Bibliothèque numérique
medic@

Wurtz, Frédéric / Jacquemin. - **Cours de l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg, rédigés par F. Wurtz. Tome III. Cours de chimie organique, par Jacquemin**

1869-1870.
Cote : Bibliothèque de pharmacie ms 48

PARIS biu Santé

(c) Bibliothèque interuniversitaire de santé (Paris)
Adresse permanente : http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?pharma_ms000046_52x03


©BIUP
MS.
H 8
COURS
DE CHIMIE
ORGANIQUE

©BIUP

MS.
48

Cours de Chimie organique
professé à l'École sup.e de Pharmacie
de Strasbourg : 1869-1870 par
Mr Jacquemin
Rédigé par M. Adolphe Wurtz
préparateur du cours
et offert à la bibliothèque de l'École
de pharmacie de Paris.

6 février 1894

Wurtz

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

Pharmacie F. WÜRTZ
Pharmacien de Première Classe
Ex-Interne des Hôpitaux
VR. 14
Boulevard des Batignolles, 41
AU COIN DE LA RUE DE MOSCOU
PARIS

Frédéric Würtz

Chimie organique

Pharmacie F. WÜRTZ
Pharmacien de Première Classe
Ex-Interne des Hôpitaux
Boulevard des Batignolles, 41
AU COIN DE LA RUE DE MOSCOU
PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

La Chimie a de nombreux rapports avec la Physique, vient un corps
N. Litchidez, que fait le chimiste. Il détermine la densité de ce corps, son
point de fusion et de volatilisation, ce qui n'est autre chose que la physique
Mais la chimie n'a pas seulement pour but d'étudier les propriétés des corps
considérés isolément, elle s'occupe encore et principalement de rechercher les
changements, les modifications qui s'accomplissent quand 2 ou
plusieurs corps se trouvent en présence.

Le fameux Liebig avait divisé la Chimie en 2 parties. La Chimie
organique et la chimie inorganique. Il a défini la 1ère
la science et l'histoire des radicaux composés.
la 2e au contraire ne met en présence que des radicaux simples, des
corps dans lesquels l'analyse n'a reconnu qu'une seule et même matière.
Si on remonte plus haut Berzélius avait reconnu 3 parties dans
la chimie. la partie animale, végétale, minérale, comme si la
chimie n'était pas toujours la même science. Aussi cette division
de la chimie que nous allons trouver n'est qu'une division pour
la forme, en réalité elle n'existe pas.

La partie de la Chimie organique s'occupe de connaître la nature
des principes contenus dans les 2 règnes animal et végétal, d'étudier
leurs propriétés, leur composition et le rôle que peuvent tous ces

différents corps dans la vie animale ou végétale, enfin d'examiner ce que deviennent ces corps après la mort de l'animal ou du végétal, d'étudier leurs modifications, leur décomposition.

Mais si cette science étudie, elle applique aussi la pratique, et qu'elle a découvert, ainsi pour en citer des exemples, elle aide au géologue au moyen de ses réactifs à découvrir la nature d'une terre, elle aide au minéralogiste à déterminer la composition d'une roche; elle est d'un grand secours pour le botaniste quand elle lui apprend la composition d'un végétal; pour le zoologiste et le physiologiste quand elle découvre la nature, la composition et les propriétés des différents fluides qu'on rencontre dans les organes des animaux, des principes enfin qui jouent un si grand rôle dans l'accomplissement des fonctions vitales. Quels droits n'a-t-elle pas à la reconnaissance de la médecine, elle qui lui a fourni des moyens si puissants de combattre les empoisonnements, elle qui a découvert des agents thérapeutiques si efficaces (alcaloïdes, éthers) elle enfin qui en découvrant le chloroforme a permis au médecin de faire avec sang-froid les opérations les plus délicates par la destruction de la sensibilité du patient. Que de progrès l'agriculture n'a-t-elle pas déjà faits depuis que la chimie facilite la production des engrais et apprend au laboureur quelles matières il doit employer pour amender un terrain afin de le rendre apte à produire telle ou telle plante, tel ou tel arbre fruitier.

©BNUS

III

©BIUR

IV

Venons en aux arts industriels : quels moyens n'a-t-on pas découverts pour extraire la fécule ? c'est le chimiste qui y est parvenu, c'est lui qui a changé la fécule en une en dextrine ou bien en glucose ; c'est lui qui retire de la betterave et de l'érable un sucre aussi pur, aussi agréable que le sucre de canne ; c'est lui qui a fait faire tant de progrès à la fabrication de l'alcool et des vinaigres, qui a enseigné le moyen de purifier les huiles et de bien former les matières grasses les plus dégoutantes en bougies stéariques. La métallurgie qui semble avoir si peu de rapport avec la chimie lui doit pourtant la découverte d'un gravage fort avantageux. La teinture enfin et l'impression sont lui doivent une foule de couleurs qui surpassent en richesse et en variété les couleurs naturelles. La murexide qu'on retirait de l'urate a fait place à l'aniline qui, suivant l'élévation de température, donne une couleur rose rouge, bleue ou violette, à la nitrobenzine et à la boraline d'un si beau rouge. Les combinaisons de la chimie inorganique sont toutes simples, le groupement des molécules de 2 corps différents se fait toujours d'une manière uniforme, les corps simples qu'elle étudie sont au nombre d'environ 65 ; en se combinant avec l'oxygène ils forment 2 sortes de composés dont la distinction est toute naturelle et qui jouissent d'un antagonisme de propriétés étonnantes : ce sont les acides et les ~~ba~~ oxydes.

Les produits organiques sont au contraire complexes, les combinaisons qu'ils forment entre eux sont souvent très capricieuses et les lois qui y président sont loin d'être aussi simples et précises que les lois

des combinaisons inorganiques. Enfin les éléments qui concourent à la formation de ces produits sont au nombre de 6: Carbone. Oxygène. Hydrogène. Azote. Soufre. Phosphore.

Le carbone est le corps le plus répandu ou plutôt il est universellement répandu dans la nature organique.* On peut constater sa présence dans un corps organique de différentes manières.

1. On chauffe la matière organique dans un creuset, elle se décompose, ses autres éléments qui sont volatils ou qui par leur combinaison en acide eau donnent naissance à des composés volatils se dégagent et le carbone reste sous la forme d'un résidu noir; il est facile de reconnaître la nature de ce résidu, en le brûlant dans une éprouvette pleine d'oxygène; si c'est du Carbone et qu'on verse de l'eau de chaux dans cette éprouvette, il se forme un précipité blanc de craie. 2. Mais si la substance est volatile comme l'alcool ou l'acide acétique ou formique, on ne peut pas employer cette 1ère méthode. On fait passer alors la vapeur de la substance dans un tube en porcelaine chauffé au rouge, si la substance est carbonée, le carbone s'oxyde et forme un mélange de CO et CO^2 qui recueilli dans une éprouvette brûle avec une flamme bleue et précipite l'eau de chaux.

3. Si la substance est inflammable, on la brûle simplement dans une éprouvette, combustion qui produit du CO^2 si la substance contient du carbone.

* C'est ce qui a fait dire si souvent que la chimie organique est la chimie du carbone.

©BTUP

©PTUB

VIII

L'hydrogène est le plus répandu dans la nature organique après le carbone; uni à ce dernier corps il forme la série des hydrocarbures (gaz des marais, de l'éclairage etc) On reconnait sa présence en chauffant la substance dans un tube à combustion avec une matière riche en oxygène; cette matière dégage à cette température de l'oxygène qui forme de l'eau avec l'hydrogène; la vapeur d'eau passe alors dans un tube en U contenant du chlorure de calcium fondu; est absorbée et augmente par suite le poids du tube, cette augmentation de poids est alors la preuve de la présence de l'hydrogène dans la substance proposée.

2 L'azote se rencontre dans les composés protéiques, dans le gluten, l'urée, quelques alcaloïdes 1. Quand on chauffe une matière azotée avec du potassium l'azote en présence du carbone forme du cyanogène qui avec le potassium donne du cyanure de potassium, ce dernier en présence du Cyfe et du sel de fer au maximum donne du Bleu de Prusse 2° Si on chauffe ou plutôt on calcine la matière azotée dans un tube, l'azote se transforme en ammoniaque caractérisée par son odeur. 3° On fait bouillir une dissolution de potasse tenant la matière azotée en suspension, la potasse dégagera la formation du gaz ammoniaque. 4 La chaux sodée donne lieu à la même réaction.

Le soufre et le phosphore se rencontrent très souvent dans la matière organique. on trouve le premier dans l'albumine, l'acide cholique, le second dans le jaune d'œuf, qt les lobes du cerveau, le germe des pois secs

Pour reconnaître la présence du soufre, on fait bouillir pendant un temps

©BNUS

suffisamment prolongé la matière sulfurée dans une dissolution de potasse caustique, il se forme du sulfure de potassium qui se décompose sous l'influence d'un acide énergique en dégageant de l'acide sulfhydrique (SH)

+ qui mêle sa présence de l'acide de potasse connue et dangereuse

La chimie organique, ou de l'hydrogène, est la science des radicaux composés dans la chimie inorganique il n'y a presque que des radicaux simples, telle est la seule différence. D'ailleurs on rencontre les mêmes types dans les 2 familles. Les radicaux composés de l'une tels que l'éthyle, benzoïle, acétyle, formyle se combinent avec l'oxygène comme les radicaux simples de l'autre pour former des acides (benzoïque, acétique, formique) acides analogues aux acides minéraux ; quelques acides organiques (acide formique C^2O^3HO) brûlent les tissus rougissent la teinture de tournesol comme les acides minéraux les plus énergiques ; la plupart sont cristallisables (acides tartrique, citrique, acétique) et engendrent des sels cristallisés aussi régulièrement que les sels minéraux. Les radicaux composés s'unissent au soufre comme les corps simples pour former des sulfures analogues aux sulfures minéraux, au chlore pour former des chlorures qui ont pour propriété caractéristique de fumer au contact de l'air. On rencontre enfin dans la chimie organique des composés analogues aux alcalis minéraux (strychnine, quinine, morphine) dont la plupart ont la même action que la potasse ou la soude sur les couleurs végétales et qui tous s'unissent aux acides tant organiques qu'inorganiques pour former des sels cristallisés tels (comme de l'éthe,

©BIUP

XV

©BNUS

XII

valérianate de quinine. Ces sels d'ailleurs sont fort peu connus, strictement aux lois des proportions multiples, et leur cristallisation est toujours régulière; si l'acide ou le sel est volatile ou fusible son point d'ébullition est ordinairement constant ainsi que le point de fusion.

Mais il existe dans l'organisme animal ou dans les tissus végétaux, certaines substances dont la forme n'est pas cristalline, le point de fusion ou d'ébullition variable et qui enfin résultent de la combinaison entre proportions indéfinies des radicaux composés entre eux; insoluble dans presque tous les dissolvants.

On divisera donc ce cours en 3 parties ppales: dans la 1re on traitera des principes immédiats c'à.d. des corps dont on ne peut extraire qu'une seule matière à moins d'en altérer la nature; dans la 2e on fera l'histoire des composés résultant de la combinaison des principes immédiats en proportions définies.

Principe immédiat.

Enfin dans la 3e on parlera des substances organiques résultant de la combinaison en proportions indéfinies des principes immédiats entre eux.

