SUR LE PHÉNOMÈNE DE L'ABSORPTION, EN PARTICULIER L'ACCUMULATION DE FLUORURE DE CALCIUM, DE CHAUX ET DE PHOSPHATES DANS LES OS FOSSILES.

PAR

J. M. VAN BEMMELEN

avec la collaboration de M. E. A. KLOBBIE.

I. INTRODUCTION.

Les métamorphoses incessantes qui s'accomplissent dans l'écorce terrestre peuvent être considérées d'une part au point de vue d'une accumulation continuelle, d'autre part au point de vue d'une dispersion continuelle des éléments chimiques ou de leurs combinaisons.

La dispersion s'opère par érosion, dissolution, etc. L'accumulation a lieu à des endroits déterminés par le dépôt et la précipitation à l'état insoluble des matières en suspension ou en dissolution dans l'eau. Les causes en sont très diverses.

Il me paraît que jusqu'ici les phénomènes de la dispersion, bien qu'encore très incomplètement étudiés, l'ont été un peu moins incomplètement que les phénomènes d'accumulation.

Quand d'une solution ou d'un mélange liquide certains constituants se déposent, les facteurs en jeu sont: la composition du mélange, la concentration (= la teneur) de chacun des constituants, la température et la pression externe. On a commencé depuis quelques années l'étude plus détaillée de ces facteurs. Or, si l'accumulation d'un des constituants est due à ce qu'il se dépose dans des couches du globe, sur certaines substances, et aux dépens d'une solution, ou bien à ce qu'il est chimiquement fixé, nous pourrons distinguer:

1° le cas où il s'opère un échange entre un ou plusieurs des constituants de la couche et les constituants des eaux du sol (métamorphose chimique ordinaire);

2° le dépôt de certains constituants de la solution dans une des substances de la couche du globe, — soit qu'ils forment une combinaison chimique complexe, une combinaison d'absorption, ou qu'ils y adhèrent simplement par voie mécanique. Il est probable qu'il y a ici en jeu des attractions particulières, qui ont pour conséquence soit l'accumulation d'un certain élément, soit une combinaison chimique. Ce sont ces phénomènes qui ont été le moins bien étudiés, et il est très désirable que l'on augmente le nombre des observations.

Parmi ces phénomènes se range l'accumulation du fluor (sous forme de CaF_2) dans le phosphate de calcium. Or j'ai eu l'occasion d'observer non seulement l'accumulation du fluor, mais de plus celle de la chaux, du carbonate et du phosphate de calcium dans un os fossile.

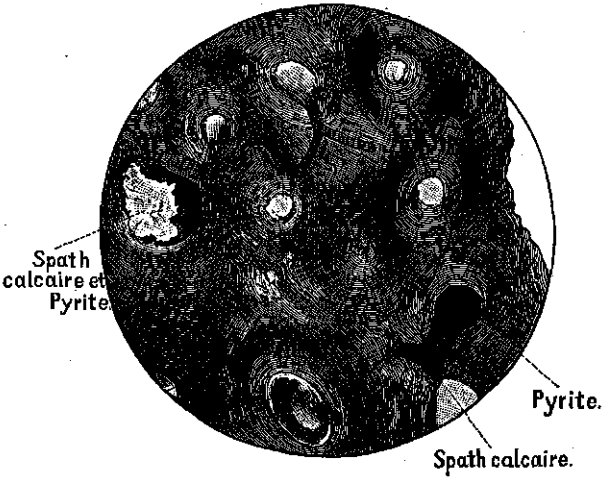
II. Analyse.

L'examen microscopique de plaques minces, coupes transversales et longitudinales, traitées par l'acide chlorhydrique dilué, montra que les lamelles (lamelles de Havers, fondamentales et intersticielles); les cavernes osseuses dans les lamelles (jadis nommées corpuscules osseux), ainsi que les canaux de Havers, sont encore parfaitement discernables (par conséquent la structure complète). Cela est surtout le cas quand la coupe avait été mouillée par de l'alcool, ou traitée peu de temps par l'acide chlorhydrique dilué (figs 1—4).

A la surface externe de l'os, et intimement soudée avec lui, se trouve une croûte dure de $CaCO_3$. Dans la portion compacte de l'os les canaux de Havers sont remplis d'une masse blanche et cristalline de carbonate de calcium. L'acide chlorhydrique dilué fait dégager de ces canaux la plus grand partie des bulles de CO_2 qui s'observent; et les canaux sont vides quand l'action est terminée. La couche externe a une couleur brun *foncé*; beaucoup de canaux sont remplis de pyrite (figs 1 et 2), si bien que la pyrite affecte une forme dendritique. En certains endroits la formation de pyrite s'est propagée jusque dans le tissu.

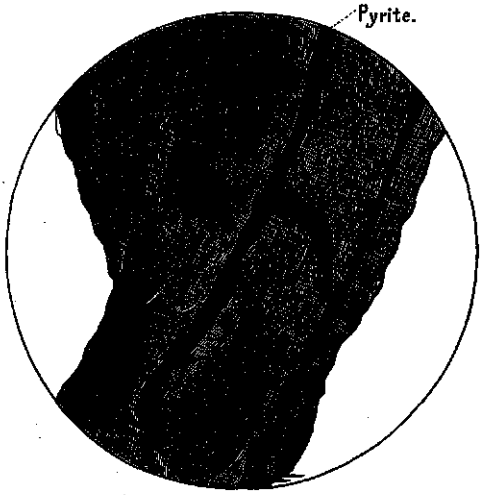
La couche interne de la portion compacte est colorée en brun jaunâtre pâle et se distingue par là de la couche externe; elle est exempte ou presque exempte de pyrite.

Fig. 1.



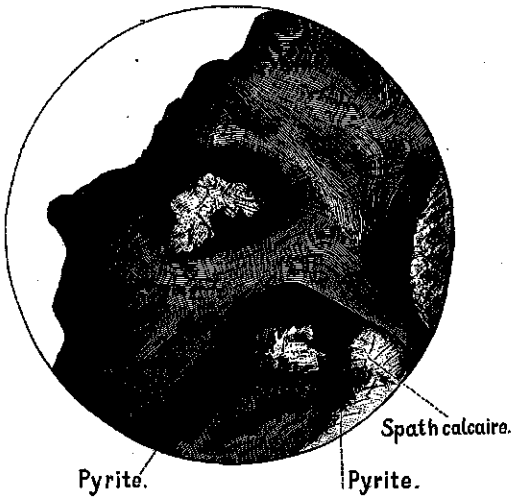
Coupe transv. Portion compacte. Couche externe.

Fig. 2.



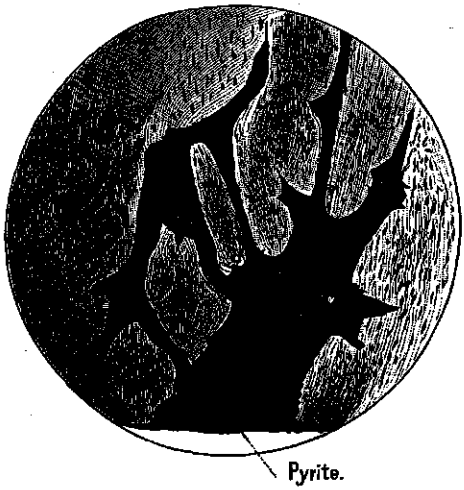
Coupe longitud. Passage de la portion compacte à la portion spongieuse.

Fig. 3.



Coupe transv. Passage de la portion compacte à la portion spongieuse.

Fig. 4.



Coupe longitud. Passage de la portion compacte à la portion spongieuse.

Aux endroits où la portion compacte passe à la portion spongieuse, la pyrite apparaît çà et là. Les cavités sont complètement remplies de spath calcaire et parfois aussi de pyrite (figs 3 et 4). Dans la cavité axiale de la partie spongieuse de l'os, le tissu a disparu en tout ou en partie, et a été remplacé en totalité ou partiellement par de gros cristaux de $CaCO_3$ renfermant à leur tour quelques inclusions de pyrite.

La matière à examiner (*A*) se composait de la substance osseuse brun jaunâtre, compacte, autant que possible débarrassée de la portion spongieuse et des dépôts qui s'y étaient formés. La substance (*B*) n'en était pas tout à fait exempte, ce qui s'accorde avec les résultats de l'analyse; en effet, *B* donne beaucoup plus de carbonate de calcium et de pyrite que *A*. Une troisième portion *C* renfermait peu de pyrite, mais un peu plus de $CaCO_3$ que *A*. Une quatrième portion *D* avait été empruntée à la couche externe brun foncé. Les échantillons *A* et *B* furent soumis à l'extraction par l'eau, suivie de l'action de petites quantités d'acide acétique dilué, jusqu'à ce qu'il ne passât plus rien en solution; puis ils furent traités successivement par l'acide chlorhydrique dilué et l'acide nitrique, et ces extraits furent soumis à l'analyse qualitative. D'autre part, une analyse quantitative aussi exacte que possible était indispensable, pour savoir si, outre le fluorure de calcium, il y aurait encore d'autres substances emmagasinées dans la substance osseuse, et si ces substances se laisseraient distinguer des substances incluses ($CaCO_3$, pyrite). Je me permettrai donc de donner ci-dessous avec quelques détails les méthodes suivies et les nombres obtenus, de sorte que l'on puisse juger du degré d'exactitude atteint (voir l'appendice).

Le tableau suivant renferme les résultats numériques de l'analyse quantitative. Outre les pourcentages, j'y donne aussi les nombres équivalents, comme je l'ai fait déjà depuis de longues années [1].

