sur les urates d'ammoniaque. (*Journal prakt.*, t. XCII, p. 10.)

Mueller. — Sur une nouvelle manière de former les acides malonique et succinique. (*S. Ch.*, t. I, p. 167.)

Muller. — Sur une substance rouge qui se forme par l'action du cyanure de potassium sur l'éther chloracétique. (*Zeitschrift für chemie und pharmacie*, p. 382.)

Nehrhane et Hübner. — Sur le cyanure de phosphore. (*Annalen*, t. CXXXII, p. 277.)

Otto. — Action du chlore sur le cyanure d'éthyle. (*Annalen*, t. CXXXII, p. 181.)

Id. — Action de l'amalgame de sodium sur l'acide hippurique. (*Annalen*, t. XXXII, p. 271.)

Pelouze et Cahours. — Recherches sur les pétroles d'Amérique (composés cyanés). (*Ann. ch.* (4). t. I, p. 5.)

Schaller. — Sur la préparation du ferricyanure d'ammonium. (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, p. 78, février.)

Id. — Préparation du ferricyanure double d'ammoniaque et de potassium. (*S. ch.*, t. II, p. 93.)

Strecker et Reineck. — Sur quelques dérivés de l'allantoïne et de l'acide urique. (*Annalen*, t. CXXXI, p. 119, n. s., t. LV.)

Weltzien. — Sur le cyanurate d'urée. (*Annalen*, t. CXXXII, p. 219, novembre.)

Id. — Sur la formation du cyanogène et l'action de l'ammoniaque sur le charbon rouge. (*Annalen*, t. CXXXII, p. 224.)

Id. — Transformation de la cyamélide en acide cyanique. (*Annalen*, t. CXXXII, p. 224, novembre.)

Wurtz. — Cyanate d'amylène. (*Ann. ch.* (4), t. III, p. 151.)

1865.

Almen. — Sur la présence de la xanthine dans le foie. (*Journ. prakt.*, t. XCVI, p. 98.)

Berthelot. — Recherches de termochimie. (*Ann. ch.* (4), t. VI, p. 427.)

Brun. — Sur une nouvelle réaction de l'acide cyanhydrique. (*Zeitschrift für analyt. chemie*, t. III, p. 464.)

W. Z. Clozen. — Sur les sulfocyanures métalliques. (*Journ. prakt*, t. XCVI, p. 349.)

E. Dürr. — Sur la présence de la xanthine dans l'urine. (*Annalen*, t. CXXXIV, p. 45, n. s., t. LVIII.)

Finck. — Action du cyanure de potassium sur l'acide chrysammique. (*Annalen*, t. CXXXIV, p. 229.)

M. Gal. — Recherches sur les éthers cyaniques. (*C. r.*, t. LXI, p. 527 et *Soc. ch.*, t. VI.)

Id. — Etude de quelques nouvelles combinaisons formées par l'acide cyanhydrique. (*C. r.*, t. LXI, p. 643 et *Soc. ch.*, t. IV, p. 431.)

A. Gautier. — Sur une combinaison d'acide cyanhydrique et d'acide iodhydrique. (*C. r.*, t. LXI, p. 380 et *Bulletin Soc. ch.*, t. IV, p. 88.)

W. Heintz. — Sur un dérivé éthylé de l'hydantoïne et sur la formation des l'acide hydantoïque à l'aide du glycocolle. (Action de l'urée sur l'éthylglycocolle. (*Annalen*, t. CXXXIII, p. 65, n. s. t. LVII.)

Dr Hirschsprung. — Sur la cristallisation de l'urée à la surface de la peau. (*Journ. de Phar. et de chim.*, t. II, p. 247.)

Hlasiwetz. — Action de l'éther oxalique sur l'urée. (*Annalen*, t. CXXXIV, p. 115, n. s., t. LVIII.)

A. Lallemand. — Sur le cyanure de cuivre ammoniacal. (*C. r.*, t. LX, p. 1142,)

Limpricht. — Créatine dans les liquides musculaires. (*Annalen*, t. CXXXIII p. 293, n. s., t. LVII.)

Mareker. — Action de l'acide azoteux sur la créatine. *Annalen*, t. CXXXIII, p. 305, n. s. t. LVII.)

A. Morren. — De la flamme du gaz cyanogène. (*Ann. ch.* (4), t. IV, p. 305.)

Pfaundler et Oppenheim. — Action du cyanure de potassium sur l'acide dinitrophénique. (*Soc. ch.*, t. IV, p. 99.)

Rautenberg. — Sur le dosage de l'urée et de l'ammoniaque dans l'urine. (*Annalen*, t. CXXXIII, p. 55, n. s., t. LVII.)

Rheineck. — Sur l'action du sodium sur l'allantoïne. (*Annalen*, t. CXXXIII, p. 219, n. s., t. LVIII.)

Reinecke et Beilstein. — Sur les combinaisons cyaniques des aldéhydes aromatiques. (*Zeitschrift für chemie*, t. I, p. 464.)

G. Salet. — Sur la formule du chlorure de cyanogène liquide. (*C. r.*, t. LX, p. 535.)

Alex. Saytzeff. — Action du cyanate de potasse sur l'éther monochloracétique. (*C. r.*, t. LX, p, 671.)

H. Schiff et E. Becht. — Sur le cyanure de cuivre ammoniacal. (*C. r.*, t. LX, p. 33.)

Weltzien. — Transformation du ferricyanure rouge de potassium en ferrocyanure jaune. (*Annalen*, t. CXXXVI, p. 166.)

1866.

Barock. — Préparation du sulfocyanure de potassium. (*Chem. News*, septembre, p. 109.)

A. Baeyer. — Sur l'allantoïne et l'acide hydantoïque. (*Annalen*, t. CXXXVI, p. 276.)

Berthelot. — Oxycyanure de cuprosacétyle. (*Ann. ch.* (4), t. IX, p. 391.)

Bloxam. — Sur la réduction de l'oxyde d'étain par le cyanure de potassium. (*Chem. soc.*, t. III, p. 97, 2e s.)

Boussingault. — Dosage de l'acide cyanhydrique dans les kirschs. (*Ann. ch.* (4), t. VIII, p. 235.)

H. Gal. — Recherches sur les éthers cyaniques. (*C. r.*, t. LXIII, p. 888 et *Soc. ch.*, t. VI, p. 435.)

A. Gautier. — Action des composés acides chlorés, bromés, iodés et sulfurés sur les éthers éthyl et méthylcyanhydriques. (*C. r.*, t. LXIII, p. 920.)

Id. — Sur la préparation des chlorures de cyanogène. (*S. ch.*, t. V, p. 403.)

Hadow. — Sur les nitroprussiates, leur composition et leur préparation. (*Chem. News*, t. XIII, p. 247, mai.)

Heintz. — Sur les éthers sulfocyaniques. (*Annalen*, t. CXXXXI, p. 223.)

Heintzel. — Sur l'acide malonique et barbiturique. (*Annalen*, t. CXXXXI, p. 129, n. s. t. LXIII, août.)

O. Hermes. — Recherches sur les combinaisons sulfocyaniques. (*Journal prakt.* t. XCVII, p. 465.)

Hofmann. — Synthèses de la guanidine. (*Journal prakt. ch.*, t. XCVIII, p. 86.)

Lecoq de Boisbaudran. — Sursaturation du cyanure de mercure. (*Ann. ch.* (4), t. IX, p. 192.)

J. Lefort. — Sur l'existence de l'urée dans le lait des herbivores. (*C. r.*, t. LXII, p. 190 et 241.)

Liebig. — Sur le cyanurénate de baryte. (*Annalen*, t. CXL, p. 143, n. s., t. LXIV.)

Lœwe. — Sur la composition du sulfate d'acide urique. (*Journal prakt.* t. XCVII, p. 108.)

Martius. — Sur une combinaison de ferrocyanure de potassium avec les nitrates de potasse et de soude. (*Jour. prakt.*, t. XCVII, p. 502.)

H. Müller. — Sur l'hydrocyano-rosaniline. (*Zeitsch*, n. s. t. II, p. 2.)

Neubauer. — Sur la créatine et la créatinine. (*Annalen*, t. CXXXVII, p. 311 et 228, n. s. t. LXI.)

Roessler. — Sur les cyanures doubles de palladium. (*Zeitsch.*, n. s, t. II, p. 175.)

Hunge. — Sur la production des nitroprussiates par l'action des acides nitrique et sulfurique sur les prussiates. (*Zeitsch.* n. s. t II, p. 88.)

Id. — Action de l'acide hypoazotique sur le ferricyanure de potassium. (*Zeitsch.*, n. s. t. II, p. 82.)

Warington. — Action du cyanure rouge sur les sels ferriques. (*Chem. Soc.*, 2e sér., t. III, p. 27.)

Wurtz. — Sur une nouvelle classe d'urées composées. (*C. r.*, t. LXII, p. 944.)

1867.

S. Bariff. — Recherche du cyanogène en présence du chlore. (*Laboratory*, p. 345, août.)

J. J. Chydenius. — Sur la pseudo-urée hexilénique. (*C. r.*, t. LXIV, p. 975.)

Diakonow. — Sur les combinaisons du platino-cyanure de potassium, avec les matières albuminoïdes. (*Chem. News*, p. 201, octobre.)

H. Gal. — Action des hydracides sur l'éther cyanique obtenu par M. Cloëz en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de soude. (*Ann. ch.* (4), t. X, p. 22)

Gaube. — Sur le cyanure de thionyle. (*Annalen*, t. CXLIII, p. 263, n. s., t. LXVII, septembre,.)

A. Gautier. — Sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. (*C. r.*, t. LXV, p. 410.)

Id. — Sur une nouvelle série d'isomères des éthers cyanhydriques gras. (C. r., t. LXV, p. 468.)

Id. — Sur une nouvelle base dérivée de l'acide cyanhydrique. (*C. r.*, t. LXV, p. 472.)

Grangé. — Sur l'urée dans les urines des chlorotiques. (*Soc. ch.*, t. VIII, p. 402.)

Hofmann. — Sur une nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique. (*C. r.*, t. LXV, p. 335 et 389, et p. 448 et 484.)

De Lafollye. — Sur un mode de dosage du cuivre par le cyanure de potassium. (*C. r.*, t. LIV, p. 83.)

Langlois. — Sur la formation du cyanure d'ammonium. (*C. r.*, t. LXV, p. 964.)

Meves. — Recherches sur quelques sels de l'acide cyanacétique. (*Annalen*, t. CXLIII, p. 201.)

Mulhaeuser. — Réaction du cyanure de potassium sur la binitronapthaline. (*Zeitsch*, n. s., t. IX, p. 728.)

Neubauer. — Sur le dosage de la sarcine et de la xanthine dans la chair musculaire. (*Zeitsch analytisch ch.*, t. VI, p. 33 et *S. ch.*, t. VIII p. 421.)

Olshausen. — Sur une nouvelle combinaison obtenue par l'action du chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium. (*Laboratory*, p. 345, août.)

Phillipp. — Sur les sulfocyanures de mercure. (*Journal prakt.*, t. CI, p. 180.)

Poznanski. — Des effets de l'acide cyanhydrique sur l'organisme à l'état physiologique et à l'état pathologique. (*C. r.*, t. LXV, p. 608.)

Reindel. — Sur quelques cyanures doubles. (*Journ. pratk*, t. C, p. 6.)

Id. — Sur le bleu de Prusse. (*Journ. prakt*, t. CII, p. 38 et 255.)

Id. — Sur la production de l'acide cyanhydrique par le ferrocyanure de potassium et l'acide sulfurique. (*Journ. prakt*, t. CII, p. 207.)

Reynolds. — Sur une isomère du sulfocyanure. (*Chem. news*, t. XV, p. 287.)

Roesler. — Sur quelques sulfocyamures de chrome. (*Annalen*, t. CXLI, p. 185, *n. s.*, t. LXV.)

De Romilly. — Sur la production des cyanures. (*C. r.*, t. LXV, p. 865.)

Hugo Schiff. — Sur les urées condensées. (*C. r.*, t. LXV, p. 801.)

R. Schneider. — Sur le sulfure et le séléniure de cyanogène. (*Poggendorff's Annalen*, t. CXXIX, p. 634, et *Bull. soc. ch.*, t. VII, p. 391.)

Siersch. — Transformation de l'alcool éthylique en alcool propionique. (*Annalen*, t. CXLIV, p. 133.)

Max. Simpson et A. Gautier. — Sur une combinaison directe de l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique. (*C. r.*, t. LXV, p. 414.)

Skey. — Sur quelques sulfocyanates et sur les séparations de quelques bases. (*Chem. New.*, p. 201, octobre.)

Tollens. — Sur la production d'acide cyanhydrique par la méthylamine. (*Zeitsch*, *n. s.*, t. II, p. 516.)

Wheeler. — Action du peroxyde de manganèse sur l'acide urique. (*Zeitsch.*, n. s., t. II, p. 746, et *Bull. soc. ch.*, t. VII, p. 521.)

Id. — Action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanacétique. (*Zeitsch.*, n. s., t. III, p. 59, et *Bull. soc. ch.*, t. VIII, p. 116.)

1868.

Basarow. — Formation directe de l'urée par l'acide carbonique et l'ammoniaque. (*Zeitsch. n. s.*, t. IV, p. 204, et *Soc. ch.*, t. X, p. 250.)

G. Bayer. — Sur une nouvelle base homologue de la cyanéthine. (*Zeitsch.*, n. s., t. IV, p. 514, et *Bull. soc. ch.*, t. X, p. 413.)

Berthelot. — Union de l'azote libre avec l'acétylène, synthèse directe de l'acide cyanhydrique (*C. R.*, t. LXVII, p. 1141.)

Id. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques (appliquée aux composés cyaniques). (*Soc. ch.*, t. IX, p. 185.)

L. Buff. — Sur le volume spécifique de l'éther sulfocyanique. (*Deutsch. G.*, t. I, p. 205.)

Commaille. — Sur la présence de la créatinine dans le petit lait putréfié. (*Moniteur scientif. de Quesneville*, p. 1051.)

A. Descamps. — Sur les cyanures doubles analogues aux ferro et aux ferricyanures. (*C. r.*, t. LXVI, p. 628.)

Erlenmeyer. — Sur la synthèse de la guanidine. (*Annalen*, t. CXLVI, p. 259.

H. Gal. — Recherches relatives à l'action du chlorure de cyanogène sur le zinc éthyle. (*C. r.*, t. LXVI, p. 48.)

Gaube. — Sur le cyanure de triéthylsulphyle. (*Zeitsch*, n. s., t. IV, p. 628, et *Soc. ch.*, t. XII, p. 48.)

A Gautier. — Sur les carbylamines. (*C. r.*, t. LXVI, p. 1214.)

Id. — Sur les produits d'oxydation des carbylamines. (C. r., t. LXVII, p. 804.)

Id. — Sur l'isopropylcarbylamine et l'isopropylamine. (*C. r.*, t. LXVII, p. 723.)

Id. — Sur l'acétonitrile et le propionitrile. (*Soc. ch.*, t. IX, p. 2.)

F. Glatl. — Sur le dosage volumétrique des ferro et des ferricyanures. (*Sitzungs berichte der Kaiserlichen. Akademie zu Wien*, et *Soc. ch.*, t. IX, p. 202.)

Id. — Sur les combinaisons des cyanures métalliques avec l'ammoniaque. (*Soc. ch.*, t. X, p. 373.)

P. Griess. — Sur deux nouvelles bases. (Produit d'addition du cyanogène à l'acide amidobenzoïque). (*Deutch. G.*, p. 191 et *Soc. ch*, t. XII, p. 53.)

Id. — Action de l'urée sur les acides amidés aromatiques. (*Deutch. G.*, t. I, p. 47, et *Soc. ch.*, t. XII, p. 294.)

Hallwachs. — Sur l'acide dicyanamidique. (*Zeitsch, n. s.*, t. IV, p. 515, et *Soc. ch.*, t, II, p. 251.)

Hofmann. — Composés isomères des éthers sulfocyaniques. (*C. r.*, t. LXVI, p. 132.)