La molécule organique est complexe, avons nous dit; cette complexité apparaît déjà dans les combinaisons les plus simples: l'acide formique qui a pour formule $C^2H^2O^4$ est qui comprend 8 équivalents; mais à mesure qu'on monte l'échelle des composés organiques, cette complexité devient plus apparente; acide tartrique $C^4H^4O^4$; acide citrique $C^{10}H^{10}O^4$, acide stéarique $C^{36}H^{36}O^4$ stéarine $C^{114}O^{12}H^{110}$; à la fin même elle devient infinie. On peut donc avec raison considérer l'ensemble des êtres comme une immense échelle dont les composés minéraux, ces corps si simples occupent les plus bas échelons

acide citrique $C^{54}H^{54}O^4$

et dans les régions les plus hautes se présentent les plus complexes d'entre les combinaisons organiques. Malgré cette complicité, le chimiste qui tâche toujours de découvrir le secret de la création est déjà à parvenir à créer de toutes pièces des composés organiques avec des matériaux purement minéraux. Ainsi Mr Berthelot a formé le $C^2H^4O^4$ en traitant sous l'influence de la chaleur un mélange de potasse et d'eau par de l'oxyde de carbone, il en est résulté du formiate de potasse qui a donné ensuite de l'acide formique. De même on a produit l'acide oxalique en traitant par l'acide nitrique du sucre ou de l'amidon; l'acide butyrique par la fermentation du sucre, l'acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$ par l'oxydation de l'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^2$. Le chimiste peut encore créer les corps gras; il obtient l'acide succinique $C^8H^6O^8$ en oxydant les matières grasses, enfin Mr Berthelot a créé l'alcool $C^4H^6O^2$ en mettant en présence du sulfure de carbure de cuivre et de SH^2, il se forme du C^4H^6 qui traité par SO^3 et distillé donne de l'alcool. Déjà l'industrie s'est saisie de cette découverte et produit de l'alcool solide de la huile

©BIUP

Isomérie? Polymérie? Métamérie

On appelle corps isomères des corps qui possèdent la même composition centésimale ce qui implique les formules semblables ou analogues les unes des autres. Ex. $C^4H^4O^4$ ac. acétique, $C^4H^4O^4$ formiate d'éthyle, $C^6H^6O^6$ acide lactique, $C^{12}H^{12}O^{12}$ glucose

On appelle corps métamères des corps qui possèdent même composition centésimale et même formule brute en ayant chacun des propriétés distinctes qui tiennent à un arrangement moléculaire propre à chacun d'eux.

Exemples. Acide acétique $C^4H^4O^4$ } Formiate d'éthyle $C^4H^4O^4$ }

On appelle corps polymères des corps qui ont même composition centésimale mais dont les formules sont des multiples les unes des autres.

Ex. $C^4H^4O^4$ ac. acétique } $C^6H^6O^6$ ac. lactique } $C^{12}H^{12}O^{12}$ glucose }

Dire que deux ou plusieurs corps ont même composition centésimale c'est dire que en 100 parties de chacun de ces corps il y a même quantité de chacun des corps simples qui les constituent.

Analyse organique.

L'analyse organique a pour but de ramener la matière organique en ses élémens minéraux, de transformer le carbone en CO^2, l'hydrogène en HO corps faciles à doser; quant à l'azote tantôt il est dosé à l'état de volume, tantôt il est transformé en ammoniaque; l'oxygène enfin est toujours dosé par différence. Par ses principes l'analyse organique se rapproche donc entièrement de l'analyse minérale.

Pour transformer le carbone en CO^2, l'H en HO, on emploie des corps riches en oxygène et abandonnant facilement sous l'influence d'une température élevée, on choisit de préférence le CuO ou le chromate de plomb.

Oxyde de cuivre

Il existe différentes espèces de CuO, une 1ère espèce s'obtient par le grillage de la tournure de cuivre, ou par la calcination de l'azotate de cuivre; cette espèce est peu ou nullement hygrométrique et se présente sous la forme de grains durs. Une 2de espèce s'obtient par la calcination du nitrate de cuivre; elle se présente sous la forme de grains fins et est très hygrométrique; elle est par conséquent impropre à l'analyse organique, mais comme elle est plus facile à obtenir, on l'emploie de préférence en ayant soin de la griller avant une heure avant l'analyse.

Quant au chromate de plomb on le fait fondre ordinairement et dans cet état il est le plus propre à l'analyse organique.

La substance à analyser doit d'abord être desséchée avec soin: 1° en la suspendant dans une coupelle dans un flacon contenant de SO^3 concentré. 2° en la soumettant au vide de la machine pneumatique. 3° en faisant passer sur la substance renfermée dans un tube un courant d'air préalablement desséché

par du CaCl, couvant déterminé par l'écoulement de l'eau d'un aspirateur.
Si la substance est liquide et volatile on la fait distiller sur du CaCl fondu à Bal. ouvert
Tube à combustion. C'est un tube long de 0m50 à 0m55 dans lequel
se fait l'analyse, comme il est ouvert aux 2 bouts, on le ferme à l'une des
extrémités en l'effilant à la lampe d'émailleur. Cela fait on broie rapidement un
l'oxyde de cuivre encore chaud dans un mortier en fonte chauffé et on
introduit une quantité suffisante dans le tube qu'on agite vivement,
ce lavage a pour but d'absorber l'humidité et d'entraîner les matières organiques
adhérentes aux parois intérieures du tube. On met de côté et rapidement, qui après
calcination préalable pourra servir à une analyse ultérieure. Puis on introduit
dans le tube une longueur de 1/2 décimètre d'oxyde de cuivre qu'on y place
au fond du tube. Puis on pèse 0,4 et 0,5 de la matière à analyser, on
mélange dans le mortier la matière et l'oxyde de cuivre ainsi mesuré, on
loge ensuite au fond du tube une colonne de CuO de 4 à 5 centim.
puis on introduit au moyen de l'entonnoir le mélange de matière et de CuO
et de matière, enfin on introduit jusqu'à remplissage du CuO avec
lequel on a nettoyé le mortier. Dans le cas où l'oxyde est très fin
ce qui a lieu ordinairement on doit avoir soin de ménager un canal dans
le tube afin de faciliter le dégagement de gaz. On recouvre ensuite
le tube dans toute sa longueur d'une spirale de cuivre soumis à l'action
de la chaleur. Cela fait on met la partie ouverte du tube en communi-
cation au moyen d'un tube à CaCl avec une pompe
aspirante, et on fait le vide plusieurs fois afin de s'assurer

Le tube dans lequel on dessèche dans ce cas la substance a la forme ci-contre. A B. 150 La substance est placée en a et le tout est B en B placé dans un bain marie plein ou moins chaud.

Pour les matières liquides, ainsi le dessèchement est le même.

1) après avoir bien essuyé le tube.

a) Lorsque on a affaire à des liquides qui réagissent avec l'air et l'eau, pour les dessécher avec ressources à les substances, voir des [illegible] telles que l'acide sulfurique PhO^5, $HO.HO$, ou $CaO.HO$, les 2 derniers surtout pour les alcools et les alcaloïdes huileux.

2) pour avoir une pondération exacte tout en évitant une absorption d'humidité pendant cette pesée, on prend le tube qui a servi à sécher la substance et on le pèse avec cette substance bien sèche et encore dans son intérieur. La vase connue en sait un peu de la matière à analyser, puis on pèse le nouveau, on sait ainsi la quantité de matière qu'on analyse.

3 ce qui s'obtient en frappant le tube à plat sur une table.

4. Lorsque les substances à analyser sont fusibles ou volatiles telles que les corps gras, on les fait tomber au haut du tube, puis fait glisser dans le tube à combustion contenant déjà de l'oxyde de cuivre, on met par dessus une colonne d'oxyde pulvérulent et on fait traverser le tube au préalable à manière à chasser la substance, lorsque la substance est très volatile on adapte la disposition suivante, on enferme la substance à analyser dans une ampoule A a dont l'extrémité effilée a pour s'engager

XX

1) 

Dans l'intérieur de la hanche courbée sur le tube à combustion se trouve un petit tube fermé à un bout qui reçoit le mercure de l'eau condensée. Il en faut donc après chaque opération d'enlever tout le petit tube et la colonne C.C pour la sécher plusieurs fois.

2) Cette solution doit marquer 35 à 40 degrés Baumé (densité 1,3 – 1,4).

3 Plus l'eau dans l'air de carbonique se serait chargée en passant par la solution de potasse.

suite de N. 6 l. le page précédente) Dans l'extremité postérieure du tube à combustion, on pose au coupe toute la colonne de CaO et alors en appuyant à l'aide contre la pointe du tube à combustion, la queue de l'hanche on chauffe légèrement cette extrémité et le liquide évaporé passe au CaO. Si le liquide était solide à une très faible température, il faudrait entourer l'hanche d'un mélange réfrigérant.

complètement la partie intérieure du tube à combustion.

Ces opérations préliminaires terminées, on met la partie ouverte du tube à combustion
1) en communication avec le tube en U à chlorure de calcium destiné à retenir H_2O.
Ce tube à son tour communique au moyen d'un tube en caoutchouc avec
l'appareil à boules de Liebig contenant de la potasse destinée à retenir CO_2;
cet appareil communique enfin avec un aspirateur assez volumineux et
rempli d'eau (Nota) Le tube qui relie le tube à combustion au tube à CaCl
est disposé de manière à ce que ce dernier puisse servir à plusieurs analyses. 1)

2. 
Dans l'appareil de Liebig la boule qui communique directement avec
le tube à combustion est assez volumineuse pour pouvoir contenir
toute la potasse contenue dans les autres boules, afin que, dans le cas d'une
absorption, une partie de la potasse ne passe pas dans le tube en U de
manière à rendre l'analyse inexacte). Mais comme dans le cas où le dégagement
de CO_2 serait trop abondant, l'appareil Liebig ne suffirait pas à l'absorber,
on met contre le tube à boules et l'aspirateur un autre tube contenant aussi
de la potasse caustique à 40° Baumé et qui absorbera alors le CO_2 qui
aurait échappé à l'appareil à boules. 2) Il s'agit enfin de s'assurer s'il n'y a pas
de fuite, à cet effet on approche un charbon de la boule g communiquant
directement avec le tube à combustion, on fait ainsi sortir du tube quelques
bulles d'air, si on éloigne ensuite le charbon, l'air extérieur rentre peu à peu
dans le tube et s'il n'y a point de fuite la potasse reprend le même niveau
qu'elle avait auparavant dans la grosse boule, en cas de fuite le liquide prend le

même niveau dans les 2 branches de l'appareil Liebig; dans ce cas il faudrait remonter tout l'appareil.

On fait le tube étant disposé horizontalement dans une auge en fer, on le fait communiquer au moyen d'un tube à CaCl² avec une petite pompe à air, on fait plusieurs fois le vide, en ayant soin de faire rentrer à chaque coup de l'air qui se dessèche sur le CaCl²; par cette opération on dessèche complètement l'intérieur du tube. Enfin le tube en U étant exactement pesé ainsi que l'appareil à boules et le tube à potasse, tout étant disposé dans l'ordre indiqué ci-dessus on commence à chauffer au rouge au moyen de charbons la partie antérieure du tube en ayant soin de mettre un écran entre la partie chauffée et la partie froide, on avance ensuite peu à peu et avec précaution les charbons vers la partie du tube contenant la substance organique afin que la substance ne se décompose pas trop rapidement de manière à donner des produits empyreumatiques qui rendraient l'analyse inexacte. On devra se laisser guider par l'appareil à boules et faire en sorte que les bulles d'air entrent de la boule antérieure assez lentement pour qu'on puisse les compter. Quand le tube est rempli de charbons dans toute sa longueur et que les gaz cessent de se dégager, on arrête le chauffage.

Reste alors à calculer le CO^2 et l'eau contenus dans le tube à combustion; à cet effet on brise avec une pince l'extrémité effilée du tube à combustion qu'on fait communiquer au moyen d'un autre tube assez long avec les régions supérieures de l'appartement;

Dès qu'on commencera à chauffer à la partie antérieure il faudra de suite mettre aussi gros charbons à la partie opposée du tube afin d'empêcher tout ce que nous allons faire de venir se condenser?

1) après avoir jaugé un de la première forme au liquide de une solution de potasse

L'analyse des gaz composés d'éléments organiques se fait de la même manière que l'analyse des corps solides ou liquides. Dans ce cas il suffit de faire passer par l'extrémité effilée du tube à combustion un volume déterminé de gaz.