---

[1]) Voir „Bodenuntersuchungen in den Niederlanden" (*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, 1866, Bd. 8, pp. 278 et 279). Dans l'analyse de solutions et de mélanges, tels que les eaux naturelles, les liquides organiques, la terre végétale, les minéraux, tous les mélanges isomorphes ou amorphes, etc.; — et en général les mélanges que l'on ne peut séparer par voie mécanique, il me paraît absolument nécessaire de placer à côté des pourcentages les équivalents. Les pourcentages n'ont à vrai dire aucune valeur; ils n'en acquièrent que par les équivalents et par les résultats de l'analyse qualitative et microscopique. Car les calculs qui concluent à l'existence de certains sels d'après ces équivalents sont toujours *arbitraires*,

	A [1]		*B* [1]	
	%	Equivalent	%	Equivalent
P_2O_5	30,30	128,0[4]	27,77	117,3[4]
F	1,45	7,6[1]	1,33*	7,0[0]
CO_2	6,11	27,7[7]	8,61	39,1[4]
SO_3 et Cl	0,0	—	0,0	—
		Total **163**[4]		Total **163**[5]
K_2O	0,1	0,2[0]	0,06	—
CaO	49,14	175,5[0]	48,08	171,7[2]
MgO	0,31	1,5[5]	0,3	1,5[0]
MnO	1,28	3,6[1]	1,25	3,5[2]
Fe_2O_3	0,61	2,2[3]	0,65	2,4[4]
		Total **183**[2]		Total **179**[5]
		Plus de base que d'acide **19**[8] éq.		Plus de base que d'acide **15**[7] éq.
FeS_2	0,41		2,55	
Mat. insol.	0,05		0,35	
Mat. org.	± 2,2		± 1,7	
Eau chassée à 110°	4,21		3,7	
Eau chassée à plus haute températ.	± 4,		± 4,	
Total	100,2		100,3[5]	
Oxygène à défalquer	0,61		0,56	
	99,6		99,8	

* Calculé d'après la teneur en P_2O_5 dans le même rapport qu'en *A*.

De ces données numériques, considérées en rapport avec les résultats de l'analyse quantitative, on déduit ce qui suit:

Matière organique. La couleur brun jaunâtre de la substance osseuse

---

quand il s'agit d'une solution aqueuse ou autre. Pour les mélanges solides, ils ne peuvent avoir de valeur que si les expériences fournissent des preuves de l'existence de sels déterminés.

[1]) Ces nombres sont des moyennes de deux ou trois dosages (voir l'appendice).

est due à un reste de tissu organique; en effet, elle est encore plus tranchée, à l'examen tant macro- que microscopique, quand on a dissous par l'acide acétique dilué les carbonates et les phosphates de *Ca*, *Mg* et *Mn*, et qu'on a finalement enlevé les dernières portions de phosphate (et tout l'oxyde ferrique) par l'acide chlorhydrique dilué. La quantité de résidu organique est faible. Elle s'élevait, d'après les dosages approximatifs, dans *A* tout au plus à 2,2%, dans *B* à 1,7% et dans *C* à 1,6% (voir ci-dessous p. 268); donc à environ $^1/_{12}$—$^1/_{20}$ de la teneur primitive en substance osseuse organique (voir ci-dessous p. 253). Elle était partiellement soluble dans l'eau, moins soluble dans un acide dilué. Après extraction du carbonate et du phosphate par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, il ne restait pas tout à fait 1% de substance insoluble de A_1, qui se dissolvait en partie lors du lavage à l'eau, et précipitait de nouveau par l'addition d'un acide dilué. C'est précisément ce que font les matières humiques.

La couleur foncée de la couche externe ne provient pas d'une plus forte teneur en oxyde de fer. L'analyse de cette portion donna 0,4% Fe_2O_3, tandis que dans la couche interne (*A*) fut trouvé 0,6%. C'est donc la substance humique qui provoque la différence de teinte. On sait que les matières humiques varient du jaune au rouge, ce qui s'accompagne d'ailleurs d'une différence dans la teneur en *C*, *H* et *O*.

Acide phosphorique. La quantité équivalente de bases surpasse la quantité équivalente d'acides; le phosphate doit donc être devenu plus

	P_2O_5	F_2	CO_2	CaO	MgO	MnO	F_2O_3 †	S	H_2O chassé au-dessous de 110°
A....	30,18	1,43	6,11	48,96	0,23	1,28	0,87	0,21[7]	4,21
	30,35	1,43	6,2*	49,17	0,24	1,28	0,91	0,10[6]*	4,27
	30,37	1,47		49,29	0,46				4,47*
B....	27,72		8,53	48,00			2,30	1,36	
	27,82		8,60	48,15			2,40	1,36	
			8,70						
D								1,95	

* Dans une autre portion A_1.

† La totalité du fer sous forme de *Fe O*.

basique que ne le veut l'orthosel tertiaire primitif de l'os. Il est encore incertain si la quantité primitive de phosphate a augmenté par l'absorption du phosphate des eaux du sol; je reviendrai sur cette question dans la suite.

Chaux. Les nombres équivalents montrent que si l'on considère toute la quantité de P_2O_5, F et CO_2 comme présente sous forme de sels de calcium, il reste cependant encore une quantité notable de CaO en excès; en effet:

$$A\ (175^5—163^4)\ 28 = 3{,}39\%\ CaO$$
$$B\ (171^7—163^5)\ 28 = 2{,}3\%\ CaO.$$

Mais si l'on compte aussi comme phosphates les sels de MgO, MnO et Fe_2O_3, l'excès de base, calculé comme chaux, est:

$$A\ 19{,}5 \times 28 = 5{,}4^6\ \%\ CaO$$
$$B\ 15{,}7 \times 28 = 4{,}4\ \%\ CaO.$$

De telle sorte qu'il a été absorbé non-seulement une certaine quantité de MnO et Fe_2O_3, mais encore une certaine quantité de chaux *à laquelle ne correspond pas suffisamment d'acide.* On ne peut admettre que ces bases seraient combinées aux matières humiques, dont la quantité n'est que d'environ 2%. Il n'est pas impossible qu'une petite fraction de ces bases soit absorbée par les matières humiques, mais le reste doit être considéré en majeure partie comme appartenant aux phosphates.

Magnésie. On peut la considérer comme un constituant original de l'os (voir ci-dessous p. 254).

Carbonate de calcium. La teneur a considérablement augmenté. Mais on ne saurait déterminer quelle portion de ce carbonate doit être considérée comme remplissant les canaux de HAVERS (dans l'échantillon B aussi la mince partie spongieuse) et combien a remplacé la matière organique. Indubitablement du $CaCO_3$ s'est incorporé aux lamelles (entre les molécules du phosphate).

Fluorure de calcium. La teneur en CaF_2 des os était jadis considérablement exagérée. Tandis que M. CARNOT trouve actuellement suivant sa méthode dans les os frais (homme, phoque, boeuf, éléphant), 0,17—0,3 F, M. GABRIEL trouve d'après ses recherches très soignées une quan-

tité inférieure à 0,05% [1]). La quantité de fluor provient donc à peu près complètement du sol. On peut admettre qu'il y a eu métamorphose du $CaCO_3$ en CaF_2 sous l'influence des fluorures alcalins des eaux du sol. Cependant il y a à mon avis encore en jeu une force attractive du phosphate sur le fluorure, qui active cette métamorphose. Le fluorure de calcium doit bien réellement être considéré comme un élément, qui est absorbé dans le phosphate.

Fer et manganèse. Pour déceler la forme sous laquelle le fer et le manganèse sont combinés, des fragments de la matière osseuse compacte, le plus pure possible (*A*), furent choisis, et traités par des portions fréquemment renouvelées d'acide acétique au dixième, jusqu'à ce qu'il ne passât plus en solution que des traces de phosphate. Suivit un traitement par l'acide chlorhydrique dilué, également au dixième. L'analyse de toutes les portions liquides et du résidu montra :

1° que l'oxyde ferreux n'existait qu'à l'état de traces, et que l'acide acétique n'avait dissous qu'une quantité minime, l'acide chlorhydrique au contraire la totalité du fer (sauf la pyrite) sous forme d'oxyde ferrique;

2° que le manganèse [2]) n'existait qu'à l'état d'oxyde manganeux, et était presque entièrement contenu dans les premières portions de l'acide acétique; les dernières n'en renfermaient que des traces;

3° qu'après traitement par l'acide acétique, l'acide chlorhydrique a dissous une petite quantité de chaux, de l'acide phosphorique, et *du fer* sous forme d'oxyde ferrique. Or, en premier lieu, après l'addition d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium à cette solution chlorhydrique (qui précipite du phosphate de calcium et du sulfure de fer) il reste encore en solution de l'acide phosphorique, et en second lieu, la teinte jaune de la substance osseuse, traitée par l'acide acétique, n'est pas affaiblie par l'acide chlorhydrique, mais pâlit seulement un peu (au microscope). On peut donc admettre que l'oxyde ferrique est présent sous forme de phosphate ferrique. Il est toutefois douteux si le fer n'a pas été représenté par de l'oxyde ferreux, et s'est oxydé à l'air après l'exhu-

[1]) Voir l'exposé critique des anciennes recherches par M. GABRIEL et ses recherches propres dans la *Zeitschr. f. physiolog. Chemie.* Bd. 18, 1894, pp. 257—302.

[2]) La présence de manganèse fut recherchée: 1° au moyen de PbO_2 et d'acide nitrique; 2° au moyen d'un hypochlorite alcalin; 3° au moyen du ferrocyanure de potassium.

mation de l'os. En effet, l'absence de SO_3, tandis qu'il y a de la pyrite, montre que les phénomènes réducteurs dominent dans le sol. La couche de lapilli (sous une couche de grès friable), où étaient encastrés les ossements, se trouvait tant aux époques de sécheresse qu'à celles de pluie, au-dessous du niveau des eaux. Mais comme la vivianite ordinaire est un phosphate ferreux, qui se conserve longtemps à l'air, il me paraît assez vraisemblable que l'on pourra admettre la présence de phosphate ferrique dans l'os en question.

Le *manganèse* a été emmagasiné en quantité assez considérable ($1^1/_4\%$ *MnO*), notamment sous forme de *MnO*. La preuve qu'il n'est pas présent sous forme de carbonate, mais sous forme de phosphate, est plus difficile à donner que pour l'oxyde ferrique. Le manganèse est, il est vrai, dissous par l'acide acétique dilué (voir ci-dessus), mais: 1° le phosphate de manganèse y est soluble; 2° l'acide a dissous encore un peu de manganèse, après que le dégagement d'anhydride carbonique a cessé; 3° je n'ai pu déceler qu'une faible quantité de manganèse dans les dépôts de carbonate de calcium qui remplissent la cavité axiale de l'os; 4° on trouve dans la nature des apatites de manganèse. Tout cela rend extrêmement probable, que le manganèse n'est pas déposé ici sous forme de carbonate dans les os, ou l'est tout au plus en faible quantité; il est bien plutôt présent sous forme de phosphate manganeux.