Hoppe-Seyler. — Action toxique de l'acide cyanhydrique. (*Archiv. für pathol. anat. und physiol., von Virchow*, t. XXXVIII, p. 435.)

Jezukowitsch. — Sur la chloracétylurée. (*Zeitsch, n. s.*, t. IV, p. 234.)

Bence Jones. — Sur la solubilité de la xantine (oxyde urique) dans l'acide chlorhydrique. (*Chem. Society*, p. 211, mai.)

Liebig. — Préparation de l'alloxane. (*Annalen*, t. CXLVII, p. 366, *n. s.*, t. LXXI.)

Linnemann. — Synthèse de l'alcool propylique normal de fermentation (propionitrile). (*Annalen*, t. CXLVIII, p. 251, novembre.)

Em. Meyer. — Dosage du cyanogène dans le ferrocyanure de potassium. (*Deutch.* G. t. I, p. 148, et *Soc. ch.*, t. XII, p. 46.)

Merz. — Procédé industriel pour transformer les hydrocarbures en cyanures

et leurs dérivés, c'est-à-dire en acides aromatiques et en corps amidés. (*Soc. ch*, t. IX, p. 335.)

R. Otto. — Sur quelques essais faits dans le but de préparer un cyanure de phényle sulfureux (de sulfobenzol). (*Zeitsch*, *n. s.*, t. III, p. 262.)

Reindel. — Sur un ferrocyanure trisodico-potassique. (*Journal prakt.*, t. CIII, p. 166.)

Scheitz, Marsh et Genther. — Sur l'oxamide et l'urée. (*Jena'she Zeitschrift*, n. s.,t. IV, p. 1.)

H. Schiff. — Sur les urées condensées. (*C. r.*, t. LXVII, p. 454.)

Id. — Sur les amides et les uréides de l'aldéhyde salicylique. (*Zeitsch, n s.*, t. IV, p. 636.)

Schmitt et Glutz. — Formation de l'oxamide par le cyanogène. (*Deutsch chemische gesellch. Berlin*, t. I, p. 66, et *Soc. ch.*, t. X, p. 405.)

Id. — Action de l'acide sulfurique sur le sulfocyanate d'éthyle. (*Deutch G.*, t. I, p. 166, et *Soc. ch.*, t. XII, p. 47.)

R. Schneider. — Action du chlorure de soufre sur le cyanure d'argent. (*Journal prakt.*, t. CIV, p. 83.)

Schœnbein. — Sur la recherche de l'acide cyanhydrique. (*Zeitsch*, *n. s.*, t. IV, p. 503.)

Schultzen et Filehne. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide urique, (*Deutch G.*, t. I,p. 150.)

Strauss. — Sur la toluylène urée. (*Annalen*, t. CXLVIII, p. 157.)

A. Strecker. — Sur la transformation de l'acide urique en glycocolle. (*C. r.*, t. LXVI, p. 558.)

L. Troost et P. Hautefeuille. — Sur quelques propriétés de l'acide cyanique. (*C. r.*, t. LXVII, p. 1195.)

Id. — Lois de la transformation de l'acide cyanique en ses isomères, et de la transformation inverse. (*C. r.*, t. LXVII, p. 1345.)

Id. — Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène, et de la transformation inverse. (*C. r.*, t. LXVI, p. 795.)

Id. — Sur la production du paracyanogène et sa transformation en cyanogène. (*C. r.*, t. LXVI, p. 735.)

Wanklyn et Gangé. — De l'action du permanganate de potasse en solution alcaline sur l'urée. (*Journal of the Chem. Society*, *n. s.*, t. VI, p. 25.)

Wanklyn et Chapman. — De l'action des permanganates alcalins sur les matières azotées. (*Chem. Soc.*, p. 161 ; *mai.*)

W. Weith. — Sur les nitroprussiates. (*Annalen*, t. CXLVII, p. 312, *n.* t. LXXI.)

Williams. — Note sur la préparation de l'urée. (*Chem. Soc.*, *n. s.*, t. VI p. 63.)

Th. Wilm et G. Wischin. — Action de l'éther chloroxycarbonique sur l'urée. (*Annalen*, t. CXLVII, p. 150.)

Zinin. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'essence d'amandes amères renfermant de l'acide cyanhydrique. (*Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. VII, p. 841.)

1869.

A. Béchamp. — Du *nitroferricyanure de sodium*, ou *nitroprussiate de soude*, utilisé pour étudier les altérations que les sulfures solubles et les sulfhydrates de sulfures subissent de la part de l'eau. (*Ann. ch.* (4), t. XVI, p. 210.)

Berthelot. — Recherches de thermochimie. (Synthèse de l'acide cyanhydrique). (*Ann. ch.* (4), t. XVIII, p. 162.)

Id. — Sur l'analyse immédiate de diverses variétés de carbone (azoture de carbone). (*Soc. chim.*, t. XII, p. 4 et 21.)

Blomstrand. — Faits pour servir à l'histoire des combinaisons conjuguées (platinocyanures, acide cyanique). (*Deutsch. G.*, t. II, p. 202.)

G. Bouchardat. — Nouvelle synthèse de la guanidine. (*C. r.*, t. LXIX, p. 911.)

Id. — Dosage de l'urée. Thèse de doctorat en médecine, Faculté de Paris.

Buff. — Action du chlorure mercurique sur la sulfocarbanilide. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 498.)

Hans Bunte. — Transformation de l'urée en éther carbonique. (*Annalen*, t. CLI, p. 186; n. s., t. LXXV.)

Curda. — Sur deux combinaisons de l'ammoniaque avec le cyanure double de fer et de cobalt. (*Akademie der Wissenschaften*, t. LVIII, p. 149.)

Darmstaedter et H. Wichelhaus. — Dérivés de la naphtaline (dicyanaphtaline. (*Deutsch. G.*, p. 356, et *Soc. ch*, t. XII, p. 479.)

A. Descamps. — Sur les cyanures doubles analogues aux ferro et aux ferricyanures, produits par les métaux de la classe du fer. (*Thèse de doctorat ès-sciences.* Faculté de Paris, n° 306.)

Dresler et Stein. — Sur l'urée hydroxylique. (*Annalen*, t. CL, p. 242; n. s., t. LXXIV.)

Eaton et Fittig. — Sur les cyanures de manganèse. (*Annalen*, t. CXLV, p. 157.)

Eghis. — Sur un polymère du bromure de cyanogène. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 159.)

Engler. — Sur la cyaphénine. (*Annalen*, t. CXLIX, p. 310.)

A. Gautier. — Des nitriles des acides gras. (*Ann. ch.* (4), t. XVII, p. 103.)

W. Gibbs. — Action de l'acide azoteux sur l'acide urique et ses dérivés. (*Silliman's American Journ.*, t. XLVIII, p. 215.)

Gintl. — Faits pour servir à l'histoire des cyanures métalliques doubles (*Berichte der Akad. zu Wien.*, t. LIX.)

Id. — Sur les combinaisons ammoniacales des cyanures doubles. (*Sitzungsberichte der K. K. Akademie zu Wien*, t. LX.)

P. Griess. — Action du cyanogène sur l'acide amido-benzoïque (*Zeitsch.*, n. s., t. IV, p. 389.)

Id. — Action de l'urée sur le glycocolle. (*Deutsch. G*, t. II, p. 106.)

Id. — Sur le diazocyanobenzol. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 369.)

Id. — Action du cyanogène sur l'acide anthranilique. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 415.)

Henry. — Sur les sulfocyanates alcooliques. (*Berichte der ch. Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 636.)

Hobrecker. — Action du sulfure de carbone sur la triphénylguanidine. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 689.)

Hofmann. — Sur la guanidine. (*Deutsch. G.*, t. I, p. 145.)

Julan. — Sur le cyanure de phénylène. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 164.)

Lamy et des Cloizeaux. — Ferrocyanure de thallium. (*Ann. ch.* (4), t. XVII, p. 331.

Liebig. — Action de la créatine et de la créatinine et de l'acide cyanhydrique sur la fermentation acétique. (*Comp. rendus des séances de l'Académie de Bavière*, t. II.)

Menschutkin. — Sur l'action du cyanate de potasse sur les acides amidés. (*Zeitsch.*, n. s., t. IV, p. 275.)

Id. — Action du cyanate de potasse sur les acides amidés et leurs dérivés. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 52.)

E. Meyer. — Cyanure d'indium et de potassium. (*Annalen*, t. CL, p. 137.)

Mulder et Monthaan. — Sur la créatine. (*Zeitsch*, n. s. t. V, p. 341.)

Neubauer. — Faits pour servir à l'analyse de l'urine. (*Zeitsch. analytische. Ch.*, n. s., t. VII, p. 225, et *Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 30.)

Otto. — Sur quelques dérivés de la phénylcarbamide. (*Deutsch. G.*, p. 408.)

Pazschke. — Action du sulfite et du cyanure de potassium sur l'épichlorhydrine. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 612.)

Reinuel. — Sur le bleu de Berlin. (*Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXC, p. 396.)

Reynolds. — Sur la combinaison sulfurée correspondante à l'urée. (*Chem. Society*, t. VII, p. 1.)

Schaer. — Sur quelques réactions des sels de cuivre en présence des cyanures. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 730, et t. III, p. 21.)

H. Schiff. — Sur les urées condensées. (*Annalen*, t. CLI, p. 186; n. s., t. LXXV.)

Schmeltzer et Birnbaum. — Sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'urée. (*Zeitsch.*, t. V, p. 206.)

Schultzen et Nencki. — Sur la formation de l'urée dans l'organisme. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 566.)

Schwartz. — Préparation du ferrocyanure de potassium. (*Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 399.)

Sokoloff. — Action de l'acide azoteux sur l'acide urique. (*Zeitsch.*, n. t. V, p. 78.)

G. Staedeler. — Sur un nouveau mode de formation des nitro-prussiates (*Annalen*, t. CLI, p. 1; n. s., t. LXXV.)

B. Tollens. — Sur l'essence de moutarde. (*C. R.*, t. LXVIII, p. 269.)

Troost et Hautefeuille — Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères. (*C. R.*, t. LXIX, p. 202.)

A. Vogel. — Sur la présence de l'acide cyanhydrique dans la fumée de tabac. (*Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 254.)

Volhard. — Synthèse de la créatine. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 318.)

Weith. — Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec le cyanure et le sulfocyanate d'argent. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 380.)

Welkow. — Sur les dérivés nitrés et amidés du cyanure de naphtyle. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 407.)

Weselsky. — Sur quelques cyanures doubles. (*Deutsch. G.*, t. II, p. 588.)

Wyrouboff. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les cyanoferrures. (*Ann. ch.* (4), t. XVI, p. 280.)

Id. — Sur quelques nouveaux ferro et ferricyanures décrits par M. Reindel. (*S. ch.*, t. XII, p. 98.)

1870.

F. A. Abel. — Sur les propriétés des corps explosibles. Fulminate de mercure. (*Ann. ch.* (4), t. XXI, p. 101.)

Baltzer et Merz. — Sur la dicyanaphtaline. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 614.)

A. Béchamp. — Sur la formation de l'urée par l'action de l'hypermanganate de potasse sur les matières albuminoïdes. (*C. R.*, t. LXX, p. 866.)

Berthelot. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques (composés cyaniques). (*Ann. ch.* (4), t. XX, p. 392.)

Bischoff. — Action du chlore sur l'acide cyanhydrique en solution alcoolique. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 760.)

Bolas et Groves. — Sur la bromopicrine. (*Chem. Soc.* (2), t. VIII, p. 153).

A. Cahours et H. Gal. — Note relative à de nouveaux composés, résultant de l'union de l'acide cyanique et des différents éthers cyaniques avec les éthers des acides amidés de la série aromatique. (*C. R.*, t. LXXI, p. 462.)

Clocz. — Observations relatives au travail de Hofmann et Olshausen sur les isomères des éthers cyanuriques. (*S. ch.*, t. XIV, p. 165.)

Id. — Réclamation de priorité pour la découverte des éthers cyaniques et cyanuriques. (*C. R.*, t. LXX, p. 1172.)

M. Croullebois. — Cyanogène. Indices pour les lumières élémentaires; dispersions partielles et totale (*Ann. ch.* (4), t. XX, p. 185).

Erlenmeyer. — Sur les guanidines substituées. (*Deutsch. G*, t. III, p. 896.)

Genz. — Faits pour servir à l'histoire des dérivés xylidiques. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 225.)

Glinsky. — Sur la cyanochlorhydrine de la glycérine allylique. (*Zeitsch*, t. VI, p. 513.)

Glutz. — Sur les combinaisons sulfocyaniques. (*Annalen* (3), t. CLIII, p. 310.)

Griess. — Sur la benzocréatine. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 703.)

Hahn. — Action du cyanure de potassium sur les sulfures métalliques. (*Chemisches Centrablatt*, p. 240.)

Hallwachs. — Sur l'acide amidodicyanique. (*Annalen*, t. CLIII, p. 293.)

Paul Havrez. — Emploi direct du suint pour fabriquer les prussiates. (*Moniteur scientifiq.*, t. XII, p. 121.)

Hofmann et Otto Olshausen. — Sur les isomères des éthers cyaniques. (*Deutsch. G*, t. III, p. 269.)

Hofmann. — Sur les isomères des éthers cyanuriques. (*C. R.*, t. LXXI, p. 35.)

Id. — Sur les mélamines substituées. (*S. ch.*, t. XIV, p. 161, et *Deutsch. G.*, t. III, p. 264.)

Id. — Action du cyanogène sur l'aniline et sur la triphénylguanidine. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 763.)

Ireland Junior. — Sur le cyanotoluylène. (*Zeitsch.*, n. s., t. V, p. 612.)

Knapp. — Sur une nouvelle méthode de dosage de la glucose (au moyen du cyanure de mercure). (*Annalen*, t. CLIV, p. 252.)

O. Lœw. — Transformation de l'albumine en urée. (*Journ. prakt.*, n. s., t. II, p. 289.)

Melms. — Action de l'acide cyanique sur l'acroléine. *Deutsch. G.*, t. III, p. 759.)

Menschutkin. — Faits relatifs aux urées. (*Journ. de la Soc. chim. russe*, t. I, p. 33; et *Annalen*, t. CLIII, n. s. t. LXXVII.)

Merz et Weith. — Sur la décomposition de la sulfo-carbaniline et des composés analogues. (*S. ch.*, t. XIII, p. 164.)

Id. — Nouveau mode de formation de la triphénylguanidine. (*S. ch.*, t. XIII, p. 245.)

Id. — Sur les réactions inverses dans la formation des guanidines trisubstituées. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 25.)

Otto. — Sur quelques dérivés du mercure diphényle. (*Journ. prakt.*, n. s., t. I, p. 179.)

O. Popp. — Sur la présence constante de l'urée dans la bile. (*Annalen.*, t. CLVI, p. 88.)

Reindel. — Remarque sur une critique de M. Wyrouboff. (*Zeitsch.*, t. VI, p. 147.)

Rinne et Tollens. — Sur le cyanure d'allyle ou crotonitrile. (*Zeitsch.*, t. V, p. 401; et *Annalen*, t. CLIX, p. 105.)

Schmidt. — Sur quelques dérivés de l'alcool propylique normal (sulfocyanate de propyle et cyanure). (*Zeitsch.*, t. VI, p. 576.)

Schœnn. — Recherche du cobalt par le sulfocyanate de sodium. (*S. ch.*, t. XIV, p. 213.)

P. Spence. — Préparation de bleu de Prusse et de cyanate de potasse. (*S. ch.*, t. XVI, p. 192.)

Strecker. — Sur l'acide uroxamique et sur la constitution de l'acide urique. (*Annalen*, t. CLV, p. 177.)

Tiemann. — Sur quelques nouveaux dérivés de la guanidine. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 6.)

Troost et Hautefeuille. — Chaleur de transformation de quelques isomères (acide cyanique). (*C. r.*, t. LXIX, 48.)

Id. — Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères. (*C. r.*, t. LXIX, p. 202.)

Weith. — Sur l'action du nitrate d'argent ammoniacal sur quelques cyanures doubles. (*Zeitsch*, n. s., t. V, p. 381, et *S. ch.*, t. XIII, p. 45.)