Mais le procédé le plus généralement usité est la Méthode eudiométrique.

on évite ainsi l'inconvénient de faire absorber par la potasse du tube à boules du CO_2 provenant de l'air atmosphérique : ce qui est en raison de sa densité est toujours au bas des appareils. On fait ensuite passer l'aspirateur qui ~~fait plus de destination et aspire du tube à potasse par un tube à Cal~~ l'eau extérieure arrive et chasse devant lui le CO_2 et l'eau contenue dans le tube. Mais comme il arrive souvent qu'une partie du carbone se dépose faute d'un échauffage assez considérable dans la partie supérieure du tube qui est vide, comme nous l'avons vu, on fait passer vers la fin de l'opération dans le tube encore chaud au moyen d'un courant d'oxygène pur et sec qui brûle le charbon et le transforme en CO_2. Après cela il ne s'agit plus que de peser les tubes à Ca Cl et à K et cette règle qui, par une simple proportion, permet de calculer la formule de la substance analysée. Quant au dosage de l'azote du soufre et du phosphore nous en parlerons plus tard, nous allons nous occuper maintenant de la notation chimique.

Notation

Berzélius fut le premier qui imagina des symboles pour représenter les corps simples et des formules pour représenter les réactions des corps simples ou composés les uns sur les autres. Lavoisier en créant et en établissant la théorie des équivalents fit faire un grand pas à la notation chimique. Enfin apparut la doctrine dualistique (Berzélius). Partant de l'idée que l'on avait alors des sels considérés comme combinaison d'un acide avec une base, les dualistes voyaient dans un sel 2 molécules distinctes (l'un acide, l'autre basique) et croyaient à la préexistence dans le sel même des éléments qui ont servi à le former. Voici quel fut leur

©BIUP

$SO^2 + PbO^2 = SO^2 PbO$

point de départ. On obtient, disent-ils, du sulfate de plomb en dissolvant le PbO dans SO^3. On leur objecte qu'ils ne prouvent rien, et qu'en grillant à l'air le sulfure de Plomb, en faisant passer du SO^2 sur de l'oxyde pur de plomb suffisamment chauffé. A cela ils répondent. Tout sel donne toujours les mêmes éléments composants, quelque soit son mode de préparation, donc tout sel a toujours la même composition.

Cette objection paraît d'abord contraignante. Mais plus tard on se hasarda à leur dire. De ce qu'en d'un sel on retire toujours une base, est-on fondé pour cela à dire que cette base préexistait avant la décomposition. Par exemple traitez du AzO^5CuO par du KO vous obtenez du CuO; ce CuO dites-vous, existait dans le sel même, j'y consens, mais prenez du ClCu, traitez par la potasse, cela donnera encore du CuO, direz-vous encore que cette base existait dans le ClCu, évidemment non vu que le ClCu est une combinaison de Cl et de Cu et qu'il ne contient pas de CuO.

Encore pour obtenir de l'éthée acétique, on chauffe de l'alcool avec de l'acide acétique; si maintenant on traite cet éthée par la potasse, vous obtenez de l'alcool, direz-vous encore que l'alcool préexistait.

Les éléments composants ne préexistent même pas dans les sels, donc le point de départ des dualistes est une erreur.

Plus tard Davis créa la théorie des hydracides qui le conduisit à une nouvelle manière d'envisager les compositions des sels, à un système de notation contraire, il se fondait sur cette observation fort importante c'est qu'un acide anhydre est toujours

©BNUS

©PUB

XXVIII

(sauf de rares exceptions) impropre à former avec un oxyde ambigène une combinaison saline, au contraire il constate que la présence de l'eau rend cette combinaison très facile. Il en conclut que les acides anhydres en se combinant avec l'eau forment des acides analogues aux hydracides.

SO^3HO devient ainsi SO^4H (hydracide); NO^5HO devient NO^6H; PhO^5H^3 acide phosphorique; $C^4H^3O^3HO$ devient $C^4H^4O^4$ et a. d. De cette manière Davis démontre facilement l'action des oxacides sur les bases de l'action des hydracides sur ces mêmes bases. $ClH + KO = ClK + HO$; $SO^4H + KO = SO^4K + HO$. $NO^6H + KO = NO^6K + HO$. L'action est également fort simple.

Les phénomènes de déplacement de métaux que l'on ne pourrait pas expliquer par la méthode dualistique, trouvent dans cette méthode une explication toute naturelle. Ex. $SO^4Cu + Fe = SO^4Fe + Cu$. Un seul fait a conduit à rejeter ce mode de notation. En effet d'après cette notation le potassium existerait à l'état métallique dans le nitrate de potasse, et K est si oxydable que les moindres influences le transforment en potasse; donc la notation de Davis est rejetée comme conduisant à une erreur absurde.

C'est ce que reconnurent Laurent et Gerhardt quand ils proposèrent d'admettre la formule brute et exprimant tout simplement le rapport dans lequel les composés se trouvent combinés, sans désigner aucun arrangement moléculaire. Ils désignèrent donc le SO^3HO par SO^4H, le nitre par NKO^6 et l'acide acétique par $C^4H^4O^4$ ($C^4H^3O^3HO$ ou $C^4H^3O^4H$). Et nous voyons ainsi que la notation dualistique peut toujours être employée avec avantage en laissant de côté toutefois toute préexistence de l'acide et de la base dans le sel.

+ Dans ce cas l'H brûle l'O pour former de l'eau et le combinant au K.

Cette notation présente l'immense avantage de rappeler en général le mode de préparation du sel. Quant à la notation de Laurent et de Gerhardt, on peut l'employer avantageusement dans certains cas particuliers par ex. quand on veut se prononcer de l'idée du rapport des corps composants ou qu'on veut classer les composés, en se fondant sur une analogie qu'ils présentent entre eux. Par ex. la formule brute de l'acide formique est $C^2H^2O^4$, celle de l'acide acétique $C^4H^4O^4$, celle de l'acide propionique $C^6H^6O^4$, de l'acide butyrique $C^8H^8O^4$ etc. Ces formules brutes me permettent déjà de former une classe d'acides organiques ayant pour formule générale $C^{2n}H^{2n}O^4$. De même si nous considérons les formules brutes de l'esprit de bois ($C^2H^4O^2$) de l'alcool ($C^4H^6O^2$) de l'alcool propylique ($C^6H^8O^2$) de l'alcool butyrique ($C^8H^{10}O^2$) de l'huile de pommes de terre ($C^{10}H^{12}O^2$) nous arrivons à la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Mais c'est des cas où l'emploi d'une formule brute est très-défavorable. Par exemple par l'action de l'acide acétique $C^4H^4O^4$ sur l'esprit de bois $C^2H^4O^2$, il se forme de l'éther méthylacétique qui a pour formule brute $C^6H^6O^4$; nous disons donc

$C^4H^4O^4 + C^2H^4O^2 = 2HO + C^6H^6O^4$. De même l'acide formique en agissant sur l'alcool forme de l'éther formique dont la formule brute est aussi $C^6H^6O^4$.

$C^2H^2O^4 + C^4H^6O^2 = 2HO + C^6H^6O^4$. Voilà maintenant 2 corps

©BIUP

©PUB

XXXII

entièrement différents, l'acide méthylacétique et l'éther formique et pourtant la notation dualistique ne nous apprend rien sur leur nature ni sur leur origine, elle ne permet pas non plus de déterminer d'avance les composés qui résulteront de l'action de la potasse sur les éthers méthylacétique et formique, la notation dualistique ne nous laisse aucun doute à ce sujet. Voici comment elle exprime ces réactions.

1°) $C^4H^3O^3,HO + C^2H^4O^2 = C^4H^3O^3,C^2H^3O + 2HO$.

2°) $C^2HO^3,HO + C^4H^6O^2 = C^2HO^3,C^4H^5O + 2HO$.

3°) $C^4H^3O^3,C^2H^3O + KO,HO = C^4H^3O^3,KO + C^2H^4O^2$

4°) $C^2HO^3,C^4H^5O + KO,HO = C^2HO^3,KO + C^4H^6O^2$

Enfin vient la notation des types imaginée par un chimiste Italien Orioli perfectionnée par Gerhardt. Gerhardt admettait à l'instar de la molécule d'un type fondamental était l'eau auquel il avait joint 3 autres types, le type hydrogène ou métal, le type chlorure ou chlorure, et le type ammoniaque ou azotures qu'il faisait tous dériver du type eau. Il considérait l'hydrogène comme de l'eau dont une molécule d'oxygène avait été remplacée par un atome d'hydrogène ou d'un autre métal, le chlore était pour lui de l'eau dans laquelle l'atome d'O avait été remplacé par un atome de Chlore, il démontrait en effet qu'en faisant passer du Chlore sur de l'eau bouillante il se formait du HCl. Quant à l'ammoniaque il était moins aisé à rattacher au type HO et malgré son effet Gerhard ne put parvenir à faire dériver le type azoture du type fondamental, l'eau

+ d'où avec de l'eau il pouvait faire HCl

Système de Mr Jacquemin. Jacquemin a pris pour type fondamental le type hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ (type qui renferme évidemment le type HCl le gaz, ce dernier étant simplement de l'hydrogène dans lequel une molécule d'H a été remplacée par 1 de Cl; le type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ conduit facilement au type $\left.\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right\}$ et au 3e et dernier type $\left.\begin{matrix}H\\Az\\H^3\end{matrix}\right\}$ et nous verrons tout à l'heure comment se substituent les 3 types binaire, ternaire et quaternaire. Reste à savoir pourquoi Mr Jacquemin prend pour type fondamental $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ et non pas H. Il a été conduit par la considération suivante: toutes les fois que par une action chimique on fait sortir de l'hydrogène d'une combinaison organique, le nombre d'équivalents qui se séparent est toujours représenté par 2 ou un multiple de 2. De même si on fait agir du Chlore sur un corps organique, ce seront toujours 2 ou 2n équivalents de Chlore qui entrent en combinaison. Même observation pour le gaz cyanogène.

C'est donc avec raison que Mr Jacquemin met toujours en jeu 2 molécules d'H, 2 molécules de Cl ou 2 molécules de Cyanogène.

Nous allons maintenant donner le tableau général des types.

M. Jacquemin représente un type hydrogène par $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ parce qu'on a remarqué que chaque fois que par suite d'une décomposition ou d'une réaction il y avait dégagt. d'H, il était toujours H^2 ou un multiple de H^2 qui résultait de la combinaison. De même quand on fait agir le chlore sur une matière organique, il est Cl^2 qui entre en combinaison et jamais Cl.

~~De même pour~~

Voici cependant un fait qui semble en contradiction avec le principe ci-dessus du moins à en juger par la formule chimique représentant $HCl + Zn = ZnCl + H$. Nous voyons en effet qu'dans la réaction de HCl sur Zn, il se produit une molécule entière d'H. M. Jacquemin prétend que cette contradiction n'est qu'apparente. Il a une appréciation exacte de la réaction qui a lieu dans ce cas. Pour prouver ce qu'il avance il part d'une réaction analogue déjà mise en lumière par Gerhardt, c'est celle de HCl sur le laiton Cu^2Zn.

Elle donne lieu à la formation finale des chlorures de Cu et de Zn avec dégagement d'H. On remarque de plus que le cuivre insoluble dans HCl pur est attaqué par cet acide.

En vertu du principe ci-dessus il faut dans cette réaction admettre les instants

1) $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cu^2\\Zn\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cu^2\\H\end{matrix}\right\}$, on a donc ZnCl et un vrai hydrure métallique Cu^2H. Ce corps hydrure qui existe (Wurtz) en présence d'une nouvelle quantité de HCl produit un 2e instant chimique et on a 2 molécules d'hydrog. $2\left\{\begin{matrix}Cu^2\\H\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cu^2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2H$.

Cela posé M. Jacquemin montre à la même manière la réaction de HCl sur Zn. Aussi les instants chimiques dans la 1re formation d'eau qui est de ZnCl et de ZnH. $\left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}$ hydrure ZnH en présence d'une 2e qte de HCl fournit 2 qte de ZnCl et 2H. L'explication ainsi donnée basée sur l'acte du laiton, vient l'empêcher de l'admettre.