Pyrite et substance insoluble. La pyrite appartient, avec une portion du $CaCO_3$, aux inclusions. La pyrite est insoluble dans les acides dilués; elle persiste donc sous forme de masses dendritiques après l'extraction par les acides dilués, avec la matière organique et une très petite quantité de particules de silicates. Cette dernière quantité n'était que de $0{,}05\%$ dans l'échantillon *A*, de $0{,}35\%$ dans l'échantillon *B*. Le dosage du fer et du soufre dans la matière initiale et dans la pyrite restant après l'extraction par les acides dilués vient confirmer que les sulfates font défaut, et qu'il y a encore une certaine quantité d'oxyde ferrique dans la portion soluble dans les acides (voir l'appendice p. 267).

Chlorures et sulfates. Ne se rencontrent qu'à l'état de traces insignifiantes.

Potasse. La faible proportion de $0{,}1\%$ peut être tout aussi bien contenue dans le phosphate que dans la matière humique. Celle-ci en effet absorbe avidement les alcalis en solution ou sous forme de carbonates alcalins. C'est pourquoi je n'ai pas tenu compte de la potasse dans le calcul du phosphate.

Soude. La soude ne se laisse déceler que microchimiquement dans l'extrait par l'eau chaude.

Eau. La quantité d'eau chassée au-dessus de 110°, ne se laisse déterminer qu'approximativement par la perte de poids à la calcination (voir pour les détails l'appendice p. 268).

Les analyses de *A* et *B* décèlent (abstraction faite de l'eau) un déficit de 4,4 et 4,2 %, tandis que les calculs d'après les résultats des dosages donnent un nombre situé entre 3,5 et 4,5. Seulement 2 % environ sont chassés, à la calcination au rouge dans le tube à analyses élémentaires; le reste disparaît quand on continue de chauffer longtemps et fort, et surtout à la flamme du chalumeau; une dernière perte fut constatée lors de la calcination dans la flamme de chalumeau, après que la matière eût été mélangée de silice.

J'ai donc trouvé pour les os fossiles, ce que récemment M. GABRIEL avait constaté pour les os frais, que les dernières portions d'eau ne sont chassées qu'à très haute température [1]).

Cette eau ne peut être une partie constituante du carbonate de calcium ou de la pyrite. Elle doit donc être combinée au phosphate, et en partie si lâchement combinée, qu'elle est en équilibre avec la tension de la vapeur d'eau qui la surmonte; d'autre part si fortement combinée, qu'elle ne peut être chassée que si l'on fait croître constamment la température. Il ne peut à coup sûr être question ici ni d'eau hygroscopiquement retenue (dans le sens jadis attaché à cette expression), ni d'eau de cristallisation, ni d'eau d'hydratation, etc.; il s'agit uniquement de l'eau généralement retenue par les substances amorphes (ou colloïdes).

A mon avis, l'eau est d'autant plus fortement combinée, que la quantité diminue, et que la substance est portée à une température plus élevée. Cela me paraît être une conséquence de la condensation particulaire que la température y provoque [2]). Je compte revenir là-dessus plus tard.

---

[1]) *Zeitschr. physiol. Chem* Bd. 18, 1894. p. 257. Voir à ce sujet plus bas (Appendice pp. 268—269).

[2]) P. ex. chez Al_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 etc. (*Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas.* 1889. pp. 77, 83, 96, 111 et 118).

III. Composition de l'os.

Il résulte des analyses précédentes et des considérations auxquelles elles ont donné lieu qu'il n'est pas recommandable de calculer la composition centésimale par la voie ordinaire, faisant figurer les sels $P_2O_5.3\,CaO$, $P_2O_5.3\,MgO$, $P_2O_5.3\,MnO$, $P_2O_5.Fe_2O_3$, à côté de $CaCO_3$, CaO, CaF_2, etc. Mais comme il est extrêmement probable que le phosphate a absorbé, outre CaF_2, des oxydes basiques, et que l'anhydride carbonique est combiné à de la chaux, il vaut mieux calculer la composition centésimale comme il a été fait dans le tableau suivant. Il importe de ne pas perdre de vue que la quantité de $CaCO_3$ incluse dans les canaux de Havers ne peut être dosée; mais il est certain qu'elle ne constitue que la plus faible portion de la quantité trouvée dans la substance compacte pure.

		A	*B*	*D*
Inclusions	FeS_2	0,41	2,55	3,43
	Matière insoluble	0,05	0,35	
Partiellement en inclusion, partiellement en combinaison avec les particules de phosphate	$CaCO_3$	13,88	19,55	
Autres éléments minéraux de la matière osseuse	Phosphate	71,83	65,23	
	CaF_2	2,97	2,73	
Résidu organique et eau	Matière organ.	±2,24	1,7	
	Eau fortement combinée	±4	±4	
	Eau chassée à 110°	4,21	3,7	
		99,6	99,8	

Le phosphate a la composition suivante [1]):

Dans A . . . . . $[P_2O_5(CaO)^3]^3 . 0{,}53\ CaF_2 . 1{,}36\ \left|\begin{matrix} CaO. \\ Mg \\ Mn \\ Fe^2/_3 \end{matrix}\right|$

Dans B . . . . . $[P_2O_5(CaO)^3]^3 . 0{,}54\ CaF_2 . 1{,}19^6\ \left|\begin{matrix} CaO, \\ Mg \\ Mn \\ Fe^2/_3 \end{matrix}\right|$

Les quantités moléculaires des monoxydes s'élèvent à:

A	B
0,85 CaO	0,63 CaO
0,11 MgO	$0{,}11^5$ MgO
0,25 MnO	0,27 MnO
0,15 ($^2/_3$ Fe_2O_3)	0,18 ($^2/_3$ Fe_2O_3)
1,36	$1{,}19^5$

Le phosphate a donc la même composition dans les échantillons A et B. B renferme plus de $CaCO_3$ et de FeS_2. De plus, on peut encore y rapporter une certaine quantité d'eau basique, mais la quantité réelle est inconnue. La totalité de l'eau, rapportée à 1 mol. de phosphate, s'élève à:

---

[1]) Cette formule a été calculée pour A de la manière suivante (comme aussi pour B):

	Eq.	Mol.	Rapporté à 3 mol. P_2O_5
P_2O_5	128,04	21,34	3,00 P_2O_5
CaO[75,50—(7,61 F + 27,77 CO_2)] Eq.=	140,12	70,06	$9{,}84^9$ CaO
MgO.	1,55	$0{,}77^5$	$0{,}10^3$ MgO
MnO	3,61	$1{,}80^2$	0,25 MnO
Fe_2O_3	2,28	0,76	0,16 $\frac{Fe_2O_3}{3}$
CaF_2	7,61	$3{,}80^5$	$0{,}53^2$ CaF_2

	A	*B*
Enlevée à 15° dans l'exsiccateur	± 2,4 mol.	± 3,1[5]
Chassée à 110°	0,8 „	
Chassée au-dessus de 110°	3	3

Il y a donc environ 3% d'eau lâchement absorbée, et au moins 3 mol. d'eau plus fortement retenue. Les 2% de matière organique ne peuvent retenir qu'une petite portion de cette eau. Celle-ci doit donc être en majorité absorbée par le phosphate.

Si l'on admettait (ce qui toutefois est peu probable, voir p. 245) que le manganèse est en tout ou en partie sous forme de carbonate, les nombres 1,36 et 1,19[5] dans la formule précédente resteraient tels qu'ils sont. En effet, la quantité équivalente de chaux doit dans ce cas être augmentée de la même quantité dont le manganèse diminue dans le phosphate [1]).

Il est digne de remarque que l'acide acétique dilué froid ne dissout que très lentement le phosphate, et que celui-ci révèle encore la même composition *basique*, après dissolution de la plus grande partie. Quand la substance eût été soumise à une extraction répétée par l'acide acétique dilué, jusqu'à ce qu'il restât encore environ $^1/_5$ du phosphate, ce résidu renfermait 6,31% P_2O_5, 8,52% CaO et 0,4% Fe_2O_3 (avec une trace de manganèse), sous forme soluble dans l'acide chlorhydrique (rapporté à la quantité initiale). La composition du phosphate était donc:

$$[P_2O_5 \,.\, 3\ CaO]^3 \left\{ \begin{array}{l} 1{,}26\ CaO \\ 0{,}15\ Fe_2O_3, \end{array} \right.$$

formule peu différente de la précédente.

---

[1]) Il en est de même de la magnésie. Si l'on calcule le fer comme Fe_2O_3 libre, ce qui toutefois n'est guère admissible, la quantité d'oxyde basique serait un peu plus petite: 1,20 et 1,01.

IV. Modifications subies par les os.

a. Constituants surajoutés.

M. Dubois m'a fait remarquer que les os fossiles découverts dans la couche tertiaire ci-dessus mentionnée possèdent une densité supérieure à celle des os frais, et qu'on peut ainsi calculer de combien la teneur primitive en chacun des constituants a augmenté ou diminué. Il a eu la bonté de me communiquer les nombres suivants:

		Densité.	
1.	Portion compacte de l'humérus frais d'un Bubalus adulte [1]	2,0[4]	séché à l'air.
2.	id. id. fossile	2,7	
2.	id. id. d'un tibia fossile de Stegodon	2,3[5]	

Le Bubalus fossile n'est qu'une variété de l'espèce encore vivant actuellement à Java. Le Stegodon fossile était probablement un individu pas tout à fait adulte. M. Dubois a récolté les fragments les plus purs de la substance compacte, exempts de pyrite et d'inclusions, pour procéder aux déterminations de densité [2]).