Wichelhaus. — Sur une base isomérique avec le cyanhydrate d'ammoniaque. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 2.)

Wittenstein. — Sur la cyanobenzidine. (*Deutsch. G.*, t. III, p. 723, et *S. ch.*, t. XIV, p. 381.)

Wolcott Gibbs. — Purification de l'acide urique du guano. (*Silliman's American Journ.*, t. XLVIII, p. 215.)

Wyrouboff. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les cyanoferrures. (*Ann. ch.* (4), t. XXI, p. 271.)

Id. — Réponse à une critique à propos des travaux de M. Reindel sur les ferrocyanures. (*S. ch.*, t. XIV, p. 145.)

1871.

Allen. — Sur l'emploi du ferricyanure de potassium pour distinguer le manganèse, le cobalt et le nickel. (*Chem. New.* t. XXIII, p. 290.)

Arzruni. — Sur les urées sulfurées. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 406.)

Bannow. — Sur le cyanate de potassium isomérique. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 253.)

Id. — Sur la guanidine. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 161.)

Id. — Sur la constitution de l'acide cyanique. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 409.)

G. Bayer. — Sur une base homologue de la cyanéthine. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 176.)

A. Béchamp. — Observations relatives à la note de M. E. Ritter concernant la formation de l'urée par les matières albuminoïdes et l'hypermanganate de potasse. (*C. r.*, t. LXXII, p. 1323.)

Berthelot. — Recherches thermochimiques sur la série du cyanogène. (*C. r.*, t. LXXIII, p. 448.)

Bolas et Ch. E. Groves. — Décomposition de la bromopicrine. (*Journ. of Chemical Society*, septembre.)

Cannizzaro. — Sur la monobenzylurée. (*Gazetta Chimica Italiana*, t. I, p. 41, et *Deutsch. G*, t. IV, p. 412.)

Claus. — Décomposition des urées sulfurées par l'acide azoteux. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 143.)

Deiss. — Procédé de fabrication du prussiate de potasse. (*Brevet* 93049, 4 novembre 1871, et *S. ch.*, t. XVIII, p. 427.)

Fleischer. — Sur une modification isomérique du sulfocyanate de potassium. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 190.)

Friswell. — Sur un nouveau sel double de thallium renfermant du cyanogène. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 529.)

Gintl. — Emploi du cyanure rouge en photographie. (*Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 387.)

E. Girard. — Sur la pseudotoluidine. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 984.)

Glutz et Fischer. — Sur les cyanacétones. (*Journ. prakt.*, n. s., t. IV, p. 526.)

Gore. — Sur le pouvoir dissolvant du cyanogène liquide. (*Chem. New.*, t. XXIV, p. 303, et *S. ch.*, t. XVII, p. 49.)

Henry. — Synthèse de l'acide oxalurique. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 644.)

Hofmann. — Sur les éthers isodicyaniques, intermédiaires entre les éthers cyaniques et cyanuriques. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 246.)

Id. — Sur le biuret (action de la chaleur sur l'urée, en présence de l'alcool amylique). (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 262.)

Huppert. — Action de l'acide monochloracétique sur la méthylguanidine et sur quelques combinaisons analogues. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 879.)

Jacobsen. — Combinaisons du chloral avec l'urée. (*Annalen*, t. CLVII, p. 243.)

Jacobsen et Emmerling. — Recherches synthétiques sur le groupe urique. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 297.)

G. Lebon. — Sur la xanthine et sa recherche dans les calculs vésicaux. (*C. r.*, t. LXXIII, p. 47.)

R.-H. Lee. — Sur le poids atomique du cobalt et du nickel (cobalticyanure de baryum). (*Silliman's American Journ.* (3), t. II, p. 44.)

Lieben et Rossi. — Dérivés de l'alcool butylique normal. Cyanure de butyle. (*Annalen*, t. CLVIII, p. 137.)

Rich. Maly. — Préparation du chlorhydrate de créatinine par l'urine. (*Annalen*, t. CLIX, p. 279.)

Moore. — Sur l'électrolyse de dérivés de substitution de l'acide acétique. Cyanacétate de potassium. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 519.)

Mulder. — Sur l'allantoïne et ses dérivés. (*Annalen*, t. CLIX, p. 349.)

Naumann. — Sur les tensions de dissociation de carbamate d'ammonium. (*Annalen*, t. CLX, p. 1, et *Deutsch. G.*, t. IV, p. 779 et 815.)

Nenki. — Recherches sur le groupe urique. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 722.

Pfankuch. — Sur le cyanoforme (*Journ. prakt.*, n. s., t. IV, p. 38.)

E. Reynolds. — Action de l'aldéhyde sur les urées primaires. (*Chem. New.*, t. XXIV, p. 87.)

V. de Richter. — Action du cyanure de potassium sur la bromonitrobenzine. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 21.)

E. Ritter. — Sur la transformation des matières albuminoïdes en urée par l'hypermanganate de potasse. (*C. r.*, t. LXXIII, p. 1219.)

Toczinski. — Sur les platinocyanures et les tartrates de glucinium. (*Zeitsch.* t. VII, p. 275,)

Urech. — Sur une nouvelle cyanhydrine de l'acétone. (*Deutsch. G.*, t. IV, p. 652.)

H. Vogel. — Action de la lumière sur le cyanure rouge. (*Deutsh. G.*, t. IV, p. 90.)

Volhard. — Décomposition du cyanogène par l'acide chlorhydrique alcoolique. (*Annalen*, t. CLVIII, p. 118.)

Weidel. — Sur la sarcine. (*Annalen*, t. CLVIII, p. 353.)

Will. — Sur un nouveau principe de la graine de moutarde blanche. (*Zeitsch.* t. VII, p. 89, et *Sitzungsberichte der Akad. zu Wien.*, t. LXI, p. 178

A. Wüllner. — Sur le spectre du cyanogène. (*Annalen de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 481, et *Mémoire présenté à la Société d'Aix-la-Chapelle*, en juillet 1871.)

1872.

Amato. — Sur l'action du cyanure de potassium sur l'éther dichloracétique. (*Annalen*, t. CLXII, p. 389.)

Atterberg. — Sur les combinaisons bromées du molybdène (cyanure). (*Stockholm*, 1872, *thèse de doctorat*, et *S. ch.*, t. XVIII, p. 21.)

Berthelot. — Sur l'oxysulfure de carbone. Nouvelle synthèse de l'urée. (*Ann. ch.* (4), t. XXVI, p. 471.)

Bischoff. — Action du chlore et du brome sur l'acide cyanhydrique en solution alcoolique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 80, et *S. ch.*, t. XVII, p. 305.)

Id. — Cyanhydrate de monochloracétone. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 863, et *S. ch.*, t. XIX, p. 25.)

Bischoff et Pinner. — Sur le cyanhydrate de chloral. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 113, et *S. ch.*, t. XVII, p. 314.)

Id. — Cyanhydrate de chloral crotonique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 240, et *S. ch.*, t. XVII, p. 413.)

Buettger — Action de quelques métaux sur le ferricyanure de potassium (*Dingler's polytechnischen Journ.*, t. CCVI, p. 155.)

A. Claus et Koelver. — Sur le dichloroglycide (cyano-chloro-glycide). (*Deutsch. G.*, t. V, p. 358.)

A. Claus. — Action du cyanure de potassium sur l'iodure d'allyle. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 612.)

Clève et Hœglund. — Sur les combinaisons de l'yttrium et de l'erbium. (*S. ch.*, t. XVIII, p. 197.)

N. Gréhaut. — Dosage de l'urée à l'aide du réactif de Millon et de la pompe à mercure. (*C. r.*, t. LXXV, p. 143.)

Hagemann. — Sur quelques dérivés du choral (cyanures). (*Deutsch. G.*, t. V, p. 151, et *S. ch.*, t. XVII, p. 349.)

Henry. — Sur l'éther cyanoxycarbonique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 946.)

Hofmann. — Faits pour servir à l'histoire des bases éthyléniques (carbamide). (*Deutsch. G.*, t. V, p. 240, *S. ch.*, t. XVII, p. 452.)

Jehn. — Réaction des cyanures de cobalt et de nickel. (*Arch. für Pharm.*, t. CXCIX, p. 198.)

De Lafollye. — Sur un mode de dosage de cuivre par le cyanure de potassium. (*C. r.*, t. LXXIV, p. 1104.)

E. Letts. — Sur l'isocyanate et l'isocyanurate de benzyle. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 90.)

Id. — Sur un nouveau mode de formation des amides et des nitrides. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 669.)

Lossen et Schifferdecker. — Sur l'isurétine, base isomérique de l'urée. (*Zeitsch.*, t. VII, p. 594.)

Mulder. — Préparation de la bromacétylurée. (*Zeitsch.*, t. VII, p. 693.)

Id. — Sur la diglycolamidodiuramide. *Deutsch. G.*, t. V, p. 1011, et *S. ch.* t. XIX, p. 212.)

Nenki. — Recherches sur le groupe urique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 45 et p. 886, et *S. ch.*, t. XVII, p. 159, et t. XIX, p. 125.)

Narsdtrœm. — Sulfocyanates mercuriques doubles. (*S. ch.*, t. XVII, p. 345.)

Ossikovszky. — Recherche sur la guanidine. (*S. ch.*, t. XVIII, p. 161.)

Pfankuch. — Sur quelques combinaisons organiques préparées d'après une nouvelle méthode. Cyanoforme. (Cyanures de carbures d'hydrogène.) *Journ. prakt.*, n. s., t. VI, p. 97.)

Ponomareff. — Synthèse de l'acide parabanique. (*S. ch.*, t. XVIII, p. 97.)

Post et Huebner. — Remarque sur la production d'acide cyanhydrique par le dédoublement de la nitrobenzine et des combinaisons analogues. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 408.)

Rabuteau. — Effets physiologiques et élimination de l'urée introduite dans l'organisme. (*Union médicale*, 30 novembre 1872.)

Rabuteau et Massul. — Recherches sur les propriétés physiologiques et

les métamorphoses des cyanates dans l'organisme. (*C. r.*, t. LXXIV, p. 57.)

Rheineck. — Dosage du fer et de l'acide ferrocyanhydrique. (*Dingler's polytech. Journ.*, t. CCII, p. 154.)

F. Rhien. — Préparation du ferricyanure de potassium. (*Polytechnisches Centralblatt*, t. XXVII, p. 261.)

Salkowsky. — Faits pour servir à l'analyse de l'urine. (*Archiv. für pathologische Anatomie*, etc., t. LII, p. 58.)

Id. — Sur la combinaison argentique de l'hypoxanthine. (*Archiv. der Physiologie*, t. IV, et *Zeitsch*, t. X, p 349.)

Schmidt. — Sur l'action de l'oxychlorure de carbone liquide sur quelques amides (urée). (*Journ. prakt.*, n. s., t. V, p. 35)

Schultzen. — Sur la formation de l'urée dans l'économie. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 578.)

Schwanert. — Sur le dosage de l'acide urique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 312.)

R. F. Smith. — Obtention des prussiates rouge et jaune. (*Brevet anglais*, 425, 10 février 1872, et *S. ch.*, t. XVIII, p. 557.)

Steiner. — Recherches sur l'acide isocyanurique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 381.)

Strakosch. — Sur quelques dérivés de la benzylamine. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 692.)

Tawildarow. — Sur la méthylguanidine. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 477.)

Tollens. — Sur la synthèse de l'acide parabanique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 68, et *S. ch.*, t. XVII, p. 314.)

Id. — Sur le cyanure de l'alcool allylique. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 621, et *S. ch.*, t. XVIII, p. 323.)

Urech. — Sur quelques dérivés cyanés de l'acétone. (*Annalen*, t. CLXIV, p. 255.)

Wagner et Tollens. — Sur le cyanoxycarbonate d'allyle. (*Deutsch. G.*, t. V, p. 1045.)

Weddige. — Sur l'éther cyanoxycarbonique. (*Journ. prakt.*, n. s., t. VI, p. 117.)

Yvon. — Sur le dosage du cuivre par le cyanure de potassium. (*Journ. de pharm. et de ch* (31), t. XXXV, p. 168, et *C. r.*, t. LXXIV, p. 1252.)

1873.

Amato. — Préparation de l'éhter allophanique. (*Gazetta chemica*, p. 469, et *S. ch.*, t. XXII, p. 73.)

Baumann. — Sur les produits d'addition de la cyanamide. (*Annalen*, t. CLXVII, p. 77, et *S. ch.*, t. XX, p. 268; t. XXI, p. 308.)

Berthelot. — Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. (Cyanures,) (*Ann. ch.* (4), t. XXIX, p. 433.)

Id. — Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions (acides chlorydrique et cyanhydrique, en présence des bases). (*Ann. ch.* (4), t. XXX, p. 456 à 539.)

Id. — Sur les cyanures. (*C. r.*, t. LXXVII. p. 388.)

Bischoff. — Recherches sur le chloral (acide cyanique). (*Deutsch G.*, t. V, p. 86, et *S. ch.*, t. XVII, p. 267.)

A. Boillot. — Combinaison du cyanogène avec l'hydrogène sous l'influence des effluves électriques. (*C. r.*, t. LXXVI, p. 1132.)

Beymond. — Note sur le dosage de l'urée. (*Ann. ch.* (4), t. XXIX, p. 351.)

Claus. — Recherche sur l'urée sulfurée. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 726.)

Delitsch. — Nouvelle synthèse de la guanidine. (*Journal prakt.*, t. VIII p. 240.)

Drechsel. — Recherche sur la cyanamide. (*Journal prakt.*, n. s., t. VIII, p. 327.)

Van Embden. — Oxydation de l'allantoïne par le ferricyanure de potassium. (*Annalen.* t. CLXVII, p. 39.)

Fluckiger. — Sur les cyanhydrates d'alcaloïdes. (*Neues Jahrbuch für pharm.*, t. XXXVIII, p. 139.)

Fronmuller. — Sur le cyanure de thallium. (*Deutsch G.*, t. VI, p. 1178.)

E. Grimaux. — Synthèse de l'oxalylurée (acide parabanique). (*C. r.*, t. LXXVII, p. 1548.)

E. Girard. — Recherches sur les dérivés de la pseudotoluidine. (*S. C.*, t. XX, p. 391.)

Graeger. — Extraction de l'argent des bains de cyanure d'argent. (*Dingler's polytechn. Journ.*, t. CCIX, p. 200.)

Huppert. — Sur les acides uramidés. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1278.)

E. Jacquemin. — Pyrogallol et cyanure ferrique. (*Ann. ch.* (4), t. XXX, p. 570.)

Kekulé. — Action des sulfocyanates sur l'acide benzoïque. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 110.)

O. Lange. — Sur une nouvelle combinaison possédant la composition de l'acide cyanhydrique. (*Berichte der Deutsch. G.*, t. VI, p. 95.)

Loessner. — Action du trichlorure de phosphore, et du chlorure de benzoyle sur le sulfocyanate de potassium. (*Journal prakt.*, t. VII, p. 474.)

Maly. — Sur le dosage de l'acide urique. (*Annalen*, t. CLXV, p. 315.)

Menschutkine. — Sur l'acide parabanique et sur ses sels. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 196.)

Mulder. — Sur les dérivés métalliques et la constitution de la cyanamide. *Deutsch. G.*, t. VI, p. 655.)

Id. — Sur la synthèse de l'acide urique et sur l'acide iso-urique. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1233.)

Id. — Dérivés de l'acide urique (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1010.)

Id. — Action de l'ammoniaque sur la bromacétylurée. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1015.)

Id. — Sur l'urée argentique. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1019.)

Nencki. — Recherche sur l'urée sulfurée. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 598.)

Nencki et Leppert. — Action de l'anhydride acétique sur le sulfocyanate d'ammonium. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 902.)

Pawlinoff. — Sur l'origine de l'acide urique. (*Centralblatt*, 1873, n° 16, et *S. ch.*, t. XX, p. 473.)

Rabuteau. — Des variations de l'urée sous l'influence de la caféine, du café et du thé. (*C. r.*, t. LXXVII, p. 489.)

Rinne. — Combinaison de cyanure d'allyle et d'alcool. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 389.)

