

SUR LA TENEUR EN FLUORURE DE CALCIUM
D'UN OS D'ÉLÉPHANT FOSSILE DE L'ÉPOQUE TERTIAIRE

PAR

J. M. VAN BEMMELEN

avec la collaboration de MM. A. SIMON THOMAS
et E. A. KLOBBIE.

On sait que M. le docteur EUGÈNE DUBOIS a découvert à Java des restes d'une nouvelle espèce simienne très développée, qui d'après lui occupe une place intermédiaire entre l'homme et les singes anthropoïdes, et qu'il a nommée *Pithecanthropus erectus*. Les os ont été trouvés dans une couche de lapilli d'un tuf volcanique fortement durci, qui à en juger d'après les caractères géologiques et paléontologiques appartient au pliocène supérieur ¹⁾. Comme M. CARNOT ²⁾ a découvert une certaine relation entre la teneur en fluor des os fossiles et l'âge de la couche qui les renferme, M. DUBOIS désirait savoir si la teneur en fluor des os, exhumés exactement du même gîte que les restes du *Pithecanthropus*, correspondait à l'âge admis (pliocène supérieur). Il me céda à cet effet des fragments du tibia d'un éléphant fossile (un *Stegodon*).

M. CARNOT considère comme un critérium de l'âge des os fossiles

¹⁾ Les couches constituent une portion de celles qui recouvrent la chaîne de collines de Kending sur la frontière nord de la résidence de Madioen (Java). Elles renferment les restes de la faune, ayant accompagné le *Pithecanthropus*. Un profil géologique est figuré dans les comptes-rendus du troisième congrès zoologique de Leyde, 16—21 septembre 1895 (Leyde, E. J. BRILL).

²⁾ *Compt. rend.*, T. 114, 1189; T. 115, pp. 243 et 317.

le rapport entre la teneur en fluor et en acide phosphorique, comparé au même rapport chez l'apatite. Ce dernier rapport est pris par l'auteur comme unité ¹⁾.

Un fragment très pur de la partie compacte de l'os fut choisi pour le dosage de l'acide phosphorique et du fluor. Il était autant que possible pur de toutes inclusions visibles, telles que la pyrite et le spath calcaire. Le dosage du fluor fut fait avec le plus grand soin par MM. A. SIMON THOMAS et E. A. KLOBBIE suivant la méthode de CARNOT, après que les expériences sur le fluorure de calcium pur eurent donné des résultats satisfaisants (voir l'appendice). L'acide phosphorique fut déterminé suivant deux méthodes (voir l'appendice).

Le rapport entre l'acide phosphorique et le fluor est dans l'apatite

$$\frac{3,77}{42,26} = 0,0892,$$

tandis que nous avons trouvé dans la substance osseuse séchée à l'air

$$\frac{1,45}{30,30} = 0,0478.$$

Rapporté à l'unité de M. CARNOT, ce rapport est donc :

$$\frac{0,0478}{0,0892} = 0,537.$$

Ce nombre concorde très sensiblement avec le nombre 0,58, donné par M. CARNOT pour les os fossiles du pliocène, et vient donc confirmer son hypothèse ²⁾. Il faut toutefois ne pas perdre de vue qu'il sera nécessaire de disposer d'un bien plus grand nombre d'analyses d'os fossiles.

¹⁾ Il donne l'exemple suivant d'une détermination de l'âge relatif. Dans les sablières de Billancourt près Paris avaient été découverts des restes d'animaux quaternaires, et dans le voisinage un tibia humain. Il s'agissait de savoir si ce tibia était du même âge que les os animaux, ou plus récents. M. EMILE RIVIÈRE soutenait cette dernière hypothèse. Le dosage du fluor donna le nombre 0,46 pour les os longs des animaux, 0,066 pour le tibia humain, ce qui corroborait l'opinion de M. RIVIÈRE.