Dans mes recherches sur la substance compacte de l'os de Stegodon analysé, je trouvai dans deux déterminations un poids spécifique de 2,2. La densité des os frais n'a été que rarement déterminée: on rapporte généralement 1,8—2,0. Aeby [3]) trouva pour le boeuf, le cheval, le singe 2,05 environ, pour l'homme 1,9—1,96. Je n'ai pas pu rencontrer d'autres déterminations. Seul Sharples [4]) donne 2,07 pour l'os frais d'un Manatus australis (lamantin) et 2,8[3] pour un os fossile. Göbel [5]) donne 2,18 et 2,21 pour un os fossile de Rhytina Stelleri [6]). Les nombres de Sharples sont presque les mêmes que ceux donnés par M. Dubois pour le Bubalus. Le calcul employé ci-dessus, en partant du poids spécifique, n'a de valeur que si l'os fossile ne subit aucune contraction dans la décomposition graduelle de l'osséine et l'absorption de sels calcaires. Or ceci n'a jamais été observé. La structure anatomique

---

[1]) Buffle, espèce javanaise de Bubalus.

[2]) Déterminée au moyen de la balance de Westphal. Les fragments pesaient 8,61 et 10,27 gr. et furent recouverts d'une mince couche de vernis.

[3]) *Centralbl. Med. Wiss.* 1871. Bd. 9. pp. 210, 561 et 1098.

[4]) *Amer. Journ.* [*Sill.*] [3]. 1871. Vol. 1. p. 168.

[5]) *Journ. pr. Chem.* Bd. 86, 1862. p. 318.

[6]) Un cétacé herbivore éteint depuis le siècle dernier.

reste la même (voir p. 237). Les paléontologues et les géologues ont toujours admis que les os fossiles conservent inaltérées leurs dimensions et leur forme. Chez les os humains fossiles et diluviaux il en a toujours été ainsi, de telle sorte que l'on semble avoir le droit de baser le calcul des constituants surajoutés sur le poids spécifique.

La porosité de la substance compacte dans les os dont nous nous occupons est faible, et ne dépasse pas $^1/_{12}$ du volume. L'espace non occupé par le tissu d'osséine est rempli par les sels de calcium; ce qui explique donc suffisamment l'augmentation du poids spécifique, atteignant 2,7 chez le Bubalus adulte (correspondant à l'observation de SHARPLES chez le lamantin), et 2,2—2,3 chez le Stegodon probablement encore en voie de croissance. Le poids spécifique de l'osséine est inférieur à celui de $CaCO_3$ (2,7—2,9) et de $Ca_3\ P_2O_8$ (3,2).

La composition des os, même quand on ne considère que les os longs, diffère suivant l'âge chez un grand nombre d'aminaux, pour ce qui concerne la teneur en matière organique, en eau, en carbonate de calcium et en phosphate de calcium. De plus les analyses ne se rapportent le plus souvent qu'aux cendres, et leur exactitude laisse à désirer, surtout celle des dosages de la matière organique et de l'anhydride carbonique. Quant au dosage de l'eau, il ne mérite guère de confiance. On peut toutefois admettre des valeurs maximum, minimum, et moyenne respectivement de 32, 28, 30% d'osséine. Dans le tableau suivant, l'analyse des cendres d'un os d'éléphant, faite par M. CARNOT [1]), a été rapportée

	[1]) CARNOT, *Compt. rend.* 1892, T. 114, 1189.			[2]) GABRIEL *Zeitschr. physiol. Chem.* 1893, Bd. 18, 281.		
	Eléphant	Homme	Boeuf	Homme	Boeuf	Oie
$Ca_3P_2O_8$	90,—	87,45	85,72	77,5	79,06	80,08
$Mg_3P_2O_8$	1,96	1,57	1,53	1,69	2,30	2,78
$CaCO_3$	7,27	10,18	11,96	15,30	11,5	9,34
CaF_2	0,47	0,35	0,45	$<$0,1	$<$0,1	$<$0,1
$CaCl_2$	0,20	0,23	0,30	—	—	—
Fe_2O_3	0,15	0,10	0,13	—	—	—
Alcalis et trace de chlore				1,37	1,31	1,30
CaO				1,89	2,00	2,38
H_2O				2,46	2,33	3,05
	100,05	99,88	100,09	98,2	98,5	98,93

respectivement à 32 et à 28% de matière organique. On trouve en regard une des analyses de M. GABRIEL [2]) (calculée pour 30% de matière organique, et une composition moyenne des os [1]).

	I.	II.	III.	IV.
	Fémur d'un éléphant (CARNOT)		Boeuf (GABRIEL)	Composition moyenne
Mat. organ. . . .	32,—	28,—	30,—	30,—
$Ca_3P_2O_8$	61,2	64,8	56,—	61,—
$Mg_3P_2O_8$	1,3[3]	1,4[1]	1,9	1[3]
$CaCO_3$	4,9[4]	5,2[3]	6,5	7[2]
Autres constituants	0,5[3]	0,5[6]	5,6	0[5]
	100,—	100,—	100,—	100,—
Quantité de P_2O_5	28,7[2]	3,04	26,7[3]	28,6[7]

Admettant 2,0 pour la densité initiale de l'os de Stegodon et 2,2 à l'état fossile, nous voyons que le poids d'un même volume est devenu 1,1 au lieu de 1. M. DUBOIS avait trouvé 1,15, et chez le Bubalus 1,35. Dans le premier cas (densité 1,1) et dans l'hypothèse où la substance organique a disparu sauf un reste de 2,5%, on a :

[1]) J'ai à cet effet fait usage des analyses de FRERICHS, ZALESKY, VON BIBRA, HOPPE-SEYLER, MILNE-EDWARDS, SCHÜTZENBERGER, AEBY, etc.

	I.	II.	III.	IV.
Reste $^0/_0$ des constituants initiaux	70^5	74^5	72^5	72^5
Eléments surajoutés. . . .	39^5	35^5	37^5	37^5
	110	110	110	110

D'où résulte pour la composition centésimale;

	I.	II.	III.	IV.	Analyse os Stegodon (*A*) (p. 238)	Ajouté ou disparu
Mat. organ. .	$2,2^4$	$2,2^4$	$2,2^4$	$2,2^4$	$2,2^4$	—28
$Ca_3P_2O_8$ . . .	$55,6^5$	$58,9^1$	50,9	$55,4^6$	$65,3$	$+6^5$ à 14
$Mg_3P_2O_8$. . .	$1,2^1$	$1,2^3$	$1,7^5$	1,2	$0,6^7$	—0,5
$CaCO_3$	4,5	$4,7^5$	$5,9^1$	$6,5^4$	$13,8^5$	+7 à 9
CaO	—	—	$1,8^2$	—	$3,8^1$	+2 à 4
Autres constituants . . .	$0,4^8$	$0,5^1$	3,2*	$0,4^6$	$14,1^3$	+ 3,0 CaF_2 1,3 MnO 0,6 Fe_2O_3 0,4 FeS_2
Ajouté	$35,9^2$	$32,3^1$	$34,1^8$	34,1	—	
	100,—	100,—	100,—	100,—	100,—	
P_2O_5	$26,1^4$	$27,6^7$	$24,2^3$	$26,0^8$	30,3	+2,7 à 6

* Eau et alcalis trouvés par M. GABRIEL.

Les analyses plus anciennes des os fossiles ne permettent pas de faire ce calcul, parce que les données indispensables font défaut. Seule l'ana-

lyse de M. SHARPLES [1]) permet un pareil calcul et indique un accroissement sensible, de 12,9% P_2O_5 [2]).

Il est à désirer que nous disposions d'un plus grand nombre d'analyses d'os fossiles de différentes périodes géologiques pour que l'absorption d'acide phosphorique soit mise hors de doute.

On déduit donc du poids spécifique et des résultats de l'analyse, pour la substance compacte *A* de l'os, que les constituants suivants ont été empruntés au milieu ambiant (voir la dernière colonne du tableau précédent):

2^7—6% $P_2O_5 = 6^5$ — 14% $Ca_3P_2O_8$ . . . en moyenne 10%
7—9% *carbonate de calcium*. . . . . *en moyenne* 8%
2—4% de chaux. . . . . en moyenne 3%
3% de fluorure de calcium
2% d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse.

La magnésie au contraire a diminué de moitié. Dans la substance *B*

---

[1])	Os frais de Manatus		Os fossile de Manatus	
	Poids spéc. 2,07		Poids spéc. 2,83	
	Composition	Calcul sur 2,7% mat. organ. et poids spéc. de 2,83	Composition	Augmentat. dans l'os fossile
Mat. organ. et eau . .	36,7	2,7	$2,6^7$	—
$Ca_3P_2O_8$	$58,1^8$	42,1	62,4	20,3
$CaCO_3$.	$4,5^2$	3,3	$26,4^7$	23,2
$Fe_2P_2O_8$.	—	—	7,6	7,6
SiO_2	—	—	0,34	—
	$99,3^8$	—	99,5	—
P_2O_5	26,64	19,58	32,17	12,9

[2]) Dans l'analyse d'un os fossile de Rhytina Stelleri GÖBEL a trouvé un poids spécifique de 2,2, mais cependant l'analyse n'indique qu'une faible modification dans la proportion des constituants comparée à la composition moyenne des os frais.

il s'est déposé encore plus de carbonate de calcium et une quantité de pyrite de 2,55%; en *D* il y a 3,5% de pyrite. Tenant compte de ce que: 1° dans les analyses I—IV il faut sans nul doute encore ajouter quelques centièmes d'eau, ce qui abaisse un peu les rapports numériques; 2°. qu'une teneur de 32 % de matière organique est bien plus probable que 28 %; on verra que la moyenne ci-dessus n'est certainement pas exagérée [1]). Pour un poids spécifique de 2,3[5] (DUBOIS), l'augmentation peut être de 3[8]—7 P_2O_5 = 9—16[6] $Ca_3P_2O_8$.

Il a donc été absorbé, non seulement du carbonate, mais encore du phosphate, et nous pouvons admettre que non seulement les canalicules se sont remplis de $CaCO_3$, mais 1° que les particules d'osséine des lamelles sont remplacées par un mélange de $Ca_3P_2O_8$, $CaCO_3$, CaF_2, CaO, 2°. que la moitié du $Mg_3P_2O_8$ a été métamorphosé en $Ca_3P_2O_8$ (ou en $Mn_3P_2O_8$) et qu'il s'est formé en outre $Fe_2P_2O_8$ et $Mn_3P_2O_8$.

b. Dépôts et décompositions.

Les résultats de l'analyse concordent en partie avec ceux des recherches plus anciennes sur les os fossiles [2]), et nous fournissent en outre quelques aperçus nouveaux.