©PTUB

XXXVI

Tableau générale des types.

1. Type hydrogène ou type binaire $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ monobasique

Ce type ainsi que les 2 suivants se subdivisent en 3 genres mono, bi, triatomique.

1e Type hydrogène ou monoatomique.

Dans le type binaire 1 ou toutes les 2 molécules d'hydrogène peuvent être remplacées par un corps simple ou un radical composé. De là les corps suivants.

Extrémité négative. −	Centre.	Extrémité positive. +
$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\C^2HO^2\end{matrix}\right\}$ formyle.		$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$ méthyle
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}$ acétyle	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$ acétylure de méthyle ou acétone	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}$ hydrure de méthyle.
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ hydrure d'acétyle aldéhyde.		$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$ éthyle
$\left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\C^8H^7O^2\end{matrix}\right\}$ butyrile.		$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^8H^9\end{matrix}\right\}$ butyle
$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\C^{10}H^9O^2\end{matrix}\right\}$ valérile	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\C^8H^9\end{matrix}\right\}$ valérylure de butyle ou valérone	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}$ amyle
$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}$ benzoïle.	$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}$ benzoïlure de phényle ou benzophénone	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}$ phényle
$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}$ hydrure d'benzoïle.		$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}$ hydrure de phényle ou benzine

Le type diatomique $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.$ et le type triatomique $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}$ donneraient lieu à des tableaux analogues mais comme les composés qui y appartiennent sont peu connus, on se dispensera de les noter ici.

2e. Type eau ou ter[illegible] monoatomique $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$

Dans ce type 1 ou les 2 molécules d'hydrogène peuvent être remplacées par des radicaux simples ou composés.

Voir le tableau. Eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$

Extrémité négative.	Centre.	Extrémité positive.
$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ acide formique		$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Esprit de Bois
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ acétate de potasse. acide acétique.	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ Éther acétique	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Alcool hydr. d'éthyle
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}$ acétate de potasse		$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2$ Éthylate de potasse.
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ Acide acétique anhydre.		$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ Éther Oxyde d'éthyle
$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Acide valérianique.	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ Valériate d'éthyle	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2$ Alcool amylique
$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ acide benzoïque.	$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ benzoate d'éthyle	$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ alcool benzoïque
$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2$ acide benzoïque anhydre		$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}O^2$ oxyde d'amyl

De même que le tableau précédent renferme les radicaux des acides monobasiques et des alcools de même celui-ci renferme les alcools et les combinaisons des acides et des radicaux des alcools entre eux ainsi que celle des acides et des bases.

©BIUP

©BIUS

XL

Type binaire diatomique $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

Négatif	Neutre	Positif
$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ acide oxalique	$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$ Éther oxalique	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ Glycol
$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\K\\H\end{matrix}\right\}O^4$ bioxalate de potasse		$\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ Propyl
$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4$ oxalate neutre de potasse		
$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ acide tartrique	$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4$ tartrate d'éthyle Éther tartrique	
$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H\\K\end{matrix}\right\}O^4$ tartrate acide de potasse	$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\K\\Na\end{matrix}\right\}O^4$ Sel de Seignette	
$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\K^2\end{matrix}\right\}O^4$ tartrate neutre de potasse		

Le type diatomique renferme les radicaux des acides bibasiques le tableau $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ renferme ces acides bibasiques, leurs combinaisons avec les radicaux des alcools et avec les bases organiques ou inorganiques

Tableau ternaire triatomique

Négatif	Positif	Positif
$C^{12}H^{8}O^{5}$ H^{3} O^{6} acide citrique	$C^{6}H^{5}$ $C^{36}H^{35}O^{2}$ H^{2} Monostéarine	H^{3} H^{3} O^{6} Nonitre
		$C^{6}H^{5}$ H^{3} O^{6} Glycérine
Ce tableau	$2\left\{\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{36}H^{35}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{6}$ Di-stéarine	
renferme les acides		avec les radicaux des
bibasiques et leurs sels	$3\left\{\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{36}H^{35}O^{2}\end{matrix}\right\}$ tri-stéarine	alcools, enfin les
alcooliques leurs combinaisons		corps gras

Le type chlorure $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ n'est qu'une dépendance du type bi-ratio

$C^{4}H^{3}O^{2}$ Cl chlorure d'acétyle	$C^{4}H^{5}$ Cl chlorure d'éthyle
$C^{10}H^{9}O^{2}$ Cl chlorure de valérile	$C^{10}H^{11}$ Cl chlorure d'amyle

---

Type quaternaire ou Ammoniaque $Az\left|\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ monoatomique

$Az\left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\H\\H\end{matrix}\right.$ acétamide	Il en est le même pour les types quaternaire diatomique et triatomique	$Az\left\{\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right.$ éthylamine
$Az\left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{4}H^{3}O^{2}\\H\end{matrix}\right.$ diacétamide		$Az\left\{\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{matrix}\right.$ diéthylamine
$Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\H\\H\end{matrix}\right.$ benzamide		$Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right.$ anyline

©BNUS

©BNUS

XLIV

Ces types sont des types de double décomposition, ils ne prétendent pas expliquer l'arrangement moléculaire des corps. Tout radical pris isolément est un et sa formule est une, mais dès qu'il entre dans une combinaison il devient 2 ou 3 n.

Avantages de la notation typique. Le premier avantage c'est qu'elle exprime plus de choses que la notation dualistique. Par ex. l'acide sulfurique dualistes lui donnent pour formule SO^3. les dualistes plus exacts SO^3HO et prennent en conséquence la basicité de l'eau. Mais l'acide sulfurique est un acide bibasique, le dualisme le prouve par l'évidence de ce fait, il faut par formule S^2O^6,H^2O^2 ce qui est rationnel. Et dès que la formule typique de cet acide qui est $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ exprime plus que la précédente. En effet à voir la 1ère de ces formules on dirait que SO^3 se trouve à l'état de combinaison immédiate, qu'on l'obtient en d'autres termes en brûlant le soufre dans l'oxygène ce qui est faux. Car d'après les travaux de Peroz, cet acide ne représente pas comme le dirait la formule dualistique 3 O combinés avec 1 de soufre et par la réaction du soufre sur l'oxygène on obtient non pas de SO^3 mais bien de SO^2 qui alors seulement s'oxydant devient SO^3. La formule typique est donc plus rationnelle parce que elle indique la nature et la formation du composé et voilà pourquoi on a $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$.

2. La formule typique simplifie la rigueur du langage comme le prouve l'exemple suivant: les dualistes expriment ordinairement de la manière suivante la réaction de la potasse sur le nitrate de cuivre:
$NO^5,CuO+KO=NO^5KO+CuO$ résultat faux, en voulant simplifier

et abrégé le dualiste est conduit à une erreur; le précipité qui se forme n'est pas du CuO mais du CuO, HO. En mettant KO, HO le dualiste arrive à la vérité; mais la rigueur du langage fait trop souvent défaut au dualiste. Le unitaire au contraire dit: $\left.\begin{matrix}NO^4\\Cu\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$ = par double décomposition $\left.\begin{matrix}NO^4\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right\}O^2$, il exprime ainsi le fait aussi simplement que rigoureusement en substituant K à Cu et réciproquement.

8° Enfin la formule unitaire exprime les faits avec plus de simplicité. Par ex. la préparation d'un amide par action de AzH^3 sur un éther,

$$\underset{\text{éther}}{C^4H^5O, C^4H^3O^2} + AzH^3 = \underset{\text{alcool}}{C^4H^5O, HO} + \underset{\text{acétamide}}{C^4H^3O^2AzH^2}.$$

En disposant ainsi les formules il est impossible de dire à première vue quel sera le résultat de cette décomposition; cette explication est longue et difficile par la méthode dualistique, parce que il faut tirer l'oxygène du $C^4H^3O^3$ de l'éthoxacétique, plus l'hydrogène de l'ammoniaque pour former un HO qui se combinant avec C^4H^5O formera l'alcool $C^4H^6O^2$, on est donc réduit à de véritables abstractions. Le unitaire au contraire l'expliquera par une simple substitution; voici comment il dit: $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$. Le mode de changement rend donc le changement moléculaire facile à prévoir.

La méthode unitaire a encore de l'avantage en ce qu'elle permet de reconnaître de suite la combinaison d'un corps en le représentant dans telle ou telle série. Comme dans toute étude il faut procéder avec

+ ce qui vaut de l'éthoxacétique avec l'ammoniaque pour former de l'acétamide

©BIUP

XLVII

©BNUS

XLVIII

méthode de Jacquemin employée présente la méthode ordinaire. Dans l'ancienne méthode on avait placé les corps simples en métalloïdes et en métaux, mais cette classification est loin d'être ingénieuse.

Dans quelle classe en effet rangera-t-on l'iode, l'arsenic, métaux par leur éclat, métalloïdes par leurs propriétés? La classification en métaux et métalloïdes est donc rejetée et pour pouvoir mieux étudier les corps simples M. Jacquemin les a disposés sur une ligne idéale ayant une extrémité négative, une extrémité positive et les a rangés par familles ou par groupes. Cette ligne est la ligne ordinaire; l'oxygène occupe l'extrémité négative.

— O. S. Se. T. ... Fl. Cl. Br. I ... Az. Ph. As. ... Bo. Sb. Si. C. H.

.. Pt. Au. Ag. Hg ... Pb. Cu. Cs. ... Fe. Al ... Ba. St. Ca. Mg ...

.. Na K +.

Tous les corps simples qui unissent l'oxygène ont la propriété de se combiner avec lui pour former des composés binaires (acides ou oxydes). Nous aurons ainsi les acides sulfurique, arsénique, chlorique, iodique et les oxydes d'antimoine, de potassium, l'eau etc.

Autrefois on définissait un acide tout corps qui rougit la teinture de tournesol; que sera donc dans ce cas l'acide silicique, cet acide si répandu qui étant insoluble n'a aucune action sur le tournesol. Nous dirons donc: l'acide est un composé binaire qui en présence d'une base forme une combinaison saline. De même on a dit

un oxyde est un corps qui bleuit la teinture de tournesol rougie par un acide et cependant il y a peine 7 ou 8 oxydes qui jouissent de cette propriété. Nous dirons donc aussi: On appelle <u>oxyde</u> tout corps qui se combine avec les acides pour former un sel. Cette nouvelle définition qui est plus rationnelle n'est pas absolument rigoureuse, car il y a des corps qui, comme l'alumine se conduisent tantôt comme des acides tantôt comme des bases. Mais pour le moment il n'y a plus ni acides ni oxydes mais bien des composés oxydés dont le rôle change suivant la place qu'ils occupent dans la série des corps.

Règle générale. Deux corps voisins ne se combinent pas ou bien peu que leurs combinaisons avec un 3e ne soient qui à une certaine distance qui nait l'antagonisme des propriétés. Toutefois si la combinaison a lieu, elle est d'autant moins stable que les 2 corps sont plus rapprochés. Ainsi IO^5 se combine avec SO^3 mais pour former un composé très instable vu la faible distance de I à S. Le corps Al^2O^3 (alumine) se combine également bien avec SO^3 et avec KO, car la distance de Al à S et à K est à peu près égale. D'où la règle suivante: Tout corps sera fonction de base en présence d'un corps placé à sa gauche (sur la ligne verticale) et fonction d'acide pour tous les corps placés à sa droite.

Cette manière de voir ne nous empêchera pas d'employer les termes d'acides et de bases mais sans y attacher aucun sens précis. Les composés sulfurés pourront comme les composés oxydés

©BIUP

LI

©BIUP

LII

être placés sur une ligne droite et peuvent comme eux jouer le rôle des oxydes.

Même observation pour le chlore, le brome, l'iode etc et leurs composés.

À la simple inspection de la ligne idéale ci-dessus on voit que pour former un type duquel on puisse faire dériver toutes les combinaisons on prendra pour type KO.

Dans ce type le corps simple viendra prendre la place de l'O s'il est négatif; du K s'il est positif. Par ex. le soufre qui est négatif prendra la place de l'O qui est aussi négatif et formera du KS.