E. Roux. — Des variations dans la quantité d'urée excrétée avec une alimentation normale et sous l'influence du thé et du café. (*C. r.*, t. LXXVII, p. 365.)

Salkowoski. — Sur l'isocréatine. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 535.)

Skey. — Nouveau procédé de fabrication du sulfocyanate de potassium. (*Chem. New*, t. XXVII, p. 179.)

Tollens et Wagner. — Sur un hydrate de l'acide parabanique. (*Annalen*, t. CLXVI, p. 321, et *S. Ch.*, t. XX, p. 181.)

D. Tommasi. — Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chloré. (*C. r.*, t. LXXVI, p. 640, et *S. C.*, t. XIX, p. 213.)

Urech. — Sur la lactylurée. (*Annalen*, t. CLXV, p. 99, et *S. C.*, t. XIX, p. 307.)

Id. — Sur les dérivés cyaniques de l'aldéhyde. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1113.)

Volhard. — Sur la glycolylsulfurée. (*Annalen*, t. CLXVI, p. 383.)

Wallach. — Action du cyanure de potassium sur le chloral. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 114.)

Weddige. — Sur quelques dérivés de l'éther cyanoxycarbonique. (*Journa prakt.*, n. s., t. VII, p. 79.)

Weith. — Relations entre les essences de moutarde aromatiques et les cyanures. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 210.)

Id. — Sur les sulfurées aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 967.)

Id. — Sur la désulfuration de la diphénylsulfurée. (*Deutsch. G.*, t. VI, p. 1393.)

Wislicenus. — Sur l'acide hydantoïque obtenu par l'action de l'acide cyanique sur le glycocolle. (*Annalen*, t. CLXV, p. 103.)

F. Wurtz. — Action de l'iode sur l'acide urique. (*C. r.*, t. LXXVII, p. 1548.)

Yvon. — Sur un nouveau procédé de dosage de l'urée. (*S. ch.*, t. XIX, p. 3.)

1874.

Atterberg. — Sur les combinaisons du glucinium. (Cyanure, sulfocyanate). (*Transactions de l'Acad. des sciences de Stokholm*, t. XII, n°5, et *S. ch.* t. XXI, p. 157.)

Baumann et Hoppe-Seyler. — Sur l'acide méthylhydantoïque. (*Deutsch. G.* t. VII, p. 34).

Baumann. — Synthèse de la dicyanodiamidine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 446, et *S. ch.*, t. XXII, p. 165.)

Id. — Sur la dicyanodiamidine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1766, et *S. ch.*, t. XXIV, p. 70.)

Id. — Combinaison de sarcosine et de guanidine, et sur l'acide sarcosurique. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1151, et *S. ch.*, t. XXIII, p. 271.)

Beilstein et Kourbatoff. — Action de l'iode sur la chlorophénylsulfurée. (*S. ch.*, t. XXII, p. 257.)

Id. — Sur l'essence de moutarde phénylique chlorée et sur ses dérivés. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1489.)

Berthelot. — Nouvelles recherches sur la série du cyanogène. (*C. r.*, t. LXXVIII, p. 1085.)

Id. — Chaleur de formation des composés cyaniques depuis les éléments. (*C. r.*, t. LXXVIII, p. 1092.)

Billeter. — Sur le sulfocyanate de phényle. (*Dentsch. G.*, t. VII, p. 1753.)

Carstanjen. — Synthèse de l'oxaluramide. (*Journal prakt.*, n. s., t. IX, p. 143, et *S. ch.*, t. XXII, p. 172.)

Claus et Emde. — Recherches sur la série urique. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 226, et *S. ch.*, t. XXII, p. 160.)

Claus et Seippel. — Sur les acides thioprussiamiques. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 233, et *S. ch.*, t. XXII, p. 161.)

Claus et Siegfried. — Sur la sulfurée. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 235, et *S. ch*, t. XXII, p. 162.)

De Clermont. — Sur la trichloracétylurée. (*C. r.*, t. LXXVIII, p. 848.)

Cléve. — Combinaisons du thorium (platocyanure, ferrocyanure, sulfocyanate). *S. ch.*, t. XXI, p. 115.)

Id. — Combinaisons du lanthane. (Ferrocyanure, platocyanure et sulfocyanate) (*S. ch*, t. XXI, p. 196.)

Id. — Recherches sur le didyme. (Platocyanure, ferrocyanure, sulfocyanate.) (*S. ch.*, t. XXI, p. 246.)

Id. — Recherches sur l'erbium et l'yttrium (sulfocyanate). (*S. ch.*, t. XXI, p. 341.)

Conrad. — Préparation de la succynildiurée. (*Journal prakt.*, t. IX, p. 300, et *S. ch.*, t. XXII, p. 278.)

Conrad et Salomon. — Recherches sur les uréthanes sulfurées. (*Journal prakt.* (2), t. X, p. 28.)

Delitsch. — Action de l'éther chloroxycarbonique sur le sulfocyanate d'ammonium. (*Journal prakt.* (2), t. X, p. 116, et *S. ch.*, t. XXIII, p. 108.

Dœbner. — Sur les dérivés cyaniques et carboxyliques du diphényle. (*Annalen*, t. CLXXII, p. 109.)

Dupré. — Uromètre et azotimètre. (*S. ch.*, t. XXII, p. 113.)

R. Engel. — Sur la créatine. (*C. r.*, t. LXXVIII, p. 1707.)

Forster. — Sur le chlorure de mercure phénylammonium. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 294, et *S. ch.*, t. XXII, p. 197.)

Griess. — Nouveau mode de formation de la benzocréatine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 574. et *S. ch.*, t. XXII, p. 384.)

Id. — Sur la désulfuration de l'acide sulfocarbamidobenzoïque. (*Journal prakt.*, (2), t. IX, p. 315.)

Grimaux. — Action de l'acide cyanique sur l'oxaméthane. (*S. ch.*, t. XXI p. 195.)

Id. — Sur l'oxalurate d'éthyle et le cyanurate d'oxaméthane. (*C. r.*, t. LXXVIII, p. 354.)

Id. — Sur les uréides de l'acide pyruvique; synthèse d'un homologue de l'allantoïne. (*C. r.*, t. LXXIX, p. 1304.)

Id. — Sur les uréides de l'acide pyruvique; synthèse de l'acide parabanique. (*C. r.*, t. LXXIX, p. 1478.)

Id. — Sur les uréides de l'acide pyruvique et de ses dérivés bromés. (*C. r.* t. LXXIX, p. 526.)

Hartenstein. — Sur la constitution de quelques dérivés de la glycérine. (épicyanhydrine). *Journal prakt.*, n. s., t, VII, p. 295, et *S. ch.*, t. XXI, p. 79.)

Heintz. — Sur la lactylurée. (*Annalen*, t. CLXIX, p. 120, et *S. ch.*, t. XXI, p. 352.)

Henry. — Sur l'acide sulfocyanocarbonique et ses dérivés. (*Journal prak.* (2), t. IX, 461.)

J. Van 't Hoff. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide cyanacétique. (*S. ch.*, t. XXII, p. 486.)

Holst. — Sur quelques cyanures doubles de platine. (*Correspondance suédoise*, et *S. ch.*, XXII, p, 347.)

Jacquemin. — Recherches toxicologiques du cyanure de potassium en présence des cyanures doubles non toxiques. (*Ann. ch.* (5), t. IV, p. 135, et *C. r.*, t. LXXIX, p. 1499.)

Jolin. — Sur les combinaisons du cérium, (Sulfocyanate, ferrocyanure, ferricyanure, platinocyanure,) (*S. ch.*, t. XXI, 533.)

Mlle Julie Lermontoff. — Sur le sulfocyanate de méthylène. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1282, et *S. ch.*, t. XXIII, p. 503.)

Lossen. — Identité du phényle carbamido! avec la diphénylurée. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 841.)

Lossner. — Sur l'action du chorure de benzoyle sur le sulfocyanate de potassium en solution alcolique. (*Journal prakt.* (2), t. X, p. 235.)

D. Mac Creath. — Sur l'action des anhydrides d'acides sur la guanidine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1739, et *S. ch.*, t. XXIV, p. 295.)

Magnier de la Source — Etude de l'action des hypobromites sur les matières azotées de l'urine. Application au dosage de l'urée et de l'acide urique. (*S. ch.*, t. XXI, p. 290.)

Id. — Action du brome sur l'acide urique. Contribution à l'étude des iso-alloxanates et de la murexide. (*S. ch.*, t. XXII, p. 56.)

Maly. — Sur la sulfhydantoïne ou glycolylsulfurée. (*Annalen*, t. CLXVIII, p. 133, et *S. ch.*, t. XXI, p. 126.)

Menschoutkine. — Sels d'argent de l'acide parabanique. (*S. ch.*, t. XXI, p. 301.)

Id. — Acide diméthylparabanique. (*S. ch.*, t. XXI, p. 412.)

Id. — Sels de l'acide parabanique. (*S. ch.*, t. XXI, p. 490.)

Mulder. — Recherche sur la cyanamide. (*Deutsch.* G., t. 1631, et *S, ch,*, t. XXIII, d. 549.)

Mulder et Roorda Smit. — Recherches sur la cyanamide. Procédés de désulfuration. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1634 et *S. ch.*, t. XVII, p. 550.)

Musculus. — Sur un *papier réactif de l'urée*. (*C. r.*, t, LXXVIII, p. 132.)

Nencki. — Sur la guanamine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 775.)

Id. — Sur les dérivés de la guanidine (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1584, et *S. ch*, t. XXIII, p. 547.)

F. Pfankuch. — Préparation du cyanoforme. (*Journal prakt.*, n. s., t VI, p. 97, et *Ann. ch.* (5), t. I, p. 553.)

Phipson. — Sur le sulfocyanate d'ammonium et le sulfocyanogène. (*Chem. New.* t. XXIX, p. 160, et *S. ch.*, t. XXII, p. 275.)

Piccard. — Sur la sarcine, comme un principe constituant du frai de saumon. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1714, et *S. ch.*, t. XXIV, p. 94.)

J. Ponomareff. — Sur l'action de l'urée sulfurée et du bisulfure de carbone sur l'urée argentique. (*C. r.*, t. LXXVIII, p. 1486.)

Id. — Sur les transformations du persulfocyanogène. (*C. r.*, t. LXXIX, p. 135.

Proskauer. — Sur les séléniocyanates d'éthylène et de méthylène. *Deutsch. G.*, t. VII, p. 1279 et *S. ch.*, t. XXIII, p. 502.)

Russell. — Dosage de l'urée dans l'urine. (*Chemical New.*, t. XXIX, p. 259, et *S. ch.*, t. XXII, p. 594.)

Salkowski. — Action du cyanate de potassium sur la sarcosine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 116.)

Salomon. — Quelques remarques sur les relations qui existent entre l'acide allophanique, l'acide oxalurique et l'acide alloxanique. (*Journal prakt.*, n. s., t. IX, p. 290.)

Id. — Sur l'éther isocyanoxycarbonique. (*Journal prakt.*, n. s., t. IX, p. 298.)

Salomon et Manizt. — Sur quelques éthers xanthiques mixtes. (*Journal prakt.*, n. s., t. VIII, p. 114, et *S. ch.*, t. XXI, 350.)

Schutzenberger. — Recherches sur la levûre de bière (xanthine, guanine, sarcine). (*S. ch.*, t. XXI, 204.)

Sell et Zievold. — Sur le chlorure d'isocyanophényle. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 1228 et *S. ch.*, t. XXIII, p. 466.)

Volhard. — Sur l'acide sulfocyanacétique. (*Journal prakt.*, n. s., t. IX, p. 6.)

Id. — Nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'argent. (Sulfocyanate d'ammoniaque. (*Journal prakt.*, t. IX, p. 217.)

Id. Sur la sulfurée et la guanidine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 92.)

Id. — Sur la cyanamide. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 100.)

Vallach. — Sur un nouveau dérivé sulfuré de l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 902.)

Weith. — Sur la carbodiphénylimide. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 10.)

Id. — Sur la tétraphénylguanidine et la diphénylcyanamide. (*Deutsch. G.*, p 1303) t. VII, p. 843.)

Id. —Faits relatifs aux urées sulfurées et aux guanidines. (*Deutsch. G.*, t. VII, et *S. ch.*. t. XXIII, p. 509.)

Weith et Schreeder. — Sur les diphénylguanidines. (*Deutsch. G.*, t, VII, p. 93.)

Wippermann. — Sur l'acide tricyanhydrique, polymère de l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 767.)

Wittstein. — Sur le dosage du cyanure de potassium dans les bains d'argent. (*Dingler's polytech, journal*, t. CCXII, p. 137, et *S. ch.*, t. XXI, p. 565.)

Zimmermann. — Sur les combinaisons argentiques de la mélamine. (*Deutsch. G.*, t. VII, p. 288.)

1875.

Atterberg. — Sur quelques ferrocyanures. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 355.)

Barth. — Sur le ferrocyanure du tétraméthylammonium. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1484.)

Baumann. — Sur la formation de sulfurée par la cyanamide et sur sa combinaison avec le chlorure d'argent. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 26, et *S. ch.*, t XXIV, p. 134.)

Id. — Nouveau mode de formation du biuret. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 708.)

Beketoff. — Combinaisons du cyanogène avec les éléments de l'eau. (*S. ch.*, t. XXIII, p. 452.)

Bernsthein. — Sur les dérivés de l'acide α-toluique et phénylacétique. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 69.

Berthelot. — Recherches thermochimiques sur la série du cyanogène. (*Ann. ch.* (5), t. V, p. 433.)

Billeter. — Sur les sulfocyanates organiques. (*Deutsch. G.*, t, VIII, p. 462.)

Bischoff. — Sur les dérivés de l'acétone (cyanhydrine). (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1329.)

G. Bong. — Sur une matière colorante pourpre dérivée du cyanogène (*C. r.*, t. LXXX, p. 559.)

Id. — Sur les prussiates. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 264.)

C.-O. Cech. — Action simultanée du cyanure et du cyanate de potassium sur l'hydrate de chloral. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1174.)

Claus. — Sur quelques nouvelles combinaisons de la sulfurée. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 41.)

Id. — Action du cyanure de potassium sur quelques combinaisons haloïdes organiques. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 101. et *S. ch.*, t. XXIV, p. 295.)

Id. — Faits pour service à l'histoire de la sulfo-urée. (*Liebig's Annalen der chemie*, t. CLXXIX, p. 128, et *Deutsch. G.*, t. VIII, p. 226.)

Cléve. — Sur les combinaisons de cyanure de mercure avec des sulfocyanates. (*S. ch*, t. XXIII, p. 71.)

Colombo et Spica. — Sur les dérivés de l'acide α-toluique et phénylacétique. (*Gaz. chemic*, avril, p. 124, et *Deutsch. G.*, t. VIII, p. 821.)

Drechsel. — Faits pour servir à l'histoire de la cyanamide. (*Journal prakt.*, (2), t. XI, p. 284.)

R. Engel. — Sur la substitution du mercure à l'hydrogène dans la créatine. (*C. r.*, t. LXXX, p. 885.)

Id. — Dérivés métalliques de la cyanamide et de la dicyanodiamide. (*S ch.*, t. XXIV, p. 98 et 272.)

Gerlich. — Sur les sulfocyanates d'isopropyle et d'allyle. (*Annalen*, t. CLXXVIII, p. 80, et *Deutsch. G.*, t. VIII, p. 650)

P. Griess. — Sur des composés aromatiques analogues à la créatine. *Deutsch. G.*, t. VIII, p. 376.)

Id. — Sur un nouveau mode de formation de la métacyanilme. (*Deutsch. G.*, p. 860.)

E. Grimaux. — Sur les uréides pyruviques. Uréïdes condensées. (*C. r.*, t. LXXX, p. 53, et *S. ch.*, t. XXIII, p. 49.)

Id. — Recherches synthétiques sur le groupe urique. (*C. r.*, t. LXXXI, p. 325, et *S. ch.*, t. XXIV, p. 337.)

Id. — Recherches sur le groupe urique. (*C. r.*, t. LXXX, p. 828, et *S. ch*, t. XXIII, p. 485.)