---

[1]) Même quand on admet une faible teneur en osséine et en eau (28%) et une très forte teneur en P_2O_5 (90% dans l'os d'élephant — CARNOT —), on peut encore calculer qu'il y a une augmentation de 3% P_2O_5 environ.

[2]) Les modifications qu'ont révélées jusqu'à présent les analyses des os sont les suivantes: 1° diminution de la substance organique, ce qui dépend en général de l'âge géologique; 2° diminution de la magnésie; 3° diminution ou augmentation du carbonate de calcium; 4° absorption de CaF_2; 5° absorption dans certains cas de Fe_2O_3, MnO, Na_2O, sulfates, SiO_2. La plupart des analyses semblent être incomplètes pour ce qui concerne les constituants cités au 5°. La pyrite n'y figure pas et on n'a pas remarqué l'augmentation du phosphate de calcium. AEBY dit que dans les os des dépôts lacustres $FeCO_3$ et $MnCO_3$ sont emmagasinés par une métamorphose du $CaCO_3$, et qu'une portion du phosphate de calcium est transformée en vivianite. Le CaF_2, d'après le même auteur, a pris naissance aux dépens du $CaCO_3$ sous l'action des fluorures dissous. Quant à l'augmentation ou la diminution du $CaCO_3$ dans les os fossiles, elle paraît ne pas seulement dépendre des conditions du sol, mais aussi de l'âge de la couche. AEBY observa jusqu'une diminution de 1% chez les os des dépôts lacustres. De même WIBEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 7, 1874, p. 23). DELESSE (*Compt. rend.* T. 52, 1861, p. 729), remarque que le $CaCO_3$ a diminué

L'osséine des os a disparu à un résidu humique près d'environ 2—2,5 %. Les canaux de HAVERS et les cavités qui ont pris naissance dans la partie spongieuse de l'os sont remplis de $CaCO_3$ cristallin; c'est pourquoi la substance *A* renferme près de 6 % de plus que *B*. L'espace libre formé dans les lamelles de la portion compacte par disparition de la substance organique a été comblé, si les calculs de la p. 253 sont admis comme exacts, par du phosphate de calcium surajouté et de la chaux, de telle sorte que le poids spécifique s'est élevé jusque 2,2—2,3.

Par un processus de réduction bien connu il s'est formé de la pyrite dans les canalicules du tissu [1]), savoir: 1° dans la couche externe de la portion compacte jusqu'à une certaine profondeur; 2° dans la transition au tissu spongieux; 3° dans les cavités de la moelle. La couche moyenne de la portion compacte est encore exempte ou presque exempte de pyrite.

Les métamorphoses qui ont eu lieu sont les suivantes: 1°. une décomposition d'environ 3 % $CaCO_3$, par les fluorures des eaux d'infiltration, avec formation de CaF_2, qui sans le moindre doute est combiné d'une manière particulière au phosphate; 2°. une décomposition d'une petite quantité de phosphate de magnésium — et d'une certaine quantité de phosphate de calcium — par les sels manganiques et ferriques des eaux d'infiltration, avec formation de $Mn_3P_2O_8$ et $Fe_3P_2O_8$. La magnésie est par là diminuée; mais chose remarquable, elle n'est pas empruntée aux eaux du sol. Finalement il y a encore une quantité assez forte de chaux absorbée, sans substitution, par le phosphate, car les bases l'emportent dans *A* sur les acides d'environ $^1/_8$ de leur teneur (dans *B* d'environ $^1/_{10}$); sur 1 molécule de phosphate il y a presque $^1/_2$ molécule de base en excès. Ce dernier phénomène réclame cependant un examen plus détaillé, attendu que récemment a été de nouveau mise à l'ordre du jour la question, si le phosphate n'est pas déjà basique dans les os frais.

---

dans les dépôts les plus récents (quaternaires), mais augmenté dans les dépôts plus anciens. Il déduit l'âge des os de leur teneur en azote, qui a d'après lui complètement disparu des os prétertiaires.

[1]) Voir pour la présence et la formation de pyrite et de soufre dans le sol tourbeux mon travail dans les mémoires de l'Académie royale des sciences d'Amsterdam, 1886. pp. 50—67.

Dans les recherches plus anciennes, dont seulement la minorité s'adresse aux os non calcinés, il n'a jamais été question d'un excès de base dans les os frais. Cependant en 1894 M. GABRIEL a déduit cet état de choses d'analyses très exactes [1]). L'excès de base s'élève à $^1/_{20}$—$^1/_{15}$ d'équivalent, ce qui correspond à une proportion de 3 °/₀ de chaux; si bien que la composition du phosphate est exprimée par la formule $(Ca_3P_2O_8)_5 . Ca(OH)_2 \pm 2\,H_2O$. M. GABRIEL a appliqué une nouvelle méthode pour débarrasser complètement les os d'osséine, notamment en les chauffant à 150° dans la glycérine renfermant 2,5 °/₀ de potasse. L'anhydride carbonique toutefois n'a pas été déterminé dans l'os primitif, mais après le traitement susdit. Il reste donc quelque peu douteux, si la potasse a enlevé un peu d'acide à l'os. Il importe également de remarquer que M. GABRIEL a trouvé plus d'alcalis dans les os que ne l'ont révélé les observations anciennes [2]).

Il est donc très à désirer que l'on fasse des dosages nouveaux de l'acide carbonique et du rapport entre les acides et les bases dans les *os frais*.

Dans les os *fossiles*, c'est AEBY qui le premier constata un excès de chaux, notamment 4,28 °/₀ CaO dans un os humain, renfermant

---

[1]) *Zeitschr. physiolog. chem.* Bd. 18. 1898. pp. 257—304.

[2]) M. GABRIEL a trouvé 1,0—1,1% Na_2O et 0,2—0,3 de potasse (± 4 éq.), malgré que la fine poudre d'os eût été extraite au préalable par l'eau, l'alcool et l'éther. Dans la formule précédente du phosphate une portion de la chaux a pour cette raison été remplacée par Na_2O et K_2O. Le calcul donne:

Equivalent	*Homme:* humérus	*Boeuf:* tibia	*Oie:* tous les os
Bases	191[1]	192[3]	192[5]
Acides	181[4]	181[3]	180
Différence	9[7]	11	12[5]

Se peut-il que le phosphate ait absorbé un peu de potasse de la glycérine potassique et l'ait retenue malgré les lavages?

encore la moitié de sa substance organique, et 5,27 % dans une mâchoire, complètement purgée de substance organique (des cités lacustres de la Suisse). On ne peut rien déduire de certain des autres analyses d'os non calcinés [1]). Cependant les dosages d'AEBY et les miens mon-

---

[1]) AEBY a déterminé avec raison l'anhydride carbonique dans la substance non calcinée. Quant aux autres analyses d'os fossiles, v. BIBRA (*Chem. Unters. d. Knochen des Menschen u. d. Wirbelthiere.* Schweinfurth, 1844), qui détermina également l'anhydride carbonique dans les os non calcinés assure jamais n'avoir observé de déficit d'acide dans ses nombreuses analyses (l. c. p. 97). Comme l'auteur a rapporté à 100 tous ses résultats numériques, tant pour les os frais que pour les os fossiles, ils échappent à tout contrôle. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* T. 43, 1855, p. 88), qui ne communique que les nombres calculés pour les sels, n'a pas observé de déficit dans ses analyses d'os fossiles de rhinocéros, d'hyène et d'ours, mais ses analyses ne sont pas très exactes. SHARPLES (voir ci-dessus) ne calcule pas séparément les acides et les bases; de même GARNIER dans l'Encyclopédie de FRÉMY pour les analyses de l'humérus et du fémur d'Ursus spelaeus par KROCKER et GAUTIER (*Chimie physiol. Liquides et tissus.* T. 9, p. 606). L'analyse des cendres d'une vertèbre de baleine fossile, le Zeuglodon (BAUMERT, *Journ. pr. Chem.* Bd. 54, p. 363, 1851), donna un excès de base. LEHMANN (ibid) au contraire obtient un excès d'acide dans la côte d'un Hydrarchos fossile, mais il est certain que la teneur en fluor (8,05) était beaucoup trop forte. Les analyses des os d'Archaiotherium et Palaiotherium du Nebraska (*Sillim. Journ.* [2], vol. 16, 1854, p. 16) faites par GREENE ne donnèrent pas d'excès, mais chez le Titanotherium un excès d'acide. CLAUS (*Journ. f. prakt. chem.* Bd. 46, 1852, p. 262) analysa un os dont la substance organique avait complètement disparu, et trouva un excès considérable en base:

Equivalent	CLAUS	GREENE			BAUMERT	LEHMANN
Bases	205[a]	177,4	184,4	183,2	194	197
Acides. . . .	179[a]	186,1	184,3	183,2	177	206
Différence . .	+ 25[a]	— 8,7	—	—	+ 17	— 9
subst. org. %	0 %	2,5	2,66	3,2	6 %	3 — 4 %

Les analyses anciennes ne tranchent donc pas la question.

trent que cet excès de chaux (ou en général de base) se rencontre dans les os fossiles. Quand même l'analyse de M. GABRIEL serait corroborée par de nouveaux dosages d'os frais, il n'en est pas moins vrai que la quantité de base en excès dans les os fossiles de Stegodon est bien supérieure à cequ'elle est dans les os frais.

V. NATURE CHIMIQUE DE PHOSPHATE.

De quelle nature est le phosphate de la partie compacte de l'os, pure et exempte de toute inclusion, qui partiellement métamorphosé en phosphate de manganèse et de fer, a absorbé CaF_2 et $CaCO_3$? Quelle est la composition chimique que l'on doit assigner à ce mélange?

On pourrait croire qu'il y a eu transformation lente en apatite.

Quelle doit donc être la nature de cette combinaison?

On trouve dans la nature des cristaux d'apatite dans lesquels une portion du fluor est remplacée par du chlore. C'est ce que M. CARNOT à pu confirmer récemment dans l'analyse des cristaux de trois gisements divers [1]). Il ne trouva pas d'excès de chaux, mais bien MgO et FeO dans un des cristaux (Odegarden en Norvège), FeO dans un deuxième (Knappenwand en Tirol), qui y avaient remplacé de la chaux. De plus M. VÖLCKER [2]) a analysé des cristaux d'apatite du Canada et de Norvège renfermant un excès de chaux (1,7—5 %), mais en proportion telle que la quantité équivalente de CaF_2, $CaCl_2$ et CaO correspond en tout à 1 mol. CaF_2 pour 3 (P_2O_5 . 3 CaO).