²⁾ Voici les nombres donnés par M. CARNOT pour la teneur en fluor, exprimée en fonction de l'unité admise par l'auteur :

En effet, le temps n'est pas le seul facteur intervenant dans la métamorphose chimique des os. La teneur en fluor doit également dépendre jusqu'à un certain point de la nature du gisement, ainsi que de la composition et des déplacements des eaux d'infiltration. Ces derniers facteurs à leur tour dépendent de la nature des couches que les eaux ont traversées.

C'est ainsi que, comme le fait remarquer M. ABBY ¹⁾, les os des couches tourbeuses (c'est-à-dire des strates géologiques les plus récentes), sont devenus relativement riches en CaF_2 . Il trouva dans un os humain des cités lacustres (âge de la pierre), $4\frac{1}{2}\%$ de CaF_2 , tandis que la teneur en CaCO_3 était diminuée en proportion. Deux humérus d'animaux d'une vieille tourbière se distinguaient déjà par une teneur en CaF_2 rappelant l'apatite.

Un os fossile de cerf du tuf volcanique de la campagne romaine était,

		Formations anciennes = 1,07—0,9.	
Tertiaire.	{	Eocène	$\frac{1,90}{30,24} : 0,0892 = 0,70.$
		Oligocène	$\frac{2,05}{36,81} : 0,0892 = 0,63.$
		Miocène	$\frac{1,95}{33,24} : 0,0892 = 0,65.$
		Pliocène	$\frac{1,83}{35,20} : 0,0892 = 0,58.$
		Quaternaire	$\frac{1,06}{33,83} : 0,0892 = 0,35.$
		Non fossile	$\frac{0,20^s}{40,28} : 0,0892 = 0,06.$

Dans les formations anciennes le phosphate de calcium s'était rapproché de l'apatite par sa teneur en fluor.

M. CARNOT a rapporté la teneur en acide phosphorique et en fluor aux cendres non corrigées. D'après ce calcul, on aura

$$\text{Os du Stegodon. } \left\{ \frac{1,67}{35,4} = 0,537 \right. \quad \left| \quad \text{Pliocène de CARNOT. } \left\{ \frac{1,83}{35,20} = 0,58.$$

Le rapport reste naturellement le même: 0,537. Mais comme la teneur en cendres *non corrigée* n'a guère de valeur, il me semble préférable de tout rapporter aux poids des os séchés à l'air.

¹⁾ Journ. pr. Chemie, 1873, Bd 7, p. 37.

d'après M. SCACCHI ¹⁾, aussi riche en CaF_2 et ne renfermait plus de carbonate (rapport $Ca_3P_2O_8 : CaF_2 = 1 : 0,8^5$). Ces os avaient été soumis à des exhalaisons fluorées et étaient devenus complètement cristallins. Il est donc certain que l'on ne peut appliquer la règle de CARNOT qu'avec prudence. Elle a dans tous les cas trouvé confirmation chez l'os de Stegodon du pliocène de Java.

A P P E N D I C E.

Dosage du fluor.

On sait que ce dosage offre de nombreuses difficultés, et beaucoup d'anciens dosages du fluor doivent être considérés passablement inexacts. C'est pourquoi il y fut consacré le plus grand soin. Après un examen comparatif des méthodes publiées dans ces derniers temps ²⁾, la méthode de CARNOT fut choisie. L'appareil consistait en :

1°. trois flacons laveurs pour la purification du courant d'air (un renfermant de la potasse, deux de l'acide sulfurique);

2°. un petit ballon (a) renfermant la matière à analyser, intimement mélangée à du quartz pulvérisé, lavé et calciné;

¹⁾ *Chem. Centralbl.*, 1888, Bd. 2, p. 1130. L'analyse donna:

		Moléc.	Rapport.
$Ca_3 P_2 O_8$	88,32	28 ⁵	3
$Ca F_2$	6,20	8	0,8 ⁵
$Ca CO_3$	0,0		
Subst. organ.	5,48.		