Guareschi. — Action de l'urée sur l'asparajine. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1119. *Correspondance Italienne.*)

Hofmann. — Sur la tétraphényle mélamine. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 75.)

Jaffe. — Sur l'acide urocaninique. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 811.)

H. Jahn. — Sur quelques dérivés de l'alcool octylique secondaire (sulfocyanates d'octyle. (*Deutsch. G.*, t. VI II, p 803.)

Loring Jackson. — Cyanure de diméthylséline. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 109 et *S. ch* , t. XXIV, p. 179.)

Id. — Sur le séléniocyanate de benzoyle. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 321, et *S. ch.*, t. XXIV, p. 401.)

Kielmeyer. — Noir d'aniline à l'aide de ferrocyanure d'aniline. (*Dingler's po itech. Journal*, t. CCXIX, p. 324, et *S. ch.*, t XXIII, p. 90.)

A. Landolt et Weith. — Synthèse d'acides aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 715.)

Lietny. — Action de l'iode sur la sulfurée. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 457.)

R. Lussy. — Sur quelques dérivés de la toluylène diamine. (*Deutcsh. G.*, t. VIII, p. 291 et 667.)

Dav. Mac Creath. — Action des anhydrides d'acides sur la guanidine et ses dérivés. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 383 et p. 1181. et *S. ch.*, t. XXIV, p. 373; et t. XXV, p. 263.)

Magnier de la Source. — Action de l'eau sur l'acide urique. (*S. ch.*, t XXIII, p. 483.)

Menschoutkine. — Acide éthylesuccinurique. (*S. ch.*, t. XXIII, p. 451.)

Id. — Sur les sels de l'acide dialurique. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 455.)

Id. — Sur l'acide diméthyleparabanique et ses éthers. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 458.

Merz et Scheluberger. — Sur les nitriles aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1630.

Michler. — Note préalable sur les urées tétrasubstituées. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1661.)

P. Miquel. — Note sur les sulfocyanates de radicaux d'acides. (*C. r.*, t. LXXXI, p. 1209.)

Mulder. — Faits pour servir à l'histoire de l'urée et de la guanidine. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1261.)

Id. — Sur les acides uroxaniques et allantoxaniques. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1291.)

Petrieff et Eguis. — Acide bromocyanobutyrique. (*S. ch.*, t. XXIII, p. 453, *Correspondance russe.*)

J. Ponomareff. — Sur la thiammé:ine, nouveau dérivé du persulfocyanogène. (*C. r.*, t. LXXX, p. 1384.)

Id. — Sur le persulfocyanogène. (*S. ch.*, t. XXIV, p. 49.)

Ponomareff et de Clermont. — Sur l'acide persulfocyanique. (*S. ch.*), t. XXIV, p. 50.)

A. Raab. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde cumi:nique (cyanhylurée). (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1148.)

V. von Richter. — Action du cyánure de potassium sur les composés chloro, bromo et iodonitrés. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1418.)

Retermund. — Formation de la diphénylurée par l'acide dibenzhydroxamique. (*Annalen*, t. CLXXV, p. 257.)

C. Saint-Pierre et S. Jeammel. — Sur une réaction du sulfure de carbone. Passage du sulfure de carbone à l'acide sulfocyanhydrique. (*C. r.*, t. LXXX, p. 1311.)

Skey. — Sur certains sulfocyanates doubles. (*Chem. New*, t. XXX, p. 25, et *S. ch.*, t. XXIII, p. 104.)

Zd. H. Skraup. — Action des halogènes sur le ferricyanure de potassium. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1503.)

Uppenkamp. — Dérivés de l'alcool hexylique secondaire. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 55.)

P. Vieth. — Recherches sur l'acide β naphtoïque (β-naphtoïlurée). (*Liebig's Ann. der. Ch.*, t. CLXXX, p. 305, et *Deutsch. G.*, t. VIII, 1228.)

Wallach. — Action du cyanate de potassium sur l'hydrate de chloral. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1327.)

Warder. — Sur la phényléne urée. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1180.)

Weddige. Sur l'acide cyanoxycarbonique, ses éthers et ses dérivés. (*Journal prakt.* (2), t. X, p. 193.)

Wehrlin et Schlumberger. — Sur le ferro et le ferricyanure d'amiline pour noir. (*Dingler's polytech. Journal*, t. CCXIV, p. 327.)

Weith et Schræder. — Sur une nouvelle triphénylegnanadine. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 294.)

Weith et Ebert. — Sur la constitution de la tétraphénylmélamine. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 912.)

Weith. — Sur les sulfocarbamides. (*Deutsch. G.*, t. VIII, p. 1523.)

Id. — Sur la carbéthylphénylinide. (*Deutsch. G.*, t. VIII p. 1530.)

1876.

Ahlén. — Sur quelques combinaisons du cyanure mercurique avec les chlorures des métaux terreux. (*Ofversigt of Sv. Vetensk. Akad. Førhandlingar*, et *S. ch.*, t. XXVII, p. 365.)

Atterberg. — Sur les ferrocyanures décrits par M. Wyrouboff. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1475.)

Beckurts et R. Otto. — Recherches sur les nitriles. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1590.)

C. Boettinger. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'acide pyruvique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1621.)

Brandowski. — Sur les produits de condensation du valérate et du caproate de guanidine. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 240, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 352.)

Cahours. — Recherches sur les sulfines. (*S. ch.*, t. XXV, p. 563.)

C.-O. Cech. — Sur le cyanure-cyanate de chloral. (*C. r.*, t. LXXXII, p. 989.)

Id. — Sur les amides de chloral. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 337.

Id. — Sur le cyanhydrate trichoralique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1020.)

Claus. — Action de l'ammoniaque alcoolique sur les urées substituées. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 693.)

Id. — Sur le sulfocyanate de mélamine. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1915.)

Claus et Henn. — Sur la mélamine. (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXIX, p. 120, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 159.)

Claus et Beuttel. — Action du cyanure de potassium sur les combinaisons halogènées. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 223, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 279.)

Claus et Rimbach. — Dérivés de la sulfo-urée. (*Deutsch. G*, t. IX, p. 226, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 272.)

Ph. de Clermont. — Sur la sulfophénylurée. (*C. r.*, t. LXXXII, p 512.)

Id. — Sur l'acide actéylpersulfocyanique. (*C. r.*, t. LXXXII, p. 1103.)

Ph. de Clermont et E. Wehrlin. — Sur deux nouvelles urées sulfurées. (*C. r.*, t. LXXXIII, p. 347.)

H. Deville et H. Debray. — Sur la décomposition de l'eau par le platine. (Action du cyanure de potassium). (*C. r.*, t. LXXXII, p. 241)

Durrwell. — Sur la formation du cyanure de potassium. (*S. ch.*, t. XXVI, p. 481.)

Ebert et Merz. — Dicyanaphtalines. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 592, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 513.)

Em. Fischer. — Sur les combinaisons hydraziniques de la série grasse. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 111, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 363.)

Id. — Derivés uréiques de la phénylhydrazine. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 880, et *S. ch.*, t. XXVII, p. 228.)

Fleischer. — Sur l'acide disulfocyanique. (*Liebig's Annalen der chemie* t. CLXXIX, p. 204, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 162.)

Id. — Sur quelques sels doubles du sulfocyanate d'ammonium. (*Liebig's Annalen der chemie*, t. CLXXIX, p. 225.)

Id. — Sur les combinaisons de l'acide cyanique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 436, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 345.)

Id. — Sur la constitution des dérivés cyaniques. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 988.)

Fokker. — Nouvelle méthode de dosage de l'acide urique. (*Arch. für die gesamte Phisiologie*, t. X, p. 153, et *S. ch.*, t. XXV, p. 475.)

Gautier. — Action toxique des vapeurs de l'acide cyanhydrique. (*S. ch.*, t. XXV, p. 433.)

Gautier et Dr Crommydis. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'acroléine. (*S. ch.*, t. XXV, p. 481.)

J. de Girard. — D'une cause de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique anhydre et d'un cas nouveau de transformation totale de cet acide. (*C. r.*, t. LXXXIII, p. 344.)

P. Griess. — Nouvelles recherches sur les combinaisons diazoïques. (Action

du ferrocyanure de potassium sur la diazobenzide.) (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 132, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 385.)

Ed. Grimaux. — Sur la synthèse de l'allantoïne. (*C. r.*, t. LXXXIII, p. 62, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 486.)

Guareschi. — Sur les dérivés de l'asparagine. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1435.)

O. Hausamann. — Sur quelques dérivés des acides α et β naphtoïques. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1513.)

Hesse. — Sulfocyanate de quinine. (*S. ch.*, t. XXV, p. 469.)

Id. — Sur les combinaisons de l'acide sulfocyanique avec les principaux alcaloïdes du quinquina. (*Liebig's Ann. der Chemie*, t. CLXXXI, p. 48, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 563.)

Hill. — Sur les éthers de l'acide urique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 370 et p. 1090, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 346, et t. XXVII, p. 214.)

Hofmann. — Recherches sur les xylidines. (*Deutsch G.*, t. IX, p. 1292.

R. Hornberger. — Sulfocyanate et ferricyanure de zirconium. (*Liebig's Ann. der chemie*, t. CLXXXI, p. 232, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 494.)

H. Huebner et F. Frerichs. — Action de l'iodure de cyanogène sur les amides. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 774.)

Kern. — Action du sulfocyanate de potassium sur le chloroaurate de sodium. (*S. ch.*, t. XXV, p. 295.)

W. von Knieriem. — Contribution à l'étude de la formation de l'urée dans l'organisme. (*Zeitschrift für Biologie*, t. X, p. 263, et *S. ch.*, t. XXV, p. 475.)

Koerner et Monselise. — Sur l'acide phénylène disulfureux (dicyanobenzines). (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 583, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 555.)

H. Lindenberg. — Sur l'acide α méthylamidopropionique et sur l'homocréatine. (*S. ch.*, t. XXVI, p. 73.)

R. Maly. — Sur les combinaisons de la sulfo-urée avec les sels métalliques. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 172, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 271.)

Médicus. — Dédoublement de l'acide uroxamique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1162.)

Michler. — Sur les urées polysubstituées. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 396 et p. 710) et *S. ch.*, t. XXVI, p. 455, et t. XXVII, p. 17.)

Id. — Sur la constitution de l'acide cyanique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 715.)

P. Miquel. — Sur les sulfocyanates des radicaux acides. (*S. ch.*, t. XXV, p. 12.,

Id. — Sur un nouveau mode de production des urées sulfurées. (*S. ch.*, t. XXV, p. 104.)

Id. — Action des ammoniaques composées sur les sulfocyanates des radicaux acides. (*S. ch.*, t. XXV, p. 252.)

Id. — Sur le sulfocyanate de silicium. (*S. ch.*, t. XXV, p. 501.)

Id. — Sur les taches produites par l'acide sulfocyanique. (*S. ch*, t. XXVI, p. 442.)

Mulder. — Sur l'acide β guanido-propionique. (*Deutsch. G.*, t. IX,, . 1902, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 267.)

Murdoch et Dœbner. — Sur l'acide hydurilique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1102.)

Musculus. — Sur le ferment de l'urée. (*C. r.*, t. LXXXII, p. 333.)

L. Naudin et F. de Montholon. — Sur la décomposition du cyanure de potassium, du cyanure de zinc et du formiate de potasse dans l'acide carbonique, l'air et l'hydrogène pur. (*C. r.*, t. LXXXIII, p. 345.)

Nencki. — Sur les guanamines propylénique et isopropylénique. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 228, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 347.)

Paterno et Spica. — Sur les benzylurées. (*S. ch.*, t. XXVI, p. 308.)

P. Picard. — Recherches sur l'urée du sang. (*C. r.*, t. LXXXIII, p. 991 et p. 1179.)

Proskauer et E. Sell. — Action du brome sur l'essence de moutarde phénylique (isosulfocyanate de phényle). (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1262.)

Salkowski. — Sur la transformation de l'acide urique en allantoïne dans l'organisme animal (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 719.)

Salomon. — Sur l'oxalurate d'éthyle. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 374, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 346.)

Schiff. — Sur les produits d'addition des aldéhydes (isosulfocyanates). (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 565, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 545.)

Id. — Action de la potasse alcoolique sur les essences de moutarde. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1316.)

Steiner. — Recherches sur la constitution des fulminates. (*Deutsch.* G., t. IX, p. 779.)

Terreil. — Composition de la matière noire que l'on obtient en calcinant le ferrocyanure de potassium. (*C. r.*, t. LXXXII, p. 455, et *S. ch.*, t. XXV, p. 254.)

Weith. — Réactions de la carbodiphénylimide. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 810.)

Id. — Préparation simple des urées disubstituées. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 820.)

Willgerodt. — Action de l'α dinitrochlorobenzine sur la carbamide. (*Deutsch. G.*, t. IX, p. 1717.)

Wyrouboff. — Recherches sur les ferrocyanures. (*Ann. ch.* (5), t. VIII, p. 444.)

Zinno. — Action de l'hypochlorite de calcium sur les cyanures solubles. (*Journ. de pharm. et de ch.* (4), t. XXII, p. 101.)

V. von Zotta. — Action de l'acide azoteux sur la diéthylurée. (*Liebig's Annalen d. chemie*, t. CLXXIX, p. 101, et *S. ch.*, t. XXVI, p. 170.)

1877.

Bernthsen. — Recherches sur les thiamides des acides organiques monobasiques (cyanure de benzyle). (*Liebig's Annalen*, t. CLXXXIV, p. 290, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 289.)

Berthelot. — Déterminations thermochimiques. Série du cyanogène. (*S. ch.*, t. XXVIII, p. 441.)

E. Blankenhorn. — Action de l'acide sulfocyanique naissant sur les alcools. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 445, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 367.)

Boettinger. — Recherches sur l'acide glyoxylique. Action de l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. X, p; 1084, et *S. ch.*, t. XXIX, p. 156.)

Id. — Absorption de l'oxyde de carbone par l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1122.)

Id. — Sur l'acétylénurée. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1923.)

Borodine. — Dosage de l'urée par l'hypobromite de soude. (*S. ch.*, t. XXVII, p. 261.)

A. Cahours. — Recherches sur les sulfines. (Action de l'iodure de méthyle sur le sulfocyanate de méthyle.) (*Ann. ch.* (5), t. X, p. 31.)

Cech et Schwebel. — Nouveau mode de formation de l'isocyanate de phényle. (*S. ch.*, t. XXVII, p. 555.)

Cech. — Sur le trichloral cyanhydrique. (*S. ch.*, t. XXVII, p. 370.)

Id. — Action des amines sur le chloral. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 878.)

Claesson. — Action du sulfocyanate de potassium sur les dérivés de l'acide monochloracétique. (*Deutsch. G.*, t. X. p. 1346.)

Claisen. — Sur les cyanures d'acides organiques. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 429 et 1663, et *S. ch.*, t. XXVIII. p. 366.)

Claus et Franck. — Action du cyanure de potassium sur l'éther chloromaleique. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 928, et *S. ch.*, t, XXIX, p. 126.)

Ph. de Clermont. — Sur l'action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates alcalins de la série grasse. (*C. r.*, t. LXXXIV, p. 351.)

A. Ditte. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'acide sélénieux. (*S. ch.*, t. XXVII, p. 58.)

Drechsel. — Action de la chaleur sur la cyanamide, la dicyanodiamide et la mélamine. (*Journal prakt.* (2), t. XIII, p. 330, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 112.)

Ebermayer. — Sur l'emploi du cyanure jaune dans la dorure galvanique. (*Dingler's polytechnischen Journ.*, t. CCXXIV, p. 631, et *S. ch.* t. XXVIII, p. 569.)

Fileti et Rob. Schiff. — Sur la constitution de la cyanamide. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 425, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 363.)

Fischer. — Sur les combinaisons hydraziniques aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1331.)

Fleischer et G. Nemes. — Action de l'acide nitrique sur la diphénylurée. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1295.)

G. Gabriel. — Sur la disulfocyanobenzine. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 184, et *S. ch.* t. XXVIII, p. 281.)

Gerlich. — Action du chlorure de benzoyle sur la cyanamide et sur le sodium-

cyanamide. (*Journ. prakt* (2), t. XIII, p. 370, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 113.)