Si dans la chimie organique les combinaisons se formaient vis à vis le même ordre que dans la chimie inorganique on pourrait aussi classer les corps d'après cette ligne idéale que voici:

— Acides mono-bi-tri basiques | Corps neutres | Radicaux des alcools mono bi-tri basiques ou mono bi-tri-atomiques | Ammonium composé ou corps négatif par ex. Cl+

Mais la chimie organique n'a pas encore fait assez de progrès pour pouvoir permettre l'emploi d'une méthode aussi claire.

Rapports entre les radicaux composés. Les radicaux organiques sont formés d'éléments simples: hydrogène et oxyde de carbone; à ces éléments simples s'adjoint le rapport C^2H^2. Ce rapport en s'ajoutant à un terme quelconque d'une série forme le terme qui le suit immédiatement dans cette série. Il y a par conséquent un point de départ constant et un rapport constant entre tous les termes de la série.

L'élément H en se combinant à l'élément C formera du C^2H^2 corps le plus simple faisant fonction d'élément. En substituant de l'Ox à H^2 on aura C^2O^2 qui jouera également le rôle de radical.

Les 2 éléments $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ et $C^2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ peuvent servir de point de départ

à toutes les séries. Ainsi H en se combinant avec C^2O^2 formera le radical formyle C^2HO^2 1re forme d'une série nouveau de radicaux. De même H en se combinant à $C^2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ formera le radical methyle 1re forme d'une série de radicaux alcooliques +.

Pour continuer la série nous ajouterons C^2H^2 (rapport commun) à chacune des formes (C^2HO^2 et C^2H^3) et nous aurons $C^4H^3O^2$ radical acetyle pour la série — et C^4H^5 (radical ethyle) pour la série +, en continuant ainsi nous aurons les 2 séries complètes.

Radicaux des acides monoatomiques ou liste des radicaux négatifs de la série des acides. $C^{2n}H^{2n}O^2$			Radicaux des alcools monoatomiques ou liste des radicaux positifs de la série des alcools. $C^{2n}H^{2n+2}O^2$		
C^2HO^2	Formyle	29 equiv.	C^2H^3	Methyle	15
$C^4H^3O^2$	Acetyle	43	C^4H^5	Ethyle	29
$C^6H^5O^2$	Propionyle	57	C^6H^7	Propyle	43
$C^8H^7O^2$	Butyrile	71	C^8H^9	Butyle	57
$C^{10}H^9O^2$	Valeryle	85.	$C^{10}H^{11}$	Amyle	71
$C^{12}H^{11}O^2$	Caproïlyle	99	$C^{12}H^{13}$	Caproïyle	85
$C^{14}H^{13}O^2$	Oenanthyle	113	$C^{14}H^{15}$	?	99
$C^{16}H^{15}O^2$	Caprylyle	127	$C^{16}H^{17}$	Caprylyle	113
$C^{18}H^{17}O^2$	Pelargonyle	141	$C^{18}H^{19}$	?	127
$C^{20}H^{19}O^2$	Rutyle	155			
$C^{22}H^{21}O^2$	?	169			
$C^{24}H^{23}O^2$	Lauryle	183	$C^{32}H^{33}$	Cetyle	225

©BTUP

©BTUP

L VI

Suite			Suite		
$C^{26}H^{25}O^2$	Coccymyle	197	"	"	
$C^{28}H^{27}O^2$	Myriotyle	211	$C^{54}H^{55}$	Beryle	379
~~$C^{30}H^{29}O^2$~~	~~Benyle~~	~~225~~	"		
$C^{32}H^{31}O^2$	Palmytyle	239	$C^{66}H^{67}$	Melyssyle	421.
$C^{34}H^{33}O^2$	Margaryle	253			
$C^{36}H^{35}O^2$	Storyle	267			
$C^{40}H^{39}O^2$	Arachyle	"			
$C^{44}H^{43}O^2$	Bryle				
$C^{54}H^{53}O^2$	Erotyle	393			
$C^{60}H^{59}O^2$	Melissyle				

Remarques. La différence entre les équivalents de 2 termes successifs de la série est toujours 14. Entre 3 termes consécutifs de la série le terme moyen a pour équivalent la demi-somme des équivalents des 2 extrêmes. De même entre plus ieurs termes consécutifs (pourvu que leur nombre soit impair) le terme moyen a pour équivalent la demi-somme des équivalents des 2 termes extrêmes.

Quand on étudie les corps d'après les séries en allant de haut en bas, on a des corps homologues jouissant de propriétés tout à fait semblables, ce qui facilite leur étude d'une manière étonnante.

Si au contraire on étudie les séries parallèles c.à.d. que par exemple après avoir étudié le radical formyle on prend le radical methyle qui lui correspond dans la série des radicaux alcooliques, on a des corps hétérologues.

Gerhardt employait cette dernière méthode, Mr Jacquemin emploie la 2^de

L VIII

Étude générale des corps négatifs.

Avant de commencer cette étude nous allons parler d'un dernier défaut de la nomenclature dualistique. En effet consiste en ce qu'on appelle indifféremment acides les acides anhydres et les acides hydratés. Par ex. les dualistes appelleront indifféremment acides la combinaison du radical benzoïle avec l'O : $C^{14}H^5O^3$ et la combinaison de cet acide avec l'eau $C^{14}H^5O^3,HO$ et cependant suivant la nomenclature de Lavoisier, l'acide hydraté serait bien plutôt un sel, car il a les principaux caractères des sels et cristallise avec une forme régulière.

Généralités sur les acides organiques.

Les acides organiques ne sont pas des corps négatifs organiques mais plus ne moins ils sont dans la nature, quelques uns telle que l'acide citrique $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

L'acide citrique a une grande usage assez répandu dans les arts industriels et dans la médecine. On peut obtenir artificiellement la plupart des acides (acides formique, oxalique, citrique, aconitique, fumarique, malique, succinique, malonique, etc)

Pour isoler les acides organiques de leurs combinaisons salines on suit les règles de la chimie générale. 1° Lorsque l'acide est volatil on traite sa combinaison saline par un acide plus ou moins fixe par rapport à l'acide à isoler, par ex. par SO^3 ; c'est ainsi qu'on isole les acides acétique, butyrique

ou par un acide qui quoique volatil peut former un composé non volatil avec la base

2° Si l'acide est fixe mais soluble on tâche d'employer un acide qui puisse former avec la base du sel organique un nouveau sel insoluble ainsi on isole l'acide tartrique en traitant le tartrate de chaux par l'acide sulfurique $\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4$

De même pour l'acide malique. $\left.\begin{matrix}C^8H^4O^6\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^8H^4O^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$.

©BIUP

©PTIR

LX

3. Si l'acide est fixe et insoluble, on choisit un acide volatil qui puisse former un sel soluble avec la base du sel organique. Ex. Acide benzoïque.

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$ acide benzoïque monohydraté.

3 Classes d'acides organiques. Leurs caractères.

On distingue 3 classes d'acides organiques; les 1ers qui ont pour type minéral l'acide métaphosphorique PhO^5,HO s'appellent monobasiques ou mieux monoatomiques; les 2es qui ont pour type minéral l'acide pyrophosphorique $PhO^5,2HO$ s'appellent bibasiques ou diatomiques; les derniers enfin ayant pour type minéral l'acide phosphorique ordinaire $PhO^5,3HO$ s'appellent tribasiques ou triatomiques. On reconnaît la basicité d'un acide par un examen attentif de ses sels. 1° Les acides monobasiques ne forment presque jamais de sels acides ou s'ils en forment, ils sont extrêmement peu stables. Les sels monobasiques ont pour formule générale suivant les dualistes A,MO; suivant la notation typique $\left.\begin{matrix}M\\R\end{matrix}\right\}O^2$ R représentant un radical ou un acide monoatomique quelconque.

2° Les acides bibasiques forment au contraire des sels acides avec la plus grande facilité et de plus ils forment des sels doubles. (Formule générale de l'acide $A,2HO$ ou $\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, R'' indiquant 2 molécules du radical de l'acide; formule générale des sels acides A,MO,HO ou $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O^4$; des sels neutres $A,2MO$ ou $\left.\begin{matrix}R''\\M^2\end{matrix}\right\}O^4$ enfin des sels doubles $A,MO,M'O$ ou $\left.\begin{matrix}R''\\M\\M'\end{matrix}\right\}O^4$.

3° Les acides tribasiques forment aussi facilement des sels acides qui peuvent contenir 1 ou 2 équivalents de base: $A,MO,2HO$ ou $\left.\begin{matrix}R'''\\M\\H^2\end{matrix}\right\}O^6$ et $A,2MO,HO$ ou $\left.\begin{matrix}R'''\\M^2\\H\end{matrix}\right\}O^6$; leurs sels neutres ont pour formule $A,3MO$ ou $\left.\begin{matrix}R'''\\M^3\end{matrix}\right\}O^6$ enfin ils peuvent former des sels doubles $(A,MO,2M'O)$ ou $\left.\begin{matrix}R'''\\M^2\\M'\end{matrix}\right\}O^6$ et même des sels triples $(A,MO,M'O,M''O)$ ou $\left.\begin{matrix}R'''\\M\\M'\\M''\end{matrix}\right\}O^6$

Propriétés générales. Ces corps sont en général incolores, quelques uns cristallisent fort régulièrement d'autres sont liquides à la température ordinaire (acides arsénique, formique) ils peuvent se solidifier et cristalliser quand on abaisse suffisamment la température.

Propriétés physiques. La solubilité de ces acides dans l'eau dépend en grande partie de leur constitution moléculaire, plus cette constitution est simple, plus l'acide est soluble, si au contraire on prend les uns après les autres les acides d'une même série, on voit la solubilité diminuer peu à peu et enfin devenir nulle quand la molécule a atteint sa complexité suprême, c'est ce que l'on voit facilement dans la série des acides gras.

Actions de la chaleur. Quand on les soumet à l'action de la chaleur ils se comportent différemment suivant leur degré d'atomicité ou leur plus ou moins grande complexité de leur molécule. 1° à considérer le degré d'atomicité les acides sont d'autant plus fixes que ce degré est plus élevé, ainsi les acides monoatomiques sont en général volatils (acides azotique, formique, butyrique) les acides bibasiques et tribasiques sont au contraire très fixes (acides tartrique, citrique). 2° à considérer les acides d'une même classe ou d'une même série, la volatilité diminue à mesure que la complexité de la molécule augmente.

Les acides monobasiques ont en outre de la particularité qu'ils ne reviennent jamais à leur forme hydratée qui équivaut à leur anhydride et à les rendre anhydres les acides bibasiques peuvent perdre 1 et même 2 équivalents d'eau par la chaleur. L'acide tartrique chauffé à 200° se transforme en acide anhydre, mais vers à une température plus élevée, la décomposition intramoléculaire qui a commencé par l'élimination des 2 équivalents d'eau (eau qui ne préexiste pas dans l'acide à l'état d'eau mais bien à l'état de matière constituante

©BTUP

LXIII

©BIUP

LXIV

entre séparera de l'acide paralactique avec dégagement de CO^2, enfin les acides tribasiques pourront aussi pour la plupart se transformer en acides anhydres sous l'action de la chaleur.

Acides gras.

Propriétés générales.

Les acides monobasiques sont aussi appelés acides gras parce que leur extrait des corps gras en grand nombre d'acides de cette série. Ces sortes d'acides se représentent par la formule brute générale $C^{2n}H^{2n}O^2$; cette formule générale permet de reconnaître la formule brute d'un terme quelconque de la série pourvu qu'on sache son rang dans la série. Ces acides sont sérieux dans leurs propriétés physiques comme dans leur composition chimique. Ainsi la mobilité physique qui est si considérable dans les 1ers termes de cette série diminue à mesure que la molécule devient plus complexe et disparaît enfin complètement. Il en est de même des points d'ébullition, ainsi l'acide formique bout à 100°, l'acide acétique à 120°, l'acide propionique à 140° etc. ainsi que les points de fusion, l'acide formique fondant à 0° et l'acide stéarique à 70°, points extrêmes entre lesquels se rangent les points de fusion des acides gras intermédiaires. Toutes ces analogies dépendent évidemment de l'identité de constitution moléculaire chimique de ces corps.