M. CARNOT lui-même a analysé deux apatites du Canada, et une apatite des Etats-Unis, dans lesquelles le total équivalent de fluor, de

---

[1]) *Compt. rend.* T. 122, 1896. p. 1375.

[2]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 16, 1883. p. 2460. Les cristaux n'étaient pas complètement exempts de substances étrangères (inclusions), car ils renfermaient une forte quantité de carbonate et de sulfate de calcium, de l'alumine et des constituants insolubles. Il est encore douteux si l'oxyde ferrique doit être attribué au phosphate ou aux inclusions; mais ce qui reste établi, c'est que 1,7 à 5 % de CaO ne peuvent être combinés à un acide.

chlore et d'anhydride carbonique s'élève à 1 mol. sur 3 mol. P_2O_5. $3(CaO)$ [1]).

Dans l'apatite le F_2 peut être représenté par Cl_2, par O, et d'après M. CARNOT aussi par CO_3.

Ce fait a un grand intérêt et semble admissible, d'autant plus que dans la triploïdite, un minéral de la même forme cristalline et de la même formule que la wagnérite et la triplite, on a vu parfois le F remplacé par OH (BRUSH et DANA) [2]).

Wagnérite	$P_2O_5(MgO)^3 . MgF_2$	ou $PO_4Mg . MgF$
Triplite	$P_2O_5 . (FeO)^3 . FeF_2$ $\underline{\lvert Mn \rvert}$ $\underline{\lvert Mn \rvert}$	ou $PO_4Fe . FeF$ $\underline{\lvert Mn \rvert}$ $\underline{\lvert Mn \rvert}$
Triploïdite	$P_2O_5 . (MnO)^3 \ MnOH_2O$ $\underline{\lvert Fe \rvert}$ $\underline{\lvert Fe \rvert}$	ou $PO_4Mn . MnOH$ $\underline{\lvert Fe \rvert}$ $\underline{\lvert Fe \rvert}$
Sarcinite	$As_2O_5 . (MnO)^3 . MnO . H_2O$	ou $AsO_4Mn . MnOH$

Les observations opposées par M. WEYBULL [3]) à l'hypothèse de VÖLCKER ne me semblent guère concluantes [4]). D'ailleurs, les analyses

---

[1]) *Compt. rend.* T. 122, p. 1375.

[2]) *Tabell. Uebersicht der Mineralien* de GROTH (Braunschweig, 1889. 3 Aufl.). Je préfère écrire entre crochets sous la formule les éléments qui remplacent en partie sous une modification isomorphe les éléments du minéral (voir ci-dessus p. 245). GROTH et d'autres les écrivent dans la formule même, ce qui permet beaucoup moins bien d'embrasser celle-ci.

[3]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 20, 1887. p. 1525.

[4]) M. WEYBULL fait remarquer: 1° que des inclusions peuvent se rencontrer dans les cristaux, et 2° que l'apatite, surtout l'apatite chlorée, sont facilement attaquées par l'eau et peuvent perdre $CaCl_2$ et absorber $CaCO_3$ et du silicate de calcium. Il croit donc l'hypothèse de VÖLCKER assez improbable. Cependant l'auteur ne tient pas compte de ce que les acides font défaut, qui devraient neutraliser la chaux, dont la teneur est de 1,7—5% (abstraction faite de la petite quantité de chaux qui correspond aux quantités trouvées de CO_2 et SO_3). Il reste encore douteux si le fer (0,2—1,6%) appartient au phosphate ou aux inclusions. L'alumine trouvée et le centième environ de matières insolubles doivent être sans le moindre doute attribués aux inclusions. Si la formule $(Ca_3P_2O_8)^3 . CaF_2$ est trop étroite, dit M. WEYBULL, on pourrait avec GROTH admettre une formule $Ca_5 \begin{matrix} O_3(PO_4)^2, \\ F \\ \lvert \underline{Cl} \rvert \\ \lvert \underline{OH} \rvert \end{matrix}$,

de diverses apatites montrent que dans le phosphate une petite fraction de chaux peut être remplacée par de la magnésie, de l'oxyde manganeux, de l'oxyde ferreux ou ferrique. Ces éléments peuvent donc dans certaines limites (mal définies) constituer *des particules isomorphes dans un même cristal* [1]).

Dans tous ces cas toutefois la substance cristalline possède la même formule: sur 3 mol. de phosphate une molécule de fluorure (resp. de chlorure, d'oxyde ou d'hydroxyde). Chaque particule consiste en une combinaison chimique dans un rapport moléculaire simple.

Le complexe amorphe dont se compose la substance compacte des os fossiles ne peut donc être exprimée par une formule chimique. A mon avis il n'y a pas encore ici formation d'une combinaison chimique (de l'apatite), mais on a affaire (outre à une substitution chimique) à un phénomène d'absorption, caractérisé par les mêmes actions que dans le mélange d'humus et de silicate colloïde de la terre de culture (et en général chez les substances colloïdes ou amorphes), quand elles entrent en contact avec les solutions de sels, de bases et d'acides. Comme je l'ai montré auparavant, ces phénomènes se laissent distinguer comme suit:

---

et doubler cette formule quand le fluor est remplacé par de l'oxygène. Pour appuyer cette opinion, M. WEYBULL rapporte l'analyse d'une apatite de manganèse très pure exempte d'eau, d'alcalis, d'inclusions et de plus très fraîche. Dans ce minéral $^1/_{10}$ environ du calcium était remplacé par une quantité équivalente de manganèse (rapport 19 *Ca* : 2 *Mn*). Cette composition s'applique exactement à $Ca_9FO_9(PO_3)^3$. Il me semble toutefois que cette démonstration manque le but. En effet, cette dernière formule donne la même composition centésimale que $\left|\begin{matrix}(Ca_3P_2O_9)^3CaF_2\\ \underline{Mn}\end{matrix}\right|$. Ce ne sont pas un ou plusieurs des cinq atomes de calcium qui sont remplacés par du manganèse, mais il y a dans le cristal des particules de $\left|\begin{matrix}(Mn_3P_2O_8)_3MnF_2\\ \underline{Mn}\end{matrix}\right|$ isomorphes entre les particules du sel calcaire. La quantité de ces particules dans le cristal dépend de diverses circonstances, qui constituent le sujet de l'étude de l'isomorphisme, actuellement de nouveau florissante. Les formules de structure ne peuvent guère nous être utiles chez les combinaisons isomorphes cristallisant ensemble; elles ne les expriment pas et me semblent donc complètement dépourvues de sens.

[1]) P. ex. diverses apatites analysées par M. CARNOT (l. c.), l'une du Norwège l'autre du Canada.

1°. substitution chimique, notamment échange de radicaux basiques ou acides;

2°. enlèvement des bases aux sels d'acides faibles, avec mise en liberté de l'acide;

3°. absorption de bases libres, d'acides libres, de sels complets, ou d'autres substances avec formation de combinaison complexes d'absorption.

Les lois qui s'appliquent ici ont été antérieurement étudiées et décrites en détail [1]). On peut les résumer en disant qu'un équilibre s'établit entre la réaction et la réaction renversée, dépendant 1° de la force d'attraction (ou d'absorbtion) de la substance absorbante, qui dépend à son tour de sa constitution particulaire [2]); 2° de la concentration finale (dans l'état d'équilibre) de la solution et de la substance absorbante; 3° de la température. Dans la formule $K = \frac{C_2}{C_1}$ [3]) K n'est donc pas une constante, mais une fonction, tant de la substance absorbante, que de la concentration et de la température.

Il me semble à présent admissible que les modifications dans l'os doivent être rapportées comme suit aux actions décrites ci-dessus:

1°. la formation d'une certaine quantité limitée de phosphate de manganèse et de fer par substitution limitée de Ca par Mn et Fe'''. De même la formation de CaF_2 par substitution limitée de CO_3 du $CaCO_3$ dans l'os par le fluor.

2°. l'absorbtion de CaO, aux dépens du bicarbonate des eaux de sol, par le phosphate. Cette absorbtion est analogue à l'absorption d'alcali, que j'ai observée chez le SiO_2 colloïde (même chez la silice déshydratée à 15°), aux dépens d'une solution d'un carbonate alcalin [4]).

---

[1]) *Journ. pr. Chem.* Bd. 23, 1881. pp. 324—349 et 379—495. *Landw. Versuchsstat.* Bd. 35, 1888. pp. 69—136. *Zeitschr. phys. Chem.* Bd. 18, 1895. p. 331.

[2]) C'est ainsi que: 1° la modification colloïdale de SiO_2 (l'hydrogel de l'acide silicique) possède un pouvoir d'absorption pour les acides et les sels inférieur à celui de la modification colloïdale de SnO_2; 2° le pouvoir d'absorption de SnO_2 diffère suivant que l'hydrogel a été modifié dans sa structure par le temps, la température et d'autres causes (*Journ. pr. Chemie.* Bl. 23, 1881. pp. 337—338).

[3]) C_1 exprime la concentration de la solution, C_2 la concentration (= la teneur), dans le corps absorbant, de la substance absorbée de la solution.

[4]) Préparé d'après FRÉMY aux dépens de $KMnO_4$ et H_2SO_4.

Il se forme à cette occasion du bicarbonate alcalin. Ces actions peuvent être très intenses, comme le montre le colloïde rouge du MnO_2 [1]), qui enlève à une solution de K_2SO_4 (KNO_3, KCl), non seulement K_2SO_4, mais aussi de l'alcali et met en liberté de l'acide sulfurique (nitrique ou chlorhydrique) [1]).

On peut admettre que le phosphate amorphe de l'os possède un pouvoir d'absorption; d'autant plus que déjà BLAREZ a reconnu que l'acide phosphorique, additionné d'eau de chaux en excès, forme un précipité colloïde renfermant plus de 3 mol. CaO. Il trouva dans les conditions de ses expériences une teneur de 3,6 mol., qui même après lavage était encore de 3,3 mol. Dans le sel de baryte il atteint, dans les mêmes circonstances, une teneur de 3,45 mol. BaO [2]). Il est évident que ces quantités ne peuvent être qu'accidentelles, attendu qu'elles dépendent des concentrations finales de la solution et du colloïde, qui formaient l'état d'équilibre à la température de la solution avec les quantités de solution employées.