²⁾ OETTEL, *Zeitschr. Fres.* 1882, Bd. 21, p. 120 et Bd. 25, p. 59. — TAMMANN, *Zeitschr. Fres.* 1885, Bd. 24, pp. 328 et 344. — BEIN, *Zeitschr. Fres.*, 1887, Bd. 26, p. 733. — NILLSON, *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1887, Bd. 20, p. 1689. — PETERSEN, *Journ. pr. Chemie.*, 1889, Bd. 40, p. 46. — OFFERMANN, *Zeitschr. angew. Chem.* 1890, p. 615. — WRAMPMEYER, *Zeitschr. Fres.* 1893, Bd. 32, p. 550. — OST, *Ber. d. chem. Ges.*, 1893, Bd. 26, p. 151. — PENFIELD, *Amer. Journ. Sc.* 1894. *Compt. rend. dans Chem. Centralbl.*, Bd. 2, p. 808. — MARCHETTI, *Zeitschr. anorgan. Chem.* 1895. Bd. 10, p. 72. — JANNASCH, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1895. Bd. 9, p. 267; *Zeitschr. Fres.*, 1896, Bd. 35, p. 578. — CARNOT, *Compt. rend.* 1892, T. 114, pp. 750, 1003 et 1189 et T. 115, p. 243.

- 3°. un tube en *U* étroit;
- 4°. un tube en *U*, rempli à moitié de CuO calciné, à moitié de pierre ponce, imprégnée de CuSO_4 anhydre;
- 5°. le récipient de CARNOT pour le SiF_4 mis en liberté, renfermant 100 cm^3 d'une solution à 20 % de FK^1), à la surface d'une couche de mercure;
- 6°. un petit tube renfermant de l'eau teinte par le tournesol (neutre);
- 7°. un aspirateur.

Dans tous les raccords en caoutchouc les bouts des tubes de verre se touchaient étroitement. La température du ballon *a* fut déterminée par la méthode de FRESSENIUS; un ballon de même capacité rempli d'acide sulfurique fut disposé à côté de l'autre sur une plaque de fer; ce deuxième ballon renfermait le thermomètre. La lampe fut placée sous la plaque de fer, et les deux ballons furent chauffés peu à peu jusque 160—180°. Le ballon *a* était encore muni d'un entonnoir à robinet permettant l'introduction d'acide sulfurique après que l'expérience fût déjà mise en train. Je reconnus: 1°. que l'acide sulfurique ordinaire était suffisant, et qu'il n'était pas nécessaire de le concentrer auparavant; 2°. que l'on doit secouer à diverses reprises le ballon *a*, le chauffer longtemps, et y faire passer longtemps un courant d'air, pour être certain que tout le CaF_2 est décomposé et tout le SiF_4 absorbé dans le récipient (5). Pour cette raison le courant d'air fut encore prolongé pendant deux heures, après que le dégagement de gaz dans le ballon *a* eût cessé. La solution FK fût vers la fin de l'expérience mélangée dans le récipient à 1 1/2 volume d'alcool de 96 %, abandonnée quelques heures à elle-même et soigneusement séparée du mercure. Puis le K_2SiF_6 fut séparé par filtration, lavé à l'alcool, séché vers 105—110° et pesé (avec le filtre). Dans quelques analyses il fut fait usage, au lieu d'une solution de FK , d'une lessive de potasse de concentration connue. Cette lessive fut, l'expérience terminée, additionnée dans un godet d'argent ou de platine d'une nouvelle portion de la même lessive, portée à l'ébullition, acidulée par de l'acide oxalique de concentration connue et chauffé.

¹⁾ Le fluorure de potassium ordinaire, qui a une réaction acide, fut exactement neutralisé par la potasse caustique. La solution ne renfermait pas de K_2SiF_6 , comme le montra une expérience spéciale (traitement par l'alcool de 96 %).

fée pour chasser l'acide carbonique. L'excès d'acide fut dosé volumétriquement par la potasse ¹⁾.