Ce qui peut en être une confirmation dans cette matière de vive d'en l'action qu'exerce l'électricité dynamique sur les sels organiques à base de potasse. En effet la pile agissant par exemple sur le formiate de potasse donnera du carbonate de potasse, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène; de même en agissant sur l'acétate de potasse, elle donnera du méthyle C^2H^3, de l'oxyde de carbone et du carbonate de potasse.

Acide formique C^2HO^2 / $H\,SO^2$ ou C^2O^3,HO ou $C^2O^4H^2$

Préparation.

Cet acide fut trouvé par Samuel Fischer 1760 et fut nommé par les savans de Wagner qui le trouva dans les fourmis rouges à l'état libre; il est un produit de l'oxydation de l'essence de térébenthine. On obtient cet acide en soumettant les ligneux, les amidons, les sucres à l'action de matières oxydantes; on le trouve aussi parmi les nombreux produits que donnent les matières protéiques sous l'influence de ces mêmes corps oxydants. On l'obtient encore en traitant l'acide tartrique par l'oxyde puce de plomb; en traitant le chloroforme par de la potasse en dissolution dans l'alcool. 1° Le plus ancien mode de préparation et qui est en même temps le plus recommandé consiste à distiller les fourmis rouges broyées avec de l'eau. 2° On le prépare plus facilement en traitant 10 parties de sciure par un mélange de 37 parties de MnO^2; 30 de SO^3HO et 30 d'eau; on chauffe ce mélange avec précaution dans une cornue d'une grande capacité munie d'un réfrigérant ou condenseur; on est plus maître de l'action chimique en ne faisant arriver le SO^3 dans la cornue tubulée que sous la forme d'un mince filet au moyen d'un tube en S.

Procédé Doebereiner

L'oxydation se fait d'une manière tumultueuse; la masse se boursouffle avec rapidité, car il se forme une quantité énorme de CO^2; c'est ce qui explique l'usage d'une grande cornue. De plus dès que le boursouflement se manifeste on retire les charbons que pour les remettre plus tard. On distille ensuite dans l'eau pour obtenir plus commodément le produit. On le traite par du PbO,CO^2 qui en neutralise le reste de SO^3HO pour former un sulfate de plomb insoluble. On filtre la liqueur, on évapore, le formiate de plomb se dépose cristallisé; on introduit alors les cristaux dans une cornue où on les mieux

©BIUP

paraît être un résultat de l'action de l'acide formique.
Le sucre aussi est aidé dans les chenilles processionnaires et dans les feuilles ammoniacales de pin et de sapins, ce qui a fait dire à quelques chimistes que les fourmis ne sécrètent pas l'acide formique pur et l'imprègnent en passant au milieu de ces feuilles.

+ p. exemp. bichromate de potasse plus acide sulfurique

En partant de l'oxyde de carbone, M. Berthelot est arrivé à faire de l'acide formique. Pour cela il chauffe pendant 70 heures en dans les ~~tubes~~ ballons scellés à la lampe de l'oxyde de carbone et de l'hydrate de potasse

$2CO + KO.HO = \left.\begin{matrix}C^2HO^2\\K\end{matrix}\right\}O^2.$

a) d'une capacité 4 à 5 fois celle du volume du mélange.

Voici 2 manières d'expliquer la réaction dans le procédé Doebereiner

1. La fécule en présence de l'eau et gluten en présence de l'eau donne de l'acide formique

gluten $= C^{12}H^{12}O^{12}$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^6H^3C^6O^6\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + O^6O^6O^6 = 6CO^2 + 6HO + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2\right) \text{ acide formique}$$

2. L'acide sulfurique dévoile le gluten de l'eau fournie par MnO^2

$$\left.\begin{matrix}C^6H^3C^6O^6\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + O^6O^6O^6 = 6CO^2 + 6HO + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2\right) \text{ acide formique}$$

M. Cuperthelot chauffé mit au bain de sable, mit au bain à chaux de calcium

en tube et on les ferme et à une ouverture d'hydrogène sulfuré sec ; il se forme du sulfure de Plomb et l'acide formique est chassé par un peu de chauffage. Pour le débarrasser des traces de HS qu'il peut contenir, on le chauffe légèrement à 30° ou 40°.

HS se volatilise et l'acide formique reste pur. $\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + H\left\{\begin{matrix}S^2\\Pb\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$

$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + H\left\{\begin{matrix}S^2\\Pb\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$

3) On l'obtient encore d'après M. Gerhardt en chauffant dans une cornue un mélange d'acide oxalique et de sel ; $6(C^4H^2O^8) = 5C^2O^2 + 6C^2O^4 + 5H^2O^2 + C^2H^2O^4$. Par cette méthode on perd inutilement 5 équivalents d'acide oxalique ; le 6e seul forme de l'acide formique.

4) M. Berthelot a imaginé de remplacer l'acide oxalique par un mélange de cet acide et de glycérine ; voir la réaction (partie alc.). $C^6H^8O^6 = C^2HO^4 + 2CO^2$

1 kil. de glycérine
1 kil. d'acide oxalique
3 kil. d'acide oxalique
Environ 1,050 d'acide formique

Dans cette préparation la glycérine n'éprouve aucune altération chimique ; elle ne sert que de véhicule pour faciliter la décomposition de l'acide oxalique. Dans cette opération une partie de l'acide oxalique étant toujours entraînée on le sépare de l'acide formique en traitant le produit par du carbonate de plomb ; il se forme un oxalate de plomb insoluble et du formiate de plomb soluble d'où l'on retire l'acide.

5° Enfin on obtient l'acide formique en traitant le formiate de soude par SO^3 et distillant le mélange, on prend à cet effet 10 parties d'acide sulfurique concentré sur 7 de formiate de soude et 4 d'eau.

Propriétés. Cet acide est incolore, liquide à la température ordinaire, il rougit les couleurs végétales, leur enlève leur odeur, il est plus puissant d'autre les acides minéraux, et détruit les matières organiques. La densité est ~~1,2353~~ 1,2353.

au point d'ébullition 100°; densité de vapeur 2,125, sa densité est proportionnelle. La vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue. Il cristallise au dessous de 0° sous forme de paillettes brillantes, il est soluble dans l'eau en toutes proportions, soluble dans l'alcool. Soumis à l'influence de la chaleur en présence de matières oxygénées qui le brûlent, il forme gazeusement de CO^2, l'acide formique se convertit en CO^2 et en HO et détruit la matière oxygénée; c'est ainsi qu'il détruit les oxydes de mercure et d'argent. Soumis à l'action du chlore et du chlorure peu fixes, il se détruit, donne du CO^2 et du HCl et laisse du chlorure d'un état inférieur de chloruration; c'est ainsi qu'il transforme le sublimé en calomel [$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O^2=2Ag+2CO^2+2HO$]

[$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right\}Cl^4=2Cl^2+2HCl+2Hg^2Cl$] Ces 2 réactions peuvent servir à caractériser l'acide formique; il en est de même de l'action qu'en exerce SO^3HO concentré avec l'acide formique. $C^2H^2O^4=CO^2+H^2O^2$. Cet acide concentré est soumis à l'action de la potasse caustique en excès, donne du carbonate de potasse et de l'eau.

$C^2H^2O^4+2(KO,HO)=4HO+2(KO,CO^2)$.

Formiates Cet acide se combine très facilement avec les bases des alcalis qui lui donnent une distinguent par la régularité de leurs cristaux. On prépare les formiates de potasse, de soude, de chaux, de fer en traitant le formiate de plomb par les sulfates de KO, NaO, CaO, FeO, il se forme du formiate soluble et du sulfate de plomb qui se précipite; on peut encore les obtenir ainsi que les formiates de chaux et de strontiane en dissolvant directement la base hydratée dans l'acide formique.

Note. N'oublions pas de dire qu'en chauffant cet acide avec du KO,HO entre certaines limites de température on obtient du oxalate de potasse avant d'obtenir du KO,CO^2. Et donc c'est ce qu'il forme qu'à une température

©BIUP

e) $C^2HO^4 + O^2 = 2CO^2 + 2HO$

f) $C^2HO^4 + 2SO^3 = 2CO^2 + 2(SO^3.HO)$ réact. caract. des formiates, SO^3 agit par son avidité pour l'eau

g) $2\,C^2H^2O^4 + \text{Alcali} = C^4HO^6\,\text{M}$ oxalate d. l'alcali $+ H^2$

$C^2H^2O^4 + Cl^2 = 2ClH + 2CO^2$

Série $C^{2n}H^{2n-2}O^4$ Hydrogène Atomique

Acide oxalique $C^4H^2O^8$ — $C^4\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^2\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— malonique $C^6H^4O^8$ — $C^6\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^3\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— succinique $C^8H^6O^8$ — $C^8\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^4\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— pyrotartrique $C^{10}H^8O^8$ — $C^{10}\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^5\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— adipique $C^{12}H^{10}O^8$ — $C^{12}\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^6\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— pimélique $C^{14}H^{12}O^8$ — $C^{14}\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^7\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— subérique $C^{16}H^{14}O^8$ — $C^{16}\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^8\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

— sébacique $C^{20}H^{18}O^8$ — $C^{20}\left.\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ — $C^{10}\left.\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

©BIUP

plus haute. Ce fait établit une analogie de plus entre l'acide formique et oxalique.
Le formiate d'ammoniaque chauffé perd de l'eau et de l'H^4 et offre
$C^2HO^2 \}O^2 = O^4 + C^2H^3$ [illegible] cette réaction nous permettra de donner aux
composés organiques [illegible] place dans la série des composés organiques.

Pharmacie WÜRTZ
Pharmacien de 1re classe
Ex-Interne des Hôpitaux
Boulevard de Strasbourg, 39
Bonne-Nouvelle

Acide oxalique $C^4O^6 \}H^2O^4$

Ce corps qui est le type des acides diatomiques ou bibasiques est loin d'appartenir à la série qui a pour type $C^2H^2 \}O^4$ mais les nombreuses analogies qui existent entre ces 2 acides m'ont déterminé à placer l'histoire de l'acide oxalique après celle de l'acide formique. La formule de cet acide est d'après les unitaires C^2O^4H, les analistes la représentent par C^2O^3,HO formule qui semble indiquer un hydrate du radical C^2O^3 radical inconnu et non encore isolé; d'autres chimistes les plus rationnels rapprochent la composition de cet acide de la composition des corps oxycarbonés et le considèrent comme un oxyde de carbone intermédiaire entre CO et CO^2 mais la formule de cet acide est C^2O^3,HO et non C^2O^3; il y a donc perte de eau de combinaison, de plus en laissant même de côté cette eau, on sait que le composé d'oxydation le plus élevé d'un radical simple est toujours plus énergique que toutes les autres combinaisons de ce corps avec l'oxygène, l'acide oxalique devrait donc être moins énergique que CO^2 au lieu de l'être plus; donc en considérant C^2O^4H comme un composé carbone simple, on admettrait une anomalie à la règle ci-dessus, ce qui est faux. D'autres plus rationnels le prennent pour une oxydation du radical oxalyde (C^2HO^3,O).
Eau. Enfin qui se sentent de la notation des types le considèrent comme une molécule diatomique d'eau $H^2 \}O^2$, dans laquelle une molécule

d'hydrogène H^2 a été remplacé par l'oxybiale diatomique dérivé de carbone C^4O^4 et il devient $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, il fait apparaître cet acide au type bimaire diatomique parce qu'il est un acide bibasique ou diatomique.