3°. Il est très admissible, et tout au moins très probable, que le phosphate des os exerce une attraction sur les phosphates et le carbonate de calcium ainsi que sur le fluorure de calcium qui prend naissance, si bien qu'il se forme une combinaison d'absorption (ou complexe d'absorption). A ce complexe prennent part très probablement le phosphate de manganèse et de fer. Il est caractéristique à ce point de vue que le phosphate, après que $^4/_5$ en sont déjà dissous dans l'acide acétique, avait encore à peu près la même composition basique que précédemment (voir p. 249).

En effet, l'absorption est pour les substances colloïdes et amorphes un phénomène ordinaire. Elle peut être très importante. Le mélange colloïde d'humus et de silicates aisément décomposables dans la terre de culture — les colloïdes tels que les hydrogels (ou les autres gels) de SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2 — les précipités colloïdes de phosphates, carbonates, borates — les précipités amorphes tels que $BaSO_4$ — tous ces corps absorbent dans leur texture toutes espèces de substances et les enlèvent aux solutions aqueuses avec une énergie qui

---

[1]) *Journ. pr. chem.* Bd. 23, 1881. p. 344. Voir en outre la courbe isothermique (C_1, C_2) pour cette absorption de K_2SO_4 dans la *Zeitschr. physik. chem.* Bd. 18, 1895 p. 333.

[2]) *Compt. rend.* T. 104, 1887. p. 270.

décroît à mesure que la quantité de matière absorbée augmente. Pour de petites quantités, la combinaison peut être très solide. Si l'on peut admettre une attraction pareille dans les os fossiles, elle doit hâter le moment où les lacunes provenant de la disparition de l'osséine dans les lamelles seront remplies de CaF_2, CaO, H_2O et $CaCO_3$ [1]). Quant aux complexes d'absorption, il est probable que l'os frais est déjà un pareil complexe, constitué de $Ca_3P_2O_8$ avec une petite quantité de $Mg_3P_2O_8$ et beaucoup de $CaCO_3$ — d'après M. GABRIEL aussi avec du $Ca(OH)_2$ [2]). Lui appliquer une formule chimique, comme le firent M. GABRIEL pour l'os frais et AEBY pour l'os fossile, n'a à mon avis aucun sens; et à plus forte raison une formule de structure. Il n'y a pas ici de combinaison chimique, mais une combinaison ou complexe d'absorption.

Les phénomènes d'absorption dans les os fossiles doivent obéir à la règle, qu'il s'établit un équilibre entre le corps absorbant et les constituants dissous dans l'eau du sol. Le corps absorbant peut en outre subir des modifications grâce auxquelles le facteur de distribution change et l'absorption est augmentée ou diminuée.

La question se pose donc de savoir jusqu'à quel point l'absorption

---

[1]) S'il se confirme que de nouvelles portions de phosphate de calcium sont absorbées, cela pourrait être propre à exercer des attractions pareilles.

[2]) M. GABRIEL admet la formule $(Ca_3P_2O_8)^5.Ca(OH)^2.2H_2O$. Une petite portion du CaO a été remplacé par MgO, Na_2O, K_2O. AEBY émet l'hypothèse que le $CaCO_3$ existe sous deux modifications; une portion en serait combinée au $Ca_3P_2O_8$ à l'état d'apatite, une portion serait libre. L'os frais renferme donc d'après AEBY: $(Ca_3P_2O_8)^3.CaCO_3$, outre une certaine quantité de $CaCO_3$ et $MgCO_3$ libres. Il n'admet dans l'émail dentaire que $Ca_3P_2O_8$ en présence de $CaCO_3$ libre. L'acide carbonique dans la phosphate serait déjà chassé au rouge, et ne serait plus absorbé quand on traite par le carbonate d'ammonium. L'auteur admet dans les os fossiles la formule $[Ca_3P_2O_8]^3\underset{|\underline{(OH_2)}|}{CaCO_3.H_2O}$. Seul le $CaCO_3$ combiné au phosphate peut être décomposé par les fluorures alcalins avec formation de CaF_2. Le $Ca_5P_2O_8$ de l'émail dentaire se transforme au contraire en vivianite. Le $MgCO_3$ se transforme en carbonates de Mn, Fe, Ca. AEBY appuie cette hypothèse: 1° sur ses analyses des os frais et fossiles des cités lacustres; 2° sur le fait que les os (et la dentine) ont subi une autre décomposition que l'émail. Mais ses opinions reposent indubitablement sur trop peu de chose pour être admissibles. L'action qu'il attribue à l'acide carbonique a été réfutée par WIBEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 7, 1874. p. 555). Cela n'empêche que les observations d'AEBY sont remarquables.

dans le phosphate (de l'os de Stegodon) a progressé. S'est-il établi un équilibre avec l'eau d'infiltration de la couche où l'os se trouvait englobé, et ce dernier est-il donc déjà saturé en les éléments absorbés et substituants? Il importe de tenir compte de ce que la substance absorbante (*A*) enlève à l'eau des matières dissoutes (*a, b, c* etc.), jusqu'à ce que la concentration réalisée dans *A* des substances *a, b, c* soit en équilibre avec la concentration persistant dans l'eau. Si alors les eaux du sol se renouvellent, *A* peut absorber une nouvelle quantité de *a, b, c*..... La quantité absorbée diminue avec chaque nouvel afflux d'eau, jusqu'à ce que finalement soit atteinte une concentration de *A* telle qu'une augmentation ultérieure en soit impossible. Pour ce qui concerne le fluorure de calcium, on peut admettre qu'il s'écoule beaucoup de temps avant que cette concentration finale soit réalisée: 1°. parce que la teneur de l'eau du sol en fluor est si extraordinairement faible; 2°. parce que le pouvoir absorbant du phosphate envers CaF_2 est relativement considérable, et peut donc encore faire équilibre à une solution extrêmement diluée du fluor, alors même que le phosphate a déjà absorbé jusque 1 mol. CaF_2. Quant aux autres substances absorbées: CaO, MnO, Fe_2O_3, on ne peut à ce point de vue rien affirmer de bien certain. Nos connaissances relatives à l'absorption sont encore trop imparfaites, surtout parce que le temps doit jouer ici un rôle important et peut modifier la substance absorbante dans un sens qui nous est encore complètement inconnu.

Les combinaisons d'absorption amorphes et colloïdes peuvent passer avec une rapidité variable à l'état de combinaisons chimiques. Cela dépend de diverses circonstances telles que: la composition et la concentration de la solution, la pression, la température, la modification, etc.; et les combinaisons chimiques qui en résultent correspondent à un rapport atomique ou moléculaire simple. Elles sont dans beaucoup de cas les *précurseurs* de vraies combinaisons cristalloïdes, dont j'ai donné antérieurement des exemples [1]). Cela a souvent été observé chez les hydrates, les phosphates, les sulfures, etc. C'est ainsi qu'il peut se former aussi un phosphate de calcium cristallin $P_2O_5 . 4\,CaO$ [2]). L'hypo-

---

[1]) L'hydrate de BeO et celui de MgO formés aux dépens de leurs hydrogels (*J. pr. ch.* Bd. 26, 1882. p. 227). L'hydrate de Al_2O_3 (*Rec. d. tr. ch. des Pays-Bas.* T. 7, 1888. pp. 82—87).

[2]) Trouvé dans les scories du procédé Thomas.

thèse que dans les os fossiles il n'y a pas formation d'apatite, mais absorption de CaF_2, CaO, etc., n'exclut donc pas la possibilité, ou peut même être la condition nécessaire, de la formation d'une apatite cristalline dans la nature, dans des conditions favorables, aux dépens d'un complexe d'absorption tel que l'os fossile. Divers phosphates et fluorures, qui peuvent cristalliser isomorphiquement ensemble, peuvent entrer dans la composition du même cristal. En effet, la nature fournit des apatites, renfermant une certaine quantité de MnO, MgO, FeO, Fe_2O_3, qui remplacent en quantité équivalente la chaux. C'est ce qui a déjà été exposé plus haut.

VI. Conclusions.

Dans l'os fossile de Stegodon de l'époque tertiaire, dans une couche de lapilli sous un tuf volcanique durci à l'état de grès, je trouvai ce qui suit:

Le structure est conservée, les canaux de Havers et la portion spongieuse sont remplis de $CaCO_3$ cristallin. Dans la couche externe de la portion compacte et dans la portion spongieuse s'est déposée de la pyrite. Les portions organiques des tissus ont disparu en grande partie.

On peut déduire de la conservation de la structure, de l'élévation du poids spécifique, et des résultats de l'analyse, que la portion compacte a enlevé aux eaux d'infiltration non seulement du $CaCO_3$, mais en outre du phosphate de calcium. Une portion du carbonate de calcium a été métamorphosé en fluorure de calcium (3 %); de même la moitié du phosphate de magnésium et une petite portion du phosphate de calcium en phosphates manganique et ferrique. De plus le phosphate est devenu basique par absorption de chaux, de telle sorte que les bases excèdent d'environ $^1/_8$ de leur quantité les acides, ce qui fait sur 2 mol. d'orthophosphate presque 1 mol. de base.

Il faut admettre que cette absorption de phosphates, de CaF_2, de $CaCO_3$, de CaO, est une conséquence de l'attraction exercée par le phosphate primitif. L'ensemble ne constitue pas de combinaison chimique, mais un complexe d'absorption hydraté.

Il est probable qu'il peut en résulter dans certaines circonstances déterminées une apatite cristalline comme combinaison chimique, et que cette apatite peut renfermer divers phosphates avec CaF_2 et CaO comme particules constituantes isomorphes.

De nouvelles recherches sur les os frais sont à désirer; au point de vue: 1° de la teneur en eau; 2° de la question si l'orthophosphate y est déjà basique à un faible degré.

Appendice.

Procédés de dosage.