Avant de déterminer la teneur en fluor dans les os, il nous semblait indispensable de nous assurer que cette méthode donne exactement la teneur en fluor du fluorure de calcium pur.

Une solution aqueuse de *FH* (40,5 %) fut saturée d'ammoniaque (en léger excès), et précipitée par une solution d'acétate de calcium, de manière toutefois à laisser inaltéré un peu de fluorure d'ammonium. L'acétate avait été préparé aux dépens de carbonate de calcium pur, débarrassé au préalable d'une trace de magnésie. Le précipité de CaF_2 fut lavé et calciné. Comme il avait encore une réaction légèrement alcaline, il fut soumis à une extraction par l'acide acétique dilué. Après ce traitement, la réaction alcaline avait disparu. Le précipité fut analysé, après transformation en sulfate de calcium au moyen d'acide sulfurique:

$$\begin{array}{rcl} 200,2 \text{ mgr. } & \text{donnèrent } 349,7 \text{ } CaSO_4 & = 51,36 \% Ca \\ 443,0 \text{ ,, } & \text{,, } & 782,3 \text{ ,, } = 51,36 \% Ca \end{array}$$

le calcul donne $51,28 \% Ca$.

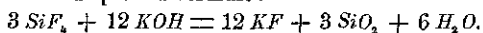
Dans ce fluorure de calcium pur la teneur en fluor fut déterminée par la méthode de CARNOT. Les premiers dosages ne donnèrent pas de résultats satisfaisants; mais quand toutes les précautions ci-dessus furent observées, la méthode fut reconnue bonne:

$$\begin{array}{rcl} 210,1 \text{ mgr. } CaF_2 & \dots 294,5 \text{ } K_2SiF_6 & = 48,42 \% F \\ 204,5 \text{ ,, } & \text{,, } & \dots 268,3 \text{ ,, } = 48,32 \% F \end{array}$$

le calcul donne $48,72 \% F$.

Pour déterminer la teneur en fluor de la matière osseuse, celle-ci doit être préalablement calcinée pour détruire la matière organique. Cela se fit dans un four, à la température du rouge sombre. Dans ce four fut placé un second godet de platine renfermant du fluorure de calcium pour établir que dans ces conditions l'oxygène de l'air ne déplaçait pas la moindre portion du fluor. Le poids du fluorure de calcium resta constant.

¹⁾ Le calcul se fit d'après la formule:



Le dosage du fluor montre que le mercure noircit un peu à la surface dans le récipient. C'est pourquoi devant le récipient fut intercalé encore un petit tube en *U* renfermant un peu de mercure; la surface du mercure dans le récipient demeure dès lors brillante. La cause de ce noircissement—oxydation par une trace d'ozone dégagée du Mn_2O_3 de l'os calciné? ¹⁾ — ne fut pas déterminée. De l'acide carbonique rougit la teinture de tournesol neutre dans le dernier tube; mais cette teinture est neutralisée quand on continue à faire passer le courant d'air; ceci démontre de nouveau qu'il n'y avait pas eu dégagement d'acide fluorhydrique.

Dans deux analyses le SiF_4 fut recueilli dans du fluorure de potassium, dans une troisième dans une solution de potasse, qui fut placée comme il est dit ci-dessus.

	Rapporté à la matière.	Rapporté à la matière calcinée.
I. 4,2835 gr. de cendres	1,43 ² %	1,67 % <i>F</i>
II. 4,3000 „ „ „	1,43 ² %	1,67 % <i>F</i>
III. 4,2830 „ „ „	1,47 ⁴ %	1,72 % <i>F</i>
	1,45 %	1,69 % <i>F</i>
En moyenne		

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université. Avril 1897.

¹⁾ M. BRUNCK, (*Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 1895, Bd. 10, p. 222) a obtenu de l'ozone en faisant passer de l'oxygène sur des peroxydes chauffés.