Préparation. 1. On trouve ce corps à l'état naturel dans les pois de prés, chez à l'état de bioxalate de potasse ou de chaux dans les oxalis, les rumex, la bavette, les lichens, l'oseille, la rhubarbe, la gentiane, le accorma, et dans certains calculs urinaires, enfin dans le règne minéral à l'état d'oxalate de fer, que l'on appelle humboldite en minéralogie. Cet acide entrevu par Dulong a été découvert par Bergman et Scheele. 2°. il est enfin un produit artificiel qu'on obtient par oxydation de certaines matières organiques, le bois, le sucre, la fécule, chauffés avec du NO^5HO donnent de l'acide oxalique, 3° ces mêmes substances chauffées avec du KO,HO donnent aussi de l'acide oxalique. 4° on l'obtient enfin par oxydation de l'alcool glycolique comme l'indique la formule suivante

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{alcool glycolique}} + \begin{matrix}O^4\\O^4\end{matrix} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{acide oxalique}} + \begin{matrix}H^4\\O^4\end{matrix}$$

5. On l'emploie enfin en détruisant certains acides organiques tels que les acides tartrique, citrique, malique en présence du KO,HO.

Préparation.

1. On peut retirer cet acide des rumex, des oxalis, pour cela on les contuse, on en extrait le suc et on précipite le bioxalate de potasse y contenu par un sel de plomb soluble, il se forme de l'oxalate de plomb insoluble qui se décompose enfin par du SO^3HO qui sépare l'acide oxalique.

2. Telle est la méthode suivie en Suisse; en France l'acide oxalique est un produit accessoire de la préparation du SO^3HO. En effet pour

©BIUP

LXXV

©PTUB

LXXXII

obtient les vapeurs nitreuses destinées à oxyder SO^2, on traite la fécule par du NO^5HO sous l'influence de la chaleur, il se dégage du CO^2 et des vapeurs nitreuses, et il reste dans la cornue de l'acide oxalique. On prend pour 1 partie fécule, 8 parties de NO^5HO de 1,40 de densité étendues de 10 parties d'eau; la fécule donne 12 p. % d'acide oxalique.

3°/ Dans la préparation directe on remplace la fécule par le sucre et l'on prend 1 p. de sucre 8 p. 1/4 de NO^5 de 1,38 de densité; on chauffe jusqu'à cessation de production de vapeurs nitreuses. On évapore ensuite la liqueur au 1/6 et on laisse cristalliser l'acide oxalique; les eaux mères évaporées une 2de fois donnent de nouveaux cristaux mais qui contiennent des produits d'oxydation incomplète; pour ne rien perdre on achève de les oxyder en les chauffant avec une nouvelle quantité de NO^5HO; on évapore et on fait cristalliser une dernière fois; les cristaux sont enrichis de sucre dans une étuve jusqu'à efflorescence complète, afin d'en séparer complètement les vapeurs nitreuses, on les redissout et on fait cristalliser une dernière fois.

La Source donne 58-60 °/ de sucre pour 100 d'acide

4°/ On l'obtient enfin en chauffant de la sciure de bois ou du sucre en présence de la potasse caustique; il se forme dans ce cas de l'oxalate de potasse. Toutes les matières organiques telles que amidon, cellulose, gluten, sucre, se transforment par la chaleur en un corps unitaire qui a pour formule brute $C^{12}H^{12}O^{12}$. Suivant M. Péligot la potasse agirait comme oxydant, enlèverait l'oxygène de son eau d'hydratation au composé $C^{12}H^{12}O^{12}$ et dégagerait de l'hydrogène en formant de l'acide oxalique. Mais de la manière dont M. Jacquemin envisage les faits cette hypothèse

est inadmissible ; il est aussi vrai et partout une double décomposition ; comme d'ailleurs cette action de la potasse sur $C^{12}H^{12}O^{12}$ glucose n'est point rare qu'on la considère comme un phénomène de double décomposition ; il est inutile d'en chercher une autre explication. Voici cette réaction

$$\underset{\text{glucose}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + 3\left(\begin{matrix}H^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4) = 3\left(\underset{\text{oxalate de potasse}}{\begin{matrix}C^4O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4)} + H^{18}$$

En partant de ce principe on décoloré de la sciure de bois imprégnée d'une dissolution concentrée de potasse caustique et on la chauffe au dessous du rouge sombre ; il se dégage de l'hydrogène et il reste dans la cornue de l'oxalate neutre de potasse que l'on précipite par un sel de chaux ou de plomb soluble ; on détruit enfin l'acide oxalique par l'acide sulfurique $\begin{matrix}C^4O^4\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4 + \begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \begin{matrix}S^2O^4\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4$

Propriétés physiques.

L'acide oxalique pur retient 2 équivalents d'eau d'cristallisation plus 1 équivalent d'eau de combinaison ou mieux 4 équivalents d'eau d'cristallisation et 2 d'eau de combinaison ou qu'il est un acide bibasique $\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \begin{matrix}O^4\\H^4\end{matrix}$.

Il cristallise en prismes quadrangulaires obliques, il est inodore, sa saveur est très acide, piquante, acerbe ; il rougit les couleurs végétales, est très énergique, corrosif, on l'emploie quelquefois dans la thérapeutique comme rafraîchissant mais à la dose de 15 à 20 g. il devient vénéneux. Il est soluble dans beaucoup de 8 p. d'eau froide et complètement 1 d'eau bouillante pour 1 partie d'acide ; il est aussi très soluble dans l'eau d'alcool. L'acide du commerce chauffé vers 100° fond dans son eau de cristallisation et se volatilise au dessus de 100° à 180° ; il se décompose et produit CO^2, de CO, du HO et de l'acide formique $6(C^4H^2O^8) = 5CO^2 + 6CO^2 + 5HO^2 + C^2HO^4$

L'acide du commerce chauffé entre 100 et 120° perd son eau de cristallisation

©BIUP

©BNUS

1 2

et constitue l'acide monohydraté; ce dernier ne fond pas à 100°; la fusion ne commence qu'à 135°; l'ébullition à 215, au dessus de 215° une partie se volatilise et se sublime; l'autre se décompose. À 227° on remarque de larges aiguilles qui se forment et qui se résolvent tout à coup vers 240°. Quelques chimistes considèrent ces aiguilles comme des cristaux d'acide anhydre.

Propr. chimiques.

1° L'Oxygène, quelle que soit sa provenance, détruit la molécule oxalique, dégage du HO et du CO^2 $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + O^2 = 4CO^2 + 2HO$. On n'y a donc pas à s'étonner si, souvent dans la fabrication ~~de~~ de l'acide oxalique, le rendement est moindre que la quantité théorique, et lorsque il peut arriver que NO^5HO soit en trop grand excès; donnez au l'acide oxalique formé se trouvant en présence de l'acide nitrique de la décomposition des vapeurs nitreuses, il y a décomposition partielle de l'acide oxalique.

Du MnO^2

L'action du peroxyde de manganèse est absolument la même, de plus elle se fait très vivement. Cette action est indiquée par la formule suivante $\left.\begin{matrix}Mn^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^4 + C^4H^2O^8 = H^2O^2 + 4CO^2 + Mn^2O^2$. L'acide oxalique est détruit, et le peroxyde réduit à l'état de protoxyde de manganèse. On pourrait partir de cette réaction pour déterminer la richesse d'un minerai manganésifère en MnO^2 en se fondant sur ce que 2 eq. de MnO^2 produisent 1 eq. de 4 eq. de CO^2. Si l'acide oxalique se trouve en excès, voici ce qui arrive $\left.\begin{matrix}Mn^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^4O^4\\Mn^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$; quand cet acide se trouve en présence du protoxyde de manganèse, il est facile d'expliquer la présence de l'oxalate de protoxyde de manganèse dans les produits de la réaction du peroxyde sur l'acide oxalique.

Du Chlore. Le chlore agit sur l'acide oxalique très facilement, il donne une masse résineuse mal connue et qui se décompose en se dissolvant dans l'eau. Mais si on fait passer un courant de chlore dans une dissolution d'acide oxalique, il se forme du CO^2 et du HCl, l'action du Chlore est donc analogue à l'action de l'oxygène.

Du Au^2Cl^3 En effet: 1°) $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+O^2=4CO^2+2HO$; 2°) $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+2Cl=2HCl+4CO^2$

Chauffé avec du ~~SO^3HO~~ chlorure d'or l'acide oxalique se décompose en formant du HCl du CO^2 et un précipité d'or métallique: $Au^2Cl^6+3C^4H^2O^8=6HCl+12CO^2+Au^4$.

Du SO^3HO. Chauffé avec du SO^3HO, il se décompose en volumes égaux de CO et CO^2 et en HO qui est absorbé par l'acide sulfurique $C^4H^2O^8+SO^3HO=2CO^2+2CO+SO^3,3HO$

Ses usages. Cet acide est employé en thérapeutique; on s'en sert aussi pour blanchir les chapeaux de paille et pour enlever les taches d'encre. Enfin on en consomme des quantités énormes pour la préparation des teintures. Tantôt il est appelé à fixer certaines couleurs, tantôt au contraire il est employé comme décolorant, par ex. pour faire disparaître les dessins blancs sur un fond uni. À cet effet on imprègne d'une dissolution d'acide oxalique les endroits de la pièce qui doivent rester blancs du dessin, par aide d'un pinceau le mordant, se combine avec l'alumine et forme un oxalate d'alumine soluble, il entraîne la couleur qui était plus adhérente aux parties imprégnées d'acide oxalique par suite de la fixation du mordant, il est évident que le lavage entraînera cette couleur ainsi que l'oxalate d'alumine et laissera des endroits blancs partout où l'acide oxalique aura touché.

©BIUP

Acide oxalique et ses sels surtout les sels de chaux et de soude

©BIUR

6

Généralités sur les oxalates.

L'acide oxalique étant une acide diatomique, il y a lieu de considérer 3 ordres de sels des oxalates ~~neutres~~ acides $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\M.H\end{matrix}\right\}O^4$ les oxalates neutres $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\M^2\end{matrix}\right\}O^4$ et les oxalates doubles $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\M\,M'\end{matrix}\right\}O^4$. Ex. oxalate acide de potasse; $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\K.H\end{matrix}\right\}O^4$; oxalate neutre de potasse: $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4$; oxalate double de potasse et d'ammoniaque $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\N^2H^4K\end{matrix}\right\}O^4$. Parmi les oxalates les uns sont solubles et affectent des formes cristallines régulières (oxalates de potasse, de fer, d'antimoine) les autres sont insolubles et se présentent sous la forme d'une poudre amorphe (oxalates de chaux, de plomb, d'argent, de baryte.)

Leurs propriétés générales sont analogues à celles de l'acide oxalique ainsi: 1° Chauffés avec SO^3 concentré, un oxalate dégage des volumes égaux de CO et CO^2, et le reste dans le tube de verre est un sulfate dont la base est la base de l'oxalate décomposé. 2° comme l'acide oxalique, un oxalate réduira les sels d'or et d'argent solubles il précipitera les sels solubles de chaux, de plomb, et de baryte. Soumis à l'action de la chaleur, leur manière de se comporter dépend de la plus ou moins grande réductibilité de leur base. 1° si la base est irréductible, l'acide oxalique seul se décompose et est donne des volumes égaux de CO et CO^2 et la base reste. Ex. oxalate de zinc. $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\Zn^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\}O^2 + 3CO^2 + 2CO$

2) si la base est réductible, mais seulement à une température élevée, le gaz est amené à un degré d'oxydation inférieur et la quantité de CO^2 l'emporte sur CO. Ex. oxalate de plomb

2 $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + 3CO^2 + CO$. 3° si la base est facilement réductible, elle est entièrement réduite à l'état métallique et l'acide

se transforme tout entier en CO^2 : $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2Ag + 4CO^2$. Mais il se forme aussi quelquefois des matières empyreumatiques, quelquefois même de l'acide arsénique comme dans le cas de l'oxalate de plomb.