Grimaux. — Sur la synthèse des dérivés uriques. (*Ann. ch.* (5) t. XI, p. 356, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 51.)

Gscheidlen. — Sur la présence constante d'un composé sulfocyanique dans l'urine des carnivores. (*Pflüger's Archiv.* t. XIV, p. 401, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 320.)

Guareschi. — Action du cyanure de potassium sur l'asparajine. (*Deutsh. G.* t. X, p. 1747, *Correspondance italienne.*)

N.-D.-E. Hodges. — Sur quelques dérivés métalliques de l'hydroxylurée. (*Liebigs' Ann.*, t. CLXXXII, p. 214, et *S. ch.*, t. XXVII, p. 373.)

Hodgkinson. — Sur le phosphocyanogène et l'arsénio-cyanogène. (*Chemical New*, t. XXXIV, p. 203, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 163).

Jackson et Lowery. — Cyanure de parabromobenzyle. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1209.)

L. Jousselin. — Sur la nitroso guanidine. (*C. r.*, t. LXXXV, p. 548.)

S. Kern. — Sur l'action de l'iode et du chlorure de palladium sur le ferrocyanure de potassium. (*Chem. New*, t. XXXIII, p. 185, et *S. ch*, t. XXVII, p. 166.)

Landgrebe. — Sur la cyanoguanidine. (*D utsch. G.*, t. X, p. 1587.

Losanitsh. — Action de l'acide azotique sur les urées composées, les guanidines et les uréthanes. (*Deutsch G*, t. X, p. 690.)

Malvern. W. Iles. — Nouveau procédé de recherche du cuivre, du cadmium et du bismuth. (*Chemical New.*, t. XXXIV, p. 16, et *S. ch.*, t. XXVII, p. 472.)

Médicus. — Dédoublement de la glyoxalylurée. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 544, et *S. ch.*, t. XXVIII, p 368.)

Merz et Weith. — Recherches sur la préparation des nitriles aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 746, et *S. ch.*, t. XXIX, p. 167.)

P. Miquel. — Sur deux nouvelles sulfo-urees à radicaux acides. (*S. ch.*, t. XXVIII, p. 103.)

Id. — Sur quelques combinaisons nouvelles de l'acide sulfocyanique. (*Ann. ch.* (5), t. XI, p. 289.)

Id. — Sur la préparation du sulfocyanate de silicium. (*S. ch.*, t. XXVIII, p. 103.)

P. Muir. — Ferro et ferricyanures de bismuth. (*Chem. Soc.*, t. I, p. 645, et t. XI, p. 40.)

Nietzki. — Action de la chaleur rouge sur quelques dérivés de l'aniline. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 471, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 395.)

Orlovsky. — Tricyanure d'éthyle, (*Correspondance russe*, *S. ch.*, t. XXVIII, p. 349.)

L. von Pieverling. — Sur le cyanure de mélissyle. (*S. ch.*, t. XXVIII, p. 179.)

Pinner et Fuchs. — Recherches sur le chloral. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1058.)

Alf. Ruab. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde cuminique. (*Deutsch.*, t. X, p. 52, et *S. ch.*, t. XXVIII, p. 305.

Salkowski. — Sur le mode de formation de l'urée. (*Zeitsch. für physiolog. Chemie*, t. I, p. 1, et *S. ch.*, t. XXIX, p. 275.

Schiff. — Sur une réaction de l'urée. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 2045.)

Schwebel. — Sur les hydantoïnes aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 2045.

Sorokine. — Sur l'extraction de l'acide cyanhydrique en solution par la distillation. (*S. ch.*, t. XXVIII, p. 110.)

Spica. — Sur les sélénurées benzyliques. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 888.)

J. Teherniak. — Sur la dibrométhylcarbylamine. (*C. r.*, t. LXXXV, p. 711.)

Wagner. — Action du ferricyanure de potassium alcalin sur les différentes teintes de la garance et ses dérivés. (*S. ch.*, t. XXVII, p. 44.)

Wallach. — Contribution à l'étude du chloral. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1525.)

Id. — Sur le mode d'action de l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 2120.)

Weith. — Sur la carbotriphényltriamine. (*Deutsch.*, t. X, p. 358.)

Id. — Action du chlorure de phosphore sur les urées. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1743.)

Willgerodt. — Action de l'α dinitrochlorobenzine sur la sulfocarbamide. (*Deutsch. G.*, t. X, p. 1686.)

Wilm. — Action de l'éther chlorocarbonique sur le cyanate de potassium. (*S. ch.*, t. XXVIII, p. 560.)

G. Wyrouboff. — Note sur la composition et les formes cristallines de deux nouveaux ferricyanures et d'un sulfocyanoplatinate de potassium. (*Ann. ch.* (5), t. X, p. 409.)

1878.

Jh. Bendix. — Sur quelques dérivés de l'orthonitrophénol oxyphénylsulfo-urée. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 2262.)

Bernsthsen et Klinger. — Sur les combinaisons sulfinées de la sulfo-urée. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 492.)

Bottinger. — Sur l'acétylénurée (*Deutsch G.*, t. XI, p. 1784.)

J. Busch. — Action du cyanure de potassium et de la potasse alcoolique sur l'éther tétrachloré et sur l'acétoalcoolate de chloral. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 349.)

Cech et Oehmel. — Transformation de la cyanamide en ammélide. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 249.)

Cech. — Synthèse du cyanhydrate de benzoylaniline. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 246.)

Id. — Action de l'acide trichloracétique sur l'urée. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 726.)

Claison et Shadwell. — Transformation du cyanure d'acétyle en acide acé-

tonique correspondant. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 629, et *S. ch.*, t. XXX, p. 508.)

Clarke. — Sur quelques séléniocyanates. (*Deutsch.* G., t. XI, p. 1325.)

Claus et Callies. — Action du cyanure de potassium sur l'éther dibromosuccinique. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 495, et *S. ch.*, t. XXX, p. 350.)

Claus et R. Weiss. — Action du cyanure de potassium sur l'éther dichloracétique. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 496, et *S. ch.* XXX, p. 350.)

A. Descamps. — Préparation du cobaltocyanure de potassium et quelques dérivés. (*C. r.*, t. LXXXVII, p. 1039.)

Friedel et Crafts. — Réaction du chlorure du cyanogène sur la benzine. (*S. ch.*, t. XXIX, p. 2.)

Friswell et Greenaway. — Sur le platocyanure thalleux. (*Chem. New.*, t. XXXV, p. 272, et *S. ch.*, t. XXX, p. 120.)

Fronmüller. — Sur quelques cyanures de thallium doubles et un nouveau cyanure de thalloso-thallique. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 91, et *S. ch.*, t. XXX, p. 339.)

P. Griess. — Action du cyanogène sur les acides amidobenzoïque et anthranilique en solution aqueuse. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 1985 et p. 2180.)

E. Grimaux. — Synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane (alloxane, murexide, etc.) (*C. r.*, t. LXXXVII, p. 752.)

Id. — Action du perchlorure de phosphore avec un mélange d'acide tartronique et d'urée. (*S. ch.*, t. XXX, p. 1.)

Id. — Acide malonique et urée. (*S. ch.*, t. XXX, p. 50.)

Id. — Alloxantine par l'urée et l'acide malonique. (*S. ch.*, t. XXX, p, 531.)

A. Haller. — Sur un dérivé cyané du camphre. (*C. r.*, t. LXXXVII, p. 843.)

Hannay. — Essai volumétrique des cyanures. (*Journal of chem. Soc.*, t. XXXIII, p. 245.)

Hesse. — Sulfocyanate d'aricine. (*Liebig Ann.*, t. CLXXXV, p. 296.)

Id. — Recherches sur l'écorce de Lotur (sulfocyanate de loturine). (*Deutsch. G.*, p. 1542.)

Hofmeister. — Recherches sur les acides amidés (urée et créatine). (*Liebig's Annalen*, t. CLXXXIX, p. 6, et *S. ch.*, t. XXX, p. 361.)

Joan Kamenski. — Action des halogènes sur les sels de guanidine. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 160, et p. 619.)

O. Landgrebe. — Sur les cyanoguanidines. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 973.)

Id. — Oxydation de l'acide dicrésylparabanique. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 978.)

Lindbom. — Sur les cyanures doubles d'or. (*Lunds Universitets Arsckrift*, t. XII, et *S. ch.*, t. XXIX, p. 416.)

S. Losanitch. — Action de la potasse sur la tétranitrodiphénylurée. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 1539.)

Mabery et L. Jackson. — Sur divers composés para-iodobenzyliques (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 1539.)

Mabery et Hill. — Sur l'acide diméthylurique. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 1339.)

R. Maly. — Sur un nouveau dérivé de la sulfo-urée, l'acide sulfhydantoïque. (*Liebig. Ann.*, t. CLXXXIX, p. 380, et *S. ch.*, t. XXX, p. 251.)

Mertens. — De quelques cyanamides à radicaux acides. (*Journal prakt*, n. s., t. XVII, p. 1, et *S. ch.*, t. XXX, p. 543.

P. Miquel. — De la présence dans l'air du ferment de l'urée. (*S. ch.*, t. XXIX, p. 387.)

Mulder. — Synthèse des cyanacétylurées et de la murexoïne. (*S. ch.*, t. XXIX, p. 531)

Nevolé et Tcherniak. — Sur le cyanure d'éthylène. (*S. ch.*, t. XXX, p. 101 et *C. R.*, t. LXXXVI, p. 1411.)

Pinner et Klein. — Sur la transformation des nitriles en imides. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 1475.)

Id. — Sur le chloral butylcyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 1488.)

P. Picard. — Recherches sur l'urée des organes. (*C. r.*, t. LXXXVII, p. 533, et 993,)

B. Rathke. — Action des chlorurants sur la sulfo-urée. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 967.)

Id. — Sur la dicyanodiamine sulfurée. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 962.)

Salkowoski. — Sur la présence de l'allantoïne et de l'acide hippurique dans l'urine du chien. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 500.)

Alb. Scheurer. — De l'action simultanée du ferricyanure de potassium et de quelques acétates sur l'indigo. (*Bull. Soc. indust. Mulhouse*, t. XLVIII, p. 157.)

Schiff. — Sur les dérivés aldéhydiques des amines et des urées. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 830.)

Skraup. — Sur le superferricyanure de potassium. (*Liebig Ann.*, t. CLXXXIX, p. 368.)

Id. — Recherches sur les composés cyanurés du fer. (*Liebig Ann.*, t. CLXXXVI, et *S. ch.*, t. XXIX, p. 509.)

A. Thomsen. — Action du cyanate de potassium sur l'épichlorhydrine. *Deutsch. G.*, t. XI, p. 2136.)

Urech. — Sur une combinaison dérivée de l'acétone par l'action de quelques composés du cyanogène. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 467.)

C. Vincent et Delachanal. — Cyanure de méthyle dans les benzines brutes. (*C. r.*, t. LXXXVI, p. 340.)

Weyl. — Sur une nouvelle réaction de la créatinine. (*Deutsch. G.*, t. XI, p. 2175.)

1879.

P. Baessler. — Action de l'éther chlorocarbonique sur la sodium-cyanamide. (*Journal prakt.* (2), t. XVI, p. 125, et *S. ch.*, t. XXXI. p. 402.)

A. Baur. — Sur la sulfo-urée de la méthylparaphénylène-diamine. (*Deutsch. G.* t. XII, p. 533.)

F. Berger. — Sur les guanidines de l'orthotoluidine et sur ses dérivés cyanogénés. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1854.)

O. Bernheimer. — Sur les ferricyanures d'ammoniums organiques. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 408, et *S. ch.*, t. XXXII, p. 512.)

O. Bernthsen et Klinger. — Sur les combinaisons sulfurées des urées sulfurées. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 574, et *S. ch.*, t. XXXII, p. 513.)

Berthelot. — Sur la chaleur de formation du cyanogène. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 877, et *Ann. ch.* (5), t. XVIII, p. 345.)

Id. — Sur la combinaison directe du cyanogène avec l'hydrogène et les métaux. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 63, et *Ann. ch.* (5), t. XVIII, p. 378.)

Id. — Déplacements réciproques entre les acides faibles. (Acide cyanhydrique et acide borique, acide cyanhydrique et acide phénique. (*Ann. ch.* (5), t. XVI, p. 448, et *S. ch.*, t. XXXI, p 231.)

Id. — Donnees thermochimiques. Cyanogène. (*S. ch.*, t. XXXII, p. 385.)

Binder. — Sur les urées de la diméthylparaphénylène diamine. *Deutsch. G.*, t. XII, p. 535).

Blankenhorn. — Action de l'acide sulfocyanique sur les alcools. (*Journal prakt.* (2), t. XVI, p. 358, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 525.)

Brauner. — Action du cyanate d'argent sur l'iodure d'isolutyle. (*Deutsch G.*, t. XII, p. 1874.)

Calm. — Note sur la constitution de l'acide parabanique. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 624.)

Claisen et Shadowell. — Cyanure d'orthonitrobenzoyle. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 350.

Claisen. — Recherches sur le cyanure de benzoyle. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 626.)

Claisen et Thompson. — Sur l'acide méta-isatique. (Cyanure de métanitrobenzoyle). (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1942.)

J. Cosack. — Sur les urées substituées des toluidines isomériques. (*Deutsch. G.* t. XII, p. 1449.)

Custer. — Action de l'éther chloroxycarbonique sur la mono et sur la diamylamine. (Amylurées). (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1328.)

Drechsel. — Sur deux nouveaux modes de formation de la cyanamide. (*S. ch.* t. XXXI, p. 401.)

Eisenberg. — Action des acides ferro et ferricyanhydriques sur les amines. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 2234.)

G. Esbach. — Sur le dosage de l'urée dans les urines. (*C. r.*, t. LXXXIX. p. 417, et p. 547.)

A. Etard. — Sur le cyanosulfite de potassium. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 649.)

Feuerlein. — Sur les sulfo-urées aromatiques. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1602.)

E. Fischer. — Sur quelques combinaisons des amines avec l'acide ferro-

cyanhydrique. (*Liebig, Ann.*, t. CXC, p. 184, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 414.)

Friedel et Crafts. — Action du cyanogène sur la benzine. (*S. ch.*, t. XXXII, p. 347.)

S. Gabriel. — Action de l'acide cyanhydrique sur quelques combinaisons diazoïques. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1637.)

P. Griess. — Action des composés cyanogénés sur le diazobenzol. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 2119.)

E. Grimaux. — Synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 85, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 146.)

Id. — Recherches synthétiques sur la série urique. (*Ann. ch.* (5), t. XVII, p. 275.)

Id. — Sur un nouveau dérivé de la série parabanique. (*S. ch.*, t. XXXII, p. 120.)

A. Guyard. — Note sur un oxyferrocyanure de cuivre ammoniacal. (*S. ch.*, t. XXXI, p. 435.)

Id. — Sur une loi particulière aux ferrocyanures métalliques. (*S. ch.*, t, XXXI p. 436.)

Heintz. — Sur le chloroplatinate d'urée. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1390.)

Id. — Sur les produits de l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlorhydrate de diacétonamine. (*Liebig, Ann.*, t. CXCII, p. 339, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 517.)

J. Herzig. — Sur deux nouveaux isomères de l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. XII, p 170.)

Hofmann. — Sur l'isosulfocyanate d'angélyle. (*Deutsch. G*, t. XII, p. 990.)

Id. — Action du perchlorure de phosphore sur l'essence de moutarde et sur ses dérivés. *Deutsch. G.*, t. XII, p. 1126.)

J. von Hörmann. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine *Deutsch. G.*, t. XII, p. 23.)

Jager. — Action de l'acide monochloracétique sur les sulfocyanates des monamines aromatiques. (*Journal prakt.* (2), t. XVI, p. 17 et *S. ch.* t. XXXI, p 281.)

L. Jousselin. — Sur la nitrosoguanidine. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 814).

Id. — Sur les sels de guanidine. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 1086.)

Lachmann. — Sur les isosulfocyanates du crésyle. (*Deutsch. G.*, t. XII, 1319.)