Le dosage de la substance organique, du soufre et de l'eau dans les os offre certaines difficultés, attendu que lors de la calcination à l'air:

1° l'anhydride carbonique est chassé en partie;

2° le FeS_2 en présence est transformé en Fe_2O_3, et il n'est pas certain si le soufre passe à l'état de SO_2 ou de SO_3, s'il se dégage en partie, ou s'il est complètement retenu par le carbonate de calcium;

3° l'oxyde manganeux s'oxyde davantage, ce qui communique aux cendres une teinte verte; ces cendres, mouillées par l'acide chlorhydrique, dégagent une petite quantité de chlore;

4° la substance organique et l'eau restant combinée au-dessus de 110° ne peuvent être dosées qu'approximativement par l'analyse élémentaire et la perte à la calcination.

La perte à la calcination doit donc subir de nombreuses corrections, ce qui a été négligé maintes fois dans les anciennes analyses de substances analogues.

J'ai suivi la même méthode que j'avais antérieurement appliquée à la terre végétale et décrite en détail [1]).

Dosage du soufre. Il est établi: 1° que la pyrite reste après extraction par l'acide chlorhydrique; et 2° qu'à la caléfaction de la substance dans un courant d'air le soufre de la pyrite s'oxyde avec formation de SO_3 et est retenu en totalité ou presque totalement par la chaux (voir

[1]) Voir pour le dosage de l'eau, de l'humus, du soufre et de l'acide silicique en combinaison dans les silicates colloïdes, *Landw. Versuchsstat.* Bd. 37, 1890 p. 279.

les colonnes 2, 4, 5 du tableau suivant). La teneur en soufre a été calculée au moyen de l'acide sulfurique obtenu :

Substance *B*.

	Dans la substance fondue avec de la soude et du nitrate de potasse	Dans l'extrait aqueux	Dans le résidu de l'extrait chlorhydrique	Dans la substance après calcination dans un courant d'air
				I. II.
Soufre. . . .	1,36 %	0,00 %	1,36=4,25 atome	1,30% 1,26%
Fer	—	—	1,25=2,23 „	—
Rapport des atomes *S* aux atomes *Fe*	—	—	2 : 1,05	—

Le soufre ne se trouvait donc à l'état de pyrite que dans la portion insoluble.

Matière organique. La quantité en fut déduite de l'anhydride carbonique et de l'eau obtenus à l'analyse élémentaire, et du dosage de l'anhydride carbonique : 1° dans la substance ; 2° dans le résidu de l'analyse élémentaire. Le carbone organique calculé fut multiplié par le facteur de WOLFF (1,724). J'admis dans cette substance organique une teneur en hydrogène de 4 %. Bien que ces dosages ne donnent qu'approximativement la quantité de matière organique, l'erreur ne peut cependant s'élever qu'à quelques centièmes pour cent.

Je trouvai ainsi :

Dans A_1 . . . . . 2,24 % de mat. organ.
„ *B* . . . . . 1,7 „ „ „ „
„ A_2 . . . . . 1,58 „ „ „ „

Eau. Cette quantité devait être approximativement déduite de la perte à la calcination et des résultats de l'analyse élémentaire.

Je trouvai à cette occasion des différences qui, examinées plus attentivement, se montrèrent résulter de ce que dans le tube à analyse élé-

mentaire et même dans le four la perte de calcination était d'autant plus grande que la chaleur avait été plus élevée. En chauffant à la flamme du chalumeau j'observai une nouvelle perte.

Comme M. GABRIEL a encore observé dans ses analyses d'os 1 % environ de perte en poids, quand, après avoir mélangé de SiO_2 la matière, déjà chauffée jusqu'à poids constant au chalumeau, il répéta cette calcination [1]), nous procédâmes ainsi nous même, et observâmes encore environ 0,5 % de perte.

La perte observée à la calcination — soit dans le four soit dans le tube à analyses élémentaires, *fut corrigée*: pour l'anhydride carbonique chassé, en déterminant CO_2 dans la matière primitive et dans la perte à la calcination, pour l'oxygène absorbé au moyen de la teneur en pyrite, du dosage de l'acide sulfurique dans le résidu de la calcination et de la teneur en manganèse. L'analyse qualitative avait démontré que le fer présent sous une autre forme que la pyrite se rencontrait déjà dans la substance osseuse primitive sous forme de Fe_2O_3.

La quantité d'eau plus fortement combinée, trouvée dans les analyses élémentaires sous forme d'eau retenue par le chlorure de calcium, était la suivante:

	A_1	C	B
Après défalcation de l'hydrogène dans la substance organique	5,48 %	6,49 %	5,8 %
Chassée à 110°	4,17 „	4,4 „	3,7 „
Eau fortement combinée . .	1,35 %	2,09 %	2,1 %

[1]) M. GABRIEL fait remarquer que dans la plupart des analyses d'os il reste un déficit que les auteurs ont voulu couvrir par l'admission de CaF_2. Cependant la quantité normale de CaF_2 est extrêmement petite, inférieure à 0,1%. Même les analyses les plus exactes accusent un déficit de 1%, qui disparaît toutefois, quand il fait entrer en ligne de compte la perte à la calcination causée par le SiO_2 seulement.

La chaleur appliquée lors de la calcination, surtout en A_1, n'était pas bien forte. En chauffant au four pendant plusieurs heures, le calcul faisait pressentir une perte plus grande. Pour examiner si le fluorure de calcium restait inaltéré, je déposai à côté de la matière une cuvette remplie de CuF_2 pur; le poids en resta constant. Il n'y eut donc pas déplacement du fluor par l'oxygène. Après avoir chauffé à la flamme du chalumeau jusqu'au poids constant, ce qui fut atteint au bout de dix minutes, je constatai une nouvelle perte. Cette perte s'accrut dans deux expériences de 0,5—0,6 %, après que la substance eût été mélangée de SiO_2.

Je calculai donc finalement, d'après la perte de poids à la calcination les quantités d'eau qui suivent:

	B Calcination au four	*B* Calcination au four	B_1 Calcination au four, plus tard au chalumeau et avec SiO_2
Perte à la calcination corrigée	8,45 %	8,51 %	10,54 %
Matière organique + eau chassée à 110°	5,39 „	5,39 „	6,05 „
Eau fortement combinée	3,06 %	3,12 %	4,49 %

A donne à la calcination prolongée 4,5 % et *C*, traité de la même manière que B_1, 3,3 %.

La quantité d'eau non encore chassée à 110° doit donc être portée à 3,5—4,5 %, dont toutefois une portion ne se dégage qu'à une température très élevée.

Les analyses de *A* et *B* (voir ci-dessus. p. 241), réclament 4,4 et 4,2 % pour qu'on puisse conclure à 100 %.

Constituants minéraux. La substance purgée au rouge modéré, dans

le four, de la portion organique, fut à plusieurs reprises concentrée avec de l'acide nitrique dans une cuvette de platine, et séparée par filtration d'une faible quantité de résidu insoluble. Dans le filtrat fut dosé P_2O_5, etc.

Acide phosphorique. Cet acide fut séparé suivant deux méthodes des autres constituants: 1° d'après CHANCEL au moyen de nitrate de bismuth dans la solution nitrique des cendres; et 2° d'après OTTO (sous forme de phosphate ferrique basique) dans la solution chlorhydrique des cendres. La première méthode avait l'avantage que le filtrat renfermait les bases sous forme de nitrates; et le fer et le manganèse (après enlèvement du bismuth) furent suivant la méthode de STE CLAIRE DEVILLE séparés par l'eau de la chaux, la magnésie et les alcalis. Cette méthode est commode et exacte. On doit toutefois se convaincre que l'acide phosphorique est complètement précipité par le nitrate de bismuth. Dans *A* (voir le tableau p. 241) je ne trouvai plus qu'une minime quantité (0,06 °/₀), dans l'autre cas une trace seulement d'acide phosphorique en présence du fer et du manganèse. Les deux dosages de P_2O_5 concordent très bien entre deux et avec le troisième, où le P_2O_5 fut précipité sous forme de phosphate ferrique basique. Lors de la concentration de la solution nitrique des cendres, il fut constaté qu'il se déposait un sel insoluble dans l'acide nitrique, renfermant de l'acide phosphorique et de l'oxyde manganique [1]). Il fallait donc ne pas pousser la concentration qu'à ce que le sel commençait à se déposer.

Manganèse et fer. Le mélange de Fe_2O_3 et MnO_2 (ou Mn_3O_4), obtenu suivant la méthode de DEVILLE, et pesé, fut transformé en nitrate. Dans l'une des moitiés le fer fut dosé suivant la méthode d'OUDEMANS, dans l'autre moitié le manganèse suivant la méthode de HAMPE, au moyen de $KClO_3$ [2]). Le manganèse et le fer furent en outre séparés par l'ammoniaque. Les deux méthodes donnèrent des résultats concordants.

---

[1]) Le phosphate manganique $Mn_2O_3P_2O_5$ insoluble dans l'acide nitrique a été décrit par O. CHRISTENSEN (*Journ. pr. chem.* Bd. 28, 1885. p. 20). C'est une poudre gris verdâtre. Quand les cendres de l'os fossile furent dissoutes dans de l'acide nitrique dilué, le phosphate manganique formé avait une teinte bleue.

[2]) *Chem. Zeit.* 1885. p. 1083.

Chaux, magnésie. La chaux fut précipitée à deux reprises sous forme d'oxalate, pour compléter la séparation de la magnésie. Le filtrat fut évaporé à siccité, les sels ammoniacaux furent chassés, et la magnésie dosée dans le résidu.

Anhydride carbonique. CO_2 fut chassé avec toutes les précautions nécessaires dans un appareil convenable et recueilli dans la chaux sodée. Les nombres ainsi obtenus sont exacts, comme le démontrent les deux analyses de contrôle qui suivent:

	Calculé.	Trouvé.
Na_2CO_3	205,2 mgr.	205,2 mgr.
$CaCO_3$	222,3 „	221,9 „

La *potasse* fut dosée à la fois dans un extrait par l'eau bouillante et dans la solution, purgée des autres bases par la méthode de DEVILLE. Elle fut précipitée sous forme de platinate double.

Je me fais en terminant un plaisir de remercier MM. KLOBBIE et SIMON THOMAS de leur collaboration précieuse dans l'exécution de ces analyses.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université, mai 1897.