H. Lescœur et A. Rigaut. — Sur l'hydrure de cyanogène solide. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 310)

Link et Mockel. — Sur la sensibilité de quelques réactions de l'acide cyanhydrique. (*Zeitsch, f. analyt. ch.*, t. XVII, p. 453, et *S. ch.*, t. XXXII, p. 372.)

Lœw. — Action du cyanogène sur l'albumine. (*Journal prakt.* (2), t. XVI p. 60, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 283.)

S. M. Losanitch. — Action de l'acide azotique sur la diphénylguanidine chlorée. (*S. ch.*, t. XXXII, p. 170.)

Maschke. — Sur une réaction de la créatinine. (*Zeitsch. analyt.*, t. XVII, p. 134, et *S. ch.*, t. XXXII, p. 468.)

C. Mehu. — Sur le dosage de l'urée. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 175.)

Id. — Sur le dosage de l'urée. Réponse à une note de G. Esbach. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 486 et 616.)

Michler et Escherich. — Sur les urées polysubstituées. (*Deutsch. G.*, t. XII p. 1162.)

Michler et Zimmermann. — Sur les urées polysubstituées. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1165.)

P. Miquel. — Sur un nouveau ferment figuré de l'urée. (*S. ch.*, t. XXXI, p. 391.)

Id. — Nouvelles recherches sur le bacillus, ferment de l'urée. (*S. ch.*, t. XXXII, p. 126.)

Mulder. — Synthèse de l'acide diméthylbarbiturique. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 465, et *S. ch.*, t. XXXII, p. 639.)

Id. — Contribution à l'étude des uréides. (*Deutsch. ch., G.*, t. XII, p. 2309, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 584.)

Nencki. — Action de l'acide monochloracétique sur l'acide sulfocyanique et sur ses sels. (*Journal prakt.* (3), t. XVI, p. 1, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 277.)

Id. — Transformation de la guanidine en mélamine. (*S. ch.*, t. XXXI, p. 407.)

Id. — Sur l'éthylcarboguanidine. (*S. ch.*, t. XXXI, p. 408.)

Nencki et Sieber. — Sur un nouveau mode de formation de la glycocyamine (*S. ch.*, t. XXXII, p. 414.)

Neville et Winther. — Sur l'orthocrésyluréthane, sur l'isocyanate d'orthocrésyle et sur la diorthocrésylurée. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 2324.)

T. H. Norton et J. Tcherniac. — Action du sulfocyanate d'ammonium sur l'acétone monochlorée. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 424.)

A. Pinner. — Sur les produits de la saponification du cyanure d'allyle. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 2053.

Ponomareff. — Acide allantoïque. (*Correspondance Russe, S. ch.*, t. XXXI p. 70.)

Rathke. — Action de l'isosulfocyanate de phényle sur la diphénylguanidine. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 774.)

Id. — Recherches sur les sulfo-urées aromatiques. (*Deutsch. G.*, t XII, p. 772.)

Ch. Rudolph. — Sur quelques dérivés de l'orthonitraniline, (orthophénylénurée.) (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1295.)

Salomon. — Sur la formation des corps xanthiques avec les matières albuminoïdes. (*S. ch.*, t. XXXII. p. 476.)

P. Tatarinoff. — Réaction de la cyanamide sur le chlorhydrate de diméthylamine. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 608.)

L. Varenne. — Sur la production d'oxydes métalliques cristallisés par le cyanure de potassium. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 360.)

Volhard. — Sur l'emploi du sulfocyanate d'ammonium dans l'analyse volumétrique. (*Liebig, Ann.*, t. CXC, p. 1, et *S. ch.*, t. XXXI, p. 99.)

Wurster et Roser. — Sur les ferro et les ferricyanures des amines tertiaires et leurs dérivés de substitution. (*Deutsch. G.*, t. XII, p. 1822.)

1880.

Bamberger. — Sur la guanylsulfo-urée et sur quelques guanyl-guanidines. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1570, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 29.)

Bannow. — Sur les cyanates de potasse isomères. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p 2201)

Baudrimont. — De l'action du permanganate de potasse sur le cyanure de potassium. (*Journ. de pharm. et de ch.*, t. I, (5e série), p. 161, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 436.)

F. Berger. — Sur les guanidines substituées. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 992, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 500.)

Id. — Action du glycocolle sur le cyanamide. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 992.)

Berthelot et Vieille. — Etude des propriétés explosives du fulminate de mercure. (*Ann. ch.*, (5e série), t. XXI, p. 564.)

Berthelot. — Sur la combinaison directe du cyanogène avec l'hydrogène et les métaux. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 2.)

Id. — Sur la chaleur de formation des oxydes de l'azote. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 509.)

C. Birnbaum et G. Lurie. — Action de la résorcine sur l'urée. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1618, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 172.)

Broockmann et H. Polstorff. — Action du ferricyanure de potassium sur l'iodure de méthyl-morphinium. (*Journ. de pharm. et de ch.*, t. II (5e s.), p. 206.)

S. Byk. — Sur la désulfuration du sulfocyanate de guanidine. (*Journ. prakt.* (?, t. XX, p. 328, et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 205.)

Cahours et Etard. — Sur la nicotine (ferricyanhydrate d'isodipyridine). *S. ch.*, t. XXXIV, p. 453.)

L. Claisen et P.-G. Antweiler. — Sur quelques dérivés du cyanure de trichloracétyle (synthèse de l'acide isotrichloroglycérique). *Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1935, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 161.)

Id. — Sur le cyanure du cinnamyle et l'acide cinnamylformique. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 2123, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 405.)

Dennstedt. — Sur quelques dérivés de la parabromaniline (cyanate de bro-

mophényle). (*Deutsch. G.*, t. XIII. p. 228, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 183.)

Dittrich. — Sur la méthyltaurocyamine et la taurocyamine. (*Journ. prakt.*(2), t. XVIII, p. 63, et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 227.)

E. Drechsel. — Préparation de la cyanamide et sa transformation en cyanures. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 570.)

Id. — Sur un chlorure double de palladium et d'urée. (*Journ. prakt.* (2), t. XX, p. 469, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 96.)

Duvillier. — Sur quelques combinaisons appartenant au groupe des créatines et des créatinines. (*C. r.*, t. XCI, p. 171.)

S.-U. Ekander. — Action des chlorures des acides sulfoconjugés sur l'urée. (*S. ch.*, t. XXXIV, p. 207.)

Esbach. — Urée, sucre et hypobromite de soude. (*S. ch.*, t. XXXIV, p. 632.)

Etard. — Sur le cyanosulfite de potassium. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 649, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 95.)

Fauconnier. — Sur le dosage de l'urée par les hypochlorites et les hypobromites alcalins. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 102 et p. 147.)

Freytag. — Sur quelques dérivés de l'acide propionique (propionyle sulfourée). (*Journ. prakt.*(2), t. XX, p. 380, et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 68.)

A. Gautier. — Observation à propos d'une note de MM. Vincent et Delachanal relative au cyanure de méthyle pur. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 515.)

M.-H. Hammert. — Action de l'eau sur le fluorure de silicium et sur le fluorure de bore; dissolution du cyanogène dans l'eau. (*C. r.*, t. XC, p. 312.)

A.-W. Hofmann. — Sur une série de bases aromatiques isomériques avec les isosulfocyanates et les sulfocyanates. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 8, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 179.)

Id. — Sur les transformations du sulfocyanate de méthyle à haute température. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1349, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 33.)

J.-W. James. — Sur le chlorosulfocyanure d'éthylène et l'acide β chloréthylène-sulfureux. (*Journ. prakt.*(2), t. XX, p. 351, et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 67.)

Jay. — Influence des sucres sur les dosages de l'urée dans l'urine. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 105.)

Id. — Sur le dosage de l'urée. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 147.)

Id. — Influence du glucose sur le dosage de l'urée dans l'urine. (*S. ch.*, t. XXXIV, p. 80.)

Joergensen. — Ferrocyanure chloropurpuréochromique. (*Journ. prakt.* (2), t. XX, p. 105, et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 201.)

L. Jousselin. — Sur la nitrosoguanidine. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 814.)

Id. — Sur les sels de guanidine. (*C. r.*, t. LXXXVIII, p. 1086.)

Kramps. — Contribution à l'étude des uréides. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 788, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 243.)

Laubenheimer. — Action du cyanure de mercure sur la diphénylsulfo-urée. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 2155, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 379.)

Lescœur et A. Rigaut. — Sur l'hydrure de cyanogène solide. (*C. r.*, t. CXXXIX. p. 310.)

Liebermann et Vœltzkow. — Sur l'anhydride glycolique de l'isosulfocyanate de phényle. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 276, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 586.)

Liebermann. — Sur la constitution des sulfuréthanes. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 682, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 244.)

Lubavine. — Action du cyanure d'ammonium sur différentes aldéhydes. (*Soc. ch. russe. Correspondance de la Soc. chim. de Paris*, t. XXXV, p. 557.)

Mabery et Hill. — Sur les produits d'oxydation de l'acide diméthylurique. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 739.)

Maly et Andreasch. — Production de la cyanamide. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 602.)

V. Marcano. — Sur un nouveau sulfocyanate de platine. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 250.)

G. Meyer. — Action du gaz carbonique sur quelques cyanamides substituées. (*Journ. prakt.* (2), t. XVIII, p. 419 et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 118.)

Nencki et Schaffer. — Action de l'hydrate de chloral sur le sulfocyanate ammoniaque. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 117.)

Œchsner de Coninck. — Note sur la préparation du cyanhydrate d'éthylvinyle. (*S. ch.*, t. XXXIV, p. 633.)

Passavant. — Sur les nitriles produites par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydammoniaque. (*Liebig's Ann.*, t. CC, p. 120, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 644.)

Polstorff. — Action du ferricyanure de potassium sur la morphine. (*Journ. de pharm. et de ch.*, t. II, (5e série), p. 206, et *Deutsch. G.*, t. XIII, p. 86.)

Id. — Action du ferricyanure de potassium sur l'iodure de méthylmorphine. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 93.)

G. Pretorius-Seidler. — Action de l'acide uriacétique sur la cyanamide. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 776.)

Reimer. — Action du brome sur le cyanure de benzyle et sur l'acide phénylacétique à une température élevée. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 742, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 451.)

Richard et Bertrand. — Sur le platinocyanure double de magnésium et de potassium. (*S. ch.*, t. XXXIV, p. 630.)

Rufneff. — Essence de moutarde contenant des radicaux tertiaires. (*Correspondance russe. S. ch.*, t. XXXIII, p. 300.)

Schröder. — Densité de l'acide cyanurique. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1072.)

G. Staats. — Sur quelques dérivés de l'ortho et de la paratoluidine. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 135, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 696.)

Thomsen. — Chaleur de combustion et de formation du paracyanogène. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1392.)

Id. — Chaleur de formation du cyanogène et de l'acide cyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 152, 1806 et 1808.)

Urech. — Sur les combinaisons dérivées de l'acétone par l'action du cyanure de potassium, du sulfocyanure, de l'eau et de l'acide chlorhydrique. (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 485.)

Varenne. — Sur la production d'oxydes métalliques cristallisés par le cyanure de potassium. (*C. r.*, t. LXXXIX, p. 360.)

C. Vincent et Delachanal. — Sur quelques propriétés des mélanges de cyanure de méthyle avec l'alcool ordinaire et avec l'alcool méthylique. (*C. r.*, t. XC, p. 747, et *Ann. ch.* (5), t. XX, p. 207, et *S. ch.*, t. XXXIII, p. 405.)

Id. — Réponse à M. Gautier à propos du cyanure de méthyle. (*S. ch.*, t. XXXIV, p. 144.)

Vanklin et Cooper. — Sur l'oxydation du coton. (Acide cyanopropionique et ses sels). (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1866.)

Weyl. — Nouvelle réaction de la créatine. (*Journ. de pharm. et de ch.* (5e s.), t. I, p. 525.)

G. Wyrouboff. — Remarque sur le sulfocyanate de platine de M. V. Marcano. (*S. ch.*, t. XXXIII, p. 402.)

Ch. Zimmermann. — Sur la séparation des métaux appartenant au groupe du sulfure ammonique (au moyen du sulfocyanure alcalin). (*Liebig's Ann. d. ch.*, t. CXCIX, p. 1, et *S. ch.*, t. XXXIV, p. 713.)

Id. — Dérivés du paramidodiphényle. (Essence de moutarde diphénylique, cyanate de diphényle). (*Deutsch. G.*, t. XIII, p. 1963, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 239.)

1881.

Andreasch. — Nouvelle synthèse de la sulfhydantoïne. (*Monatshefte für chemie*, t. I, p. 442, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 246.)

Id. — Sur un nouveau dérivé de la sulfhydantoïne, l'acide carbamidosulfacétique. (*Monatshefte für chemie*, t. I, p. 446, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 247.)

Berger. — Action de l'acétamide sur la phénylcyanamide. (*Deutsch G.*, t. XIV, p. 1256, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 571.)

Berthelot. — Sur la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique et des cyanures. (*Ann. ch.* (5), t. XXIII, p. 252.)

Id. — Sur la chaleur de formation et sur la chaleur de combustion des principaux gaz et vapeurs hydrocarbonés. (Série cyanique : cyanogène, acide cyanhydrique, etc.). (*S. ch.*, t. XXXV, p. 422.)

Id. — Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général. (*C. r.*, t. XCIII, p. 613, et *S. ch.*, t. XXXVIII, p. 5, et *Ann. de chimie et de physique* (5e s.), t. XII, p. 313.)

Birnbaum et G. Lurie. — Action de l'acide cyanique sur la résorcine en présence du chlorure de zinc. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1753.)

Borchers. — Dosage de l'acide cyanhydrique en présence des acides chlorhydrique, ferrocyanhydrique et sulfocyanhydrique. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1587.)

Cazeneuve. — Sur l'excrétion de l'acide urique chez les oiseaux. (*C. r.*, t. XCIII, p. 1155.)

A. Claus. — Action du cyanure de potassium sur l'acide dichloracétique. (*Deutch. G.*, t. XIV, p. 1066.)

A. Claus et Lischke. — Action du cyanure de potassium sur l'éther chlorocrotonique. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1089.)

Conrad et Guthzeit. — Sur l'acide barbiturique. (*Deutch. G.*, t. XIV, p 1643, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 672.)

Drechsel. — Contribution à la connaissance de la cyanamide. (*Journal für prakt. chemie.* (2), t. XXI, p. 77, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 24.)

Id. — Sur la formation de l'urée dans l'organisme. (*Journal für prakt. chemie.* (2), t. XXII, p. 476, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 637.)

Driguine. — Chlorhydrate double de quinine et d'urée. (*Correspondance russe de la S. ch. de Paris*, t. I. p. 561.)

L. Eisenberg. — Sur les combinaisons de l'acide ferrocyanhydrique avec les amines. (*Liebig's Annalen der chemie.*, t. CCV, p. 265, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 295.)

Erlenmeyer. — Cyanamide, sa transformation en chlorhydrate de diméthylguanidine symétrique par l'action du chlorhydrate de diméthylamine. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1863.)

Id. — Sur les guanidines substituées. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1867, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 13.)

Id. — Action de la cyanamide sur le chlorhydrate d'ortholuidine. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1869.)

Fischer. — Recherches sur la caféine. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 637, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 628.)

Grodzki. — Sur les sulfo-urées éthylées. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 2754, et *S. ch.* t. XXXVII, p. 317.)

A. Haller. — Sur un éther cyanique du bornéol. (*C. r.*, t. XCII, p. 1511.)

Id. — Sur le camphre cyané. (*C. r.*, t. XCIII, p. 72.)

W. Heintz. — Sur deux combinaisons de l'urée avec le chlorure d'or. (*Liebig's Annalen der chemie*, t. CCIJ, p. 264, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 242.)

Herzig. — Cyanurate de biuret. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 2240.)

Hofmann. — Empoisonnement par le cyanure de potassium. (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. IV (5e s.) p. 256.)

Jeannis. — Cyanure de sodium et de baryum. (*C. r.*, t. XCII, p. 1338.)

Id. — Cyanure de strontium, de calcium et de zinc. (*C. r.*, t. XCII, p. 1417, et *Journal de pharmacie et de chimie*, t. IV (5e s.), p. 172 et 366.)

Id. — Oxycyanures de plomb, de cadmium, de mercure. (*C. r.*, t. XCIII, p. 271.)

Kaufmann. — Sur les urées tétrasubstituées. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 2185, et *S. ch.* t. XXXVII, p. 129.)

R. Leuckart. — Sur l'éthylurée et sur quelques-uns de ses dérivés. (*Journal für prakt. chemie.* (2), t. XXI, p. 1, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 22.)

G.-D. Liveing et J. Dewar. — Note sur le renversement du spectre du cyanogène. (*Ann. ch.* (5), t. XXIII, p. 571.)

Losanitsch. — Action de l'isosulfocyanate de phényle sur les nitranilines. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 2365, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 162.)

Maly et Hinteregger. — Recherches sur la caféine et la théobromine. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 723 et 893, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 631.)

E.-J. Maumené. — Sur la production du cyanogène. (*C. r.*, t. XCII, p. 972.)

Id. — Sur la décomposition du cyanure de mercure et du cyanure d'argent. (*S. ch.*, t. XXXV, p. 597.)

Meyer. — Sur la cyanéthyne et sur quelques bases nouvelles qui en dérivent. (*Journal für prakt. chemie.* (2), t. XXII, p. 261, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 332.)

Michler et Keller. — Sur les urées polysubstituées. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 2184, et *S. ch.*, t. XXXVII. p. 127.)

Michler et Zimmermann. — Sur les urées substituées. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 2177 et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 126.)

H. Moissan. — Sur le chromocyanure de potassium. (*C. r.*, t. XCII, p. 1079.

H. Moller. — Combinaisons de cyanamide et d'acide succinique. (*Journal für prakt. chemie.*, t. XXII, p. 193 et 223, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 370.)

A. Pinner. — Action du gaz chlorhydrique sur les isosulfocyanates et les sulfocyanates. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1082, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 672.)

Ploehl. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'hydrobenzamide. (*Deutsch. G.* t. XIV, p. 612, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 27.)

P.-C. Plugge. — Sur la décomposition de cyanure de mercure par les acides étendus et sur l'influence du chlorure de sodium sur cette décomposition. (*Zeitschrift fur analytische chemie.*, t. XVIII, p. 408, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 112.)

Prœtorius Seidler. — Contribution à la connaissance de la cyanamide. (*Journal fur prakt. chemie.* (2), t. XXI, p. 129, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 29).

Quinquaud. — Dosage de l'urée à l'aide de l'hypobromite de soude titré. *C. r.*, t. XCIII, p. 82.)

Id. — Dosage de l'urée. (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. IV, (5e s.), p. 269.)

Ratlke. — Sur quelques dérivés et sur la constitution de la sulfo-urée. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1774, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 17.)

Reimer. — Action du brome sur le cyanure de benzyle. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1797, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 156.)

Ch. Richet. — Sur la fermentation de l'urée. (*C. r.*, t. XCII, p. 730, et *Journal de pharmacie et de chimie*, t. III, (5e s.), p. 449.)

Schmidt. — Sur la caféine. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 813, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 632.)

Scuberlich. — Préparation du ferrocyanure de potassium. (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. IV, (5e s.), p. 71 et 494.)

Tamatar. — Essai de fabrication industrielle du ferrocyanure de sodium. (*Chemische Industrie*, t. III, p. 331, et *S. ch.*, t. XXXV, p. 540.)

F. Tiemann. — Cyanhydrines des aldéhydes et des acétones transformées en acides amidées. (*Deutsch. G.*, t. XIV. p. 1957.)

Thompson. — Sur la nitration du cyanure de benzoyle et de ses dérivés. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1185, et *S. ch.*, t. XXXVI, p. 577.)

Van der Burg. — Décomposition des dérivés cyanés par l'eau. (*Deutsch. G.*, t. XIV, p. 1012.)

1882 (1).

Arth. — Action du cyanogène sur le menthol sodé. (*C. r.*, t. XCIV, p. 872.)

Berthelot. — Sur les sels doubles formés par les sels haloïdes du mercure. (Cyanure double). (*C. r.*, t. XCIV, p. 380.)

Id. — Sels doubles de mercure. (Chlorocyanures). (*C. r.*, t. XCIV, p. 549.)

Id. — Sur les doubles décompositions des sels haloïdes du mercure par les hydracides, et par les sels haloïdes du potassium. (*C. r.*, t. XCIV, p. 604.)

Id. — Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure. (Cyanures). (*C. r.*, t. XCIV, p. 678 et 760.)

Id. — Doubles décompositions des sels haloïdes d'argent. (Cyanures). (*C. r.*, t. XCIV, p. 817.)

Id. — Sur la transformation de l'oxysulfure de carbone en urées ordinaire et sulfurée. (*C. r.*, t. XCIV, p. 1069.)

Id. — Sur les déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure. (Cyanure de mercure). (*C. r.*, t. XCIV, p. 1672).

Berthelot et Vieille. — Nouvelles recherches sur la propagation des phénomènes explosifs dans les gaz. (Cyanogène). (*C. r.*, t. XCV, p. 151.)

(1) Nous indiquons ici les mémoires qui ont été publiés dans la première moitié de l'année 1882.

Id. — Sur la période d'état variable qui précède le régime de détonation et sur les conditions d'établissement de l'onde explosive. (Bioxyde d'azote et cyanogène). (*C. r.*, t. XCIV, p. 199.)

Bourgoin. — Action du cyanure de potassium sur le trichloracétate de potassium. (*C. r.*, t. XCIV, p. 448, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 403.)

Brame. — Sur diverses propriétés de l'acide cyanhydrique. (*C. r.*, t. XCIV, p. 1656.)

Claison et Matthews. — Action des hydracides sur l'acide cyanhydrique. (*Chemical News*, t. XLV, p. 161, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 550.)

Duvillier. — Sur quelques combinaisons appartenant au groupe dns créatinines. (*C. r.*, t. XCV, p. 456.)

Fenton. — Sur la transformation de l'urée en cyanamide. (*Chemical News*, t. XLV, p. 161, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 549.)

Fischer. — Recherches sur la caféine. (*Deutsch. G.*, t. XV. p. 29 et *S. ch.*, t. XXXVIII, p. 245.)

Id. — Transformation de la xanthine en théobromine et en caféine. (*Deutsch. G.*, t. XV, p. 453, et *S. ch.*, t. XXXVIII. p. 246.)

Griess. — Action du cyanogène sur l'acide picramique. (*Deutsch. G.*, t. XV, p. 447, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 556.)

Haller. — Sur une nouvelle classe des composés cyanés à réaction acide. (*C. r.*, t. XCV, p. 142.)

Id. — Sur la camphoruréthane. (*C. r.*, t. XCIV, p. 869.)

Isambert. — Sur le bisulfhydrate et le cyanhydrate d'ammoniaque. (*C. r.*, t. XCIX, p. 958.)

Joannis. — Sur la chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique. (*C. r.*, t. XCIV, p. 449.)

Id. — Sur l'acide ferricyanhydrique. (*C. r.*, t. XCIV, p. 531.)

Id. — Sur la chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique et de quelques ferrocyanures. (*C. r.*, t. XCIV, p. 725.)

Id. — Chaleur de formation de l'acide sulfocyanique et de quelques sulfocyanates. (*C. r.*, t. XCIV, p. 797.)

Id. — Chaleur de formation des principaux composés palladeux. (Cyanure). (*C. r.*, t. XCV, p. 295).

Id. — Recherches thermiques sur les combinaisons du cyanogène avec les métaux. (*Ann. de chimie et de physique*, (5e s.), t. XXVII, p. 483.)

Maly et Hinteregger. — Recherches sur la caféine et la théobromine. (*Monatshefte für chemie*, t. III, p. 85, et *S. ch.*, t. XXXVIII, p. 247.)

Maly et Andreasch. — Recherches sur la caféine et la théobromine. (*Monatshefte für chemie*, t. III, p. 92, et *S. ch.*, t. XXXVIII, p. 247.)

Mulder. — Contribution à l'étude de l'acide cyanique normal et de ses dérivés. (*Deutsch. G.*, t. XV, p. 69, et *S. ch.*, t. XXXVIII, p. 189.)

Nencki et Sieber. — Décomposition du glucose et de l'acide urique dans les

alcalis à la température de l'incubation. (*Journal für prakt. chemie* (2), t. XXIV, p. 496, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 217.)

Id. — Sur deux nouveaux dérivés de la sulfo-urée. (*Journal für prakt chemie* (2), t. XXV, p. 72, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 316.)

Piutti. — Combinaisons de l'acide phtalique avec les urées et les sulfourées. (*Liebig's Ann.*, t. CCXIV, p. 17.)

Ponomareff. — Sur les éthers cyaniques et cyanuriques. (*Deutsch. G.*, t. XV, p. 513, et *S. ch.*, t. XXXVIII, p. 188.)

Richet. — Réaction nouvelle de l'urine et de lait. (*Société de biologie, Journal de thérapeutique*, et *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VI (5e s.), p. 205.)

Schmid. — Contribution à l'étude de l'uréthane. (*Journal fur prakt. chemie* (2), t. XXIV, p. 120, et *S. ch.*, t. XXXVII, p. 217.)

Steiner. — Transformation quantitative de l'acide persulfocyanique par le cyanure de potassium. (*Deutsch. G.*, t. XV, p. 1603.)

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

SÉRIE DU CYANOGÈNE

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS..... 5

CHAPITRE PREMIER. — **Cyanogène**..... 9

Préparation. Formation par synthèse. Analyse. Différents modes de formation. Propriétés. Cyanogène liquide. Cyanogène solide. Action de l'étincelle électrique. Action de la chaleur. Paracyanogène. Données thermochimiques. Action des métalloïdes : Oxygène, soufre, brome, iode, phosphore, azote, arsenic. Action de l'hydrogène, des métaux, des oxydes, de l'eau, de l'hydrogène sulfuré, des acides et des bases..

CHAPITRE II. — **Combinaisons du cyanogène avec l'hydrogène et les métaux**..... 34

ACIDE CYANHYDRIQUE. — Préparation. Synthèse. Analyse. Propriétés. Données thermo-chimiques. Action de la chaleur. Action de l'oxygène, du chlore, de l'hydrogène. Action de l'eau, des acides, des oxydes et des sels. Action de l'acétylène. Acide polycyanhydrique.

CYANURES MÉTALLIQUES. — Généralités. Cyanures simples : cyanure de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de strontium, de calcium, de zinc, de cadmium, de mercure, de palladium. Cyanures doubles.

Généralités. Recherches de M. Berthelot. Ferrocyanure de potassium, préparation, propriétés. Ferricyanure de potassium. Acide ferrocyanhydrique. Acide ferricyanhydrique. Bleu de prusse. Chromo et chromicyanure de potassium. Manganocyanure de potassium. Manganicyanures. Platinocyanure de potassium. Acide platinocyanhydrique. Ruthénocyanure de potassium. Osmiocyanure de potassium. Rhodicyanure de potassium. Nitroprussiates. Nitroprussiate de sodium, de potassium, de baryum, de cuivre. Acide nitroprussique. Perferricyanure de potassium.

Éthers cyanhydriques ou nitriles. — Généralités. Préparation. Propriétés. Synthèse générale des acides. Synthèse générale des amines.

Éthers cyanhydriques isomères ou carbylamines. — Généralités. Préparation. Propriétés.

CHAPITRE III. — **Combinaisons du cyanogène avec l'oxygène, le soufre et le sélénium** 88

Acide cyanique. — Préparation. Propriétés. Polymères de l'acide cyanique. Cyanates métalliques, cyanate de potasse. Préparation. Propriétés. Cyanate d'ammoniaque. Cyanate d'argent.

Acide cyanurique. Cyanurates de potasse.

Cyamélyde.

Éthers cyaniques. — Éthers isocyaniques. Éthers cyaniques.

Acide sulfocyanique. — Préparation. Propriétés. Sulfocyanates métalliques. Sulfocyanate de potassium, d'ammoniaque, de mercure. Acide disulfocyanique. Acide persulfocyanique.

Ethers sulfocyaniques. — Ethers sulfocyaniques et éthers isosulfocyaniques ou sulfocarbimides. Ether allylcyanique sulfuré.

Combinaisons séléniocyaniques. — Séléniocyanate de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de strontium, de calcium, de zinc, de fer, de mercure et d'argent.

Ether allylcyanique sélénié.

Acide séléniocyanique. Séléniure de cyanogène.

CHAPITRE IV. — **Combinaisons du cyanogène et des haloïdes.** . 114

Chlorure de cyanogène. — Préparation. Propriétés. Combinaisons avec le chlorure de bore, le chlorure de titane et le chlorure d'antimoine. Chlorure de cyanogène solide.

Bromure de cyanogène.

Iodure de cyanogène.

CHAPITRE V. — **Combinaisons amidées du cyanogène**..... 121

Cyanamides. — Généralités.

Cyanamides primaires. — Cyanamide. Préparation. Propriétés. Cyanamides substituées. Cyanamides métalliques. Cyanamide monoéthylique, diéthylique. Phénylcyanamide et diphenylcyanamide. Carbodiimides. Dérivés acides des cyanamides : acétyl cyanamide, cyamidocarbonate de soude. Cyanodiamides : dicyanodiamide, préparation et propriétés; acide amidodicyanique. Cyanotriamides : mélamine, préparation, propriétés; triméthylmélamine, acide mélidoacétique, ammélide, ammeline, mélam ou poliène.

Cyanamides secondaires. — Hydromellon. Mellonure de potassium.

Cyanamides tertiaires.

Dicianodiamidine.

CHAPITRE VI. — **Urées et leurs dérivés**..... 147

Urée. — Formule de l'urée. Synthèse et fonction de l'urée.

Etat naturel et préparations. Extraction de l'urine. Préparation synthétique. Propriétés générales et dédoublements. Sels d'urée.

URÉTHANES.

URÉES COMPOSÉES.

URÉES SUBSTITUÉES ALCOOLIQUES. — Methylurée, éthylurée, etc.

SULFO-URÉES. — Sulfo-urée. Préparation. Propriétés.

URÉIDES. — URÉIDES D'ACIDES MONOBASIQUES SIMPLES.

URÉIDES D'ACIDES BIBASIQUES. — Uréides carboniques. Allophanates. Biuret. Uréides parabaniques. Acides oxalurique et parabanique.

URÉIDES D'ACIDES A FONCTION MIXTE. — Hydantoïne. Allantoïne.

SÉRIE DE L'ALLOXANE. — Acide barbiturique; Alloxane. Acide dialurique. Murexide.
Uréides pyruviques.
Alloxantine.

ACIDE URIQUE. — Propriétés, préparation.

CHAPITRE VII. — Dérivés de la série cyanique appartenant plus particulièrement à la chimie biologique..... 118

CRÉATINE. — Préparation. Propriétés. Synthèse. Formation.

CRÉATININE. — Préparation. Propriétés.

GUANINE.

HYPOXANTHINE OU SARCINE.

XANTHINE.

CARNINE.

GUANIDINE.

CAFÉINE.

DEUXIÈME PARTIE

Recherche, dosage et emploi pharmaceutique des principaux composés de la série cyanique 209

ACIDE CYANHYDRIQUE. — Action toxique de cet acide. Emploi médical. Recherche et dosage. Méthode de Duflos, de Fordos et Gelis, de Liebig, de Buignet.

URÉE. — Dosage de l'urée. Méthode de Millon. Emploi de l'hypochlorite et de l'hypobromite de soude. Observation de M. Méhu. Méthode de Bunzen, de Heintz, de Lecanu, de G. Bouchardat, de Liebig. Variation de l'urée.

ACIDE URIQUE. — Recherche. Dosage.

APPENDICE

Étude des chromocyanures 237

Chromocyanure de potasssium. Préparation. Propriétés. Analyse.

Chromocyanure de sodium. Chromocyanure de plomb.

Acide chromocyanhydrique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE 247

Paris. — A. PARENT, imprimeur de la Faculté de médecine, rue Monsieur-le-Prince, 31
A. DAVY, successeur.