Préparation — On obtient les oxalates solubles soit en traitant la base, soit son carbonate par de l'acide oxalique; on prend 2 eq de base pour 1 d'acide : le oxalate neutre de potasse, d'ammoniaque. Pour faire les bioxalates par ex. celui d'ammoniaque on prend 2 poids égaux d'acide, on sature le premier par l'ammoniaque, on obtient ainsi un sel neutre, on mêle ensuite ce sel neutre au 2d poids d'acide et on a ainsi le bioxalate qui cristallise $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\2AzH^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left(\left.\begin{matrix}C^4O^4\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^4\right)$

Pour les sels insolubles on les obtient en général par double décomposition.

Bioxalate de potasse : $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H.K\end{matrix}\right\}O^4$.

En Suisse on prépare ce sel en pulvérisant les oxalates, on en exprime le suc, on le concentre, on le clarifie et on fait cristalliser. Les cristaux sont hyperoxalatés et vont par de l'hydrogène une 2d cristallisation donne des cristaux incolores. 100 kil. d'oxalate donnent environ 320 gr de sel. En France on l'obtient en saturant le KO,CO^2 par de l'acide oxalique. Ce sel cristallise dans le système rhomboédrique, sa saveur est acide, il est soluble dans l'alcool, soluble dans 40 parties d'eau froide et dans 6 à chaud. Ce sel est souvent mélangé de quadroxalate de potasse. Pour reconnaître son impureté on peut se servir de la méthode imaginée par Wollaston pour vérifier la loi des proportions multiples. On pèse 2 fois un poids fixe par ex. 10,00 du sel à essayer, on calcine l'une des 2 quantités, 1 eq de bioxalate donne un eq de CO^2,KO, on dissout le

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\K\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}2C^4O^4\\H^3\\K\end{matrix}\right\}O^8$$ quadroxalate de potasse

En effet nous avons un mélange de bioxalate et de quadroxalate, ajoutons y le carbonate de potasse

$$\left.\begin{array}{l} 2\left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ H^3 \\ K \end{array}\right\}O^8 \\ \left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ K \\ H \end{array}\right\}O^4 \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ K \end{array}\right\}O^2 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 2\left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ H^3 \\ K \end{array}\right\}O^8 \\ \left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ K^2 \end{array}\right\}O^4 \\ CO^2 \\ HO \end{array}$$

Mais le quadroxalate en présence du bioxalate neutre donne bioxalate qui entraîne la chaux

$$\left.\begin{array}{l} 2\left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ H^3 \\ K \end{array}\right\}O^8 \\ \left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ K^2 \end{array}\right\}O^4 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 2\left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ H^2 \\ K^2 \end{array}\right\}O^8 = 2 \text{ eq. de bioxalate} \\ \left.\begin{array}{l} C^4O^4 \\ K \\ H \end{array}\right\}O^4 \end{array}$$

produit et on ajoute cette solution à la dissolution de 10 autres grammes de sel d'oseille, si le sel est pur, après mélange la solution doit être neutre, car on aura $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\KH\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4O^4\\KK\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O^2$ s'il y avait au contraire du quadroxalate, le bioxalate serait tout entier converti en oxalate neutre, mais le quadroxalate serait tout entier converti en bioxalate et donnerait au mélange une réaction acide?

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\K.H\end{matrix}\right\}O^4 + \underset{1}{\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H.H\end{matrix}\right\}O^4} + \underset{3}{\left.\begin{matrix}CO^2\\K\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{2}{\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O^2} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^4O^4\\K.H\end{matrix}\right\}O^4\right).$$

Oxalate d'ammoniaque neutre.

Ce sel traité par l'acide sulfurique concentré et calciné de manière à faire passer les vapeurs dans un tube en porcelaine chauffé au rouge donne un dégagement de Cy et de vapeur d'eau $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\2Az\,H^4\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left(\left.Az\right\}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right) + H^4O^4.$

Ce sel soumis à l'action de la chaleur seule dans certaines conditions de température donnée se détruit en dégageant de l'eau du CO et du CO^2 et du Cy et en laissant un dépôt blanc qui ~~est~~ se vient condenser dans le col de la cornue et dans le récipient (oxamide). Le bioxalate fournit un corps analogue (l'acide oxamique dont nous parlerons plus loin) en dégageant de HO, CO^2, CO, et Cy.

Généralités sur les amides.

L'action de la chaleur sur les oxalates d'ammoniaque nous permet de donner des généralités sur les amides. On appelle amides tout corps qui diffère d'un sel ammoniacal monoatomique par les éléments de l'eau (2 équiv. en poids) et qui peut revenir à l'état de sel sous l'influence de réactifs qui déterminent de nouveau la fixation de l'eau; telle est la définition de l'amide monoatomique; il diffère par 2 équivalents d'eau du sel ammoniacal qui lui a donné naissance.

L'amide diatomique est engendré par un sel diatomique et en diffère par 4 HO; enfin l'amide triatomique est engendré par un sel ammoniacal triatomique et en diffère par 6 HO. Quand on retranche de la formule du sel ammoniacal 2, 4 ou 6 HO on obtient la formule brute de l'amide, mais on ne possède pas explique sa constitution. M. Dumas a donné une théorie qui explique la constitution de ces corps; il la considère comme une combinaison d'une oxyde hypothétique, l'amidogène AzH^2 avec le radical de l'amide du sel ammoniacal. D'après cette théorie, l'ammoniaque serait un hydrure d'amidogène; l'urée serait un amidure de butyrile; l'oxamide un amidure d'oxalyle.

Gerhardt a rejeté cette théorie, il en imagine une autre d'après laquelle un amide serait de l'ammoniaque AzH^3 dans laquelle 1, 2 ou 3 équivalents d'H seraient remplacés par 1, 2, 3 éq. du même radical négatif ou de radicaux différents. Effectivement outre les amides primaires, Gerhardt a formé des amides secondaires et tertiaires, c'est à dire de l'ammoniaque dans laquelle 2 ou 3 équiv. de H sont

©BIUP

13

©BNUS

14

remplacés par 2 ou même 3 éq. d'un même radical ou de radicaux différents.
C'est cette existence des amides secondaires et tertiaires qui a conduit Gerhardt à rejeter la théorie de Dumas que M. Jacquemin admet, mais dit, tout en gardant qui a admis la théorie de l'ammonium, et est conséquent lui-même en rejetant celle de l'amidogène. En effet si l'existence des amides secondaires et tertiaires la conduit à rejeter la théorie de l'amidogène, l'existence d'amides dans lesquelles tous les 4 éq. d'H de l'ammonium ont été remplacés par radicaux négatifs, existence parfaitement prouvée, devrait la conduire à rejeter la théorie de l'ammonium, et il la admise donc n'a aucune raison pour rejeter celle de l'amidogène. ~~Cette~~ ~~Et~~ Une amide simple peut donc être considérée ou bien comme une combinaison de l'amidogène avec un radical négatif ou bien comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 d'hydrog. a été remplacé par 1 éq. de ce même radical $Az\,H^4\,R$ ou $Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ R \end{matrix} \right.$

On obtient les amides simples ou primaires. 1° en calcinant les sels ammoniacaux correspondants, on obtient ainsi l'oxamide, mais comme l'acide oxamique est un acide diatomique, l'oxamide diffère de l'oxalate d'ammoniaque par 4 HO. La formule est donc $Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^4O^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$ tandis que celle de l'oxalate est $Az^2H^8, C^4H^2O^8$.

Mais on n'obtient par cette méthode que peu d'amides, d'ailleurs même quand on obtient une partie de décomposition par la calcination est donne du Cy, CO, CO^2.

2° On les prépare le plus souvent en traitant l'éther de l'acide du sel ammoniacal par de l'ammoniaque, p. ex. on obtient l'oxamide

Lieb.

en traitant l'éther acétique par de l'ammoniaque, l'acétamide étant insoluble se précipite, mais tous les amides ne sont pas insolubles, dans le cas d'un amide soluble, il faudra évaporer le mélange d'éther et d'ammoniaque pour faire paraître l'amide, c'est le cas de l'acétamide.

Voici la réaction générale de l'ammoniaque sur les éthers organiques

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\R\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right. \text{ (acides monoatomiques)}$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4O^4\end{matrix}\right\}O^2\right) + Az^2\left\}\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. = Az^2\left\}\begin{matrix}R^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\right) \text{ acides diatomiques, oxamide}$$

Il se forme donc dans tous ces cas de l'alcool et des amides.

3) On peut encore obtenir un amide par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure du radical de cet amide. Formule générale

$$\left.\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right\} + Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\}\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ il se forme du HCl et un amide.}$$

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\Cl\end{matrix}\right\} + Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\}\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ exemple de benzamide}$$

Mais HCl ne reste pas libre et se combine avec l'ammoniaque et forme du chlorhydrate d'ammoniaque.

4) On les obtient enfin par l'action de l'ammoniaque sur un acide anhydre.

Formule générale $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right.$

Ex. Acide benzoïque anhydre $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$

Les amides sont pour la plupart insolubles, cependant l'acétamide est soluble et même déliquescente, les amides solubles sont cristallins, les amides insolubles ont aussi une apparence cristalline. Presque tous sont volatils, cependant quelques uns se décomposent par la chaleur, ils ont tous une saveur acre. Tous les amides

©BTUP

17

©PTIR

18

sous l'influence de l'eau et à une température de 100° au supérieur (entre 120 et 130) régénérant le sel ammoniacal correspondant (L'ammoniaque existe à l'état d'hydrogène dans les amides, et à l'état d'ammonium dans les sels ammoniacaux.)

Ex. $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + C^4H^3O^2\}O^2$ action de l'eau sur la bryamide

Ex. de l'acétamide $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \quad C^4H^3O^2\}O^2$ ou $C^4H^3O^2,HO,AzH^3$

On peut détruire les amides par l'action d'un acide étendu de eau, ex.

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + A = \begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\Big\}O^2 + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + A.$$

On détruit aussi les amides par l'action d'un alcali au dessous de 100°

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O^2 = Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\Big\}O^2$$ Il se forme dans ce cas du sel ammoniaque qui se dégage et de l'acétate de potasse.

Nytriles

On entend par nytrile un composé qui diffère d'un sel ammoniacal par les éléments de l'eau; on distingue des nytriles mono-bi-trialcoolique. Les 1ers diffèrent par 4 HO du sel qui leur a donné naissance, les seconds par 8 HO et les 3e par 12 HO. Les nytriles peuvent être considérés comme les cyanures des radicaux positifs ~~auxquels~~ correspondant aux radicaux des acides ou négatifs des sels ammoniacaux qui leur ont donné naissance. Par ex. l'acétamide $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$ ou encore $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3,C^2O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$ formule plus rationnelle, peut se transformer sous l'influence d'un corps avide d'eau tel que phosphorique par exemple. 2 molécules d'eau vont se former et on aura l'équation $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3C^2O^2\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + C^2H^2C^2Az$, le corps nommé acétonytrile diffère de l'acétamide par 2 HO et par suite de l'acétate

d'ammoniaque par 4 HO, mais on peut le considérer aussi comme du cyanure de méthyle (C^2Az, C^2H^3).

Les nytriles sont tellement des organiques qu'en indiquant les rapports entre eux les nytriles et les sels ammoniacaux correspondants, on retrouve aussi le cyanogène.

Acides amiques.

On appelle ainsi tout corps qui diffère par 2 HO d'un sel acide ammoniacal, car 2 HO le sel acide les perd par l'action de la chaleur. L'acide oxamique

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\Az\,H^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 = C^4O^4, \left.\begin{matrix}Az\,H^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Imides.

On appelle imides des composés azotés qui sont aux acides amiques ce que le nytrile est aux amides simples. On peut obtenir directement les imides en enlevant 4 HO aux sels ammoniacaux ou indirectement en enlevant 2 HO seulement aux acides amiques.

Oxamide.

On obtient ce corps 1° par la calcination de l'oxalate d'ammoniaque c'est le procédé qui a conduit M. Dumas à la découverte des amides. Mais c'est Liebig qui a imaginé le moyen rationnel de former tous les amides, moyen qui consiste à traiter l'éther oxalique par $Az\,H^3$

$$\left.\begin{matrix}2\,C^4H^5\\C^4O^4\end{matrix}\right\}O^4 + Az^2\left\}\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. = Az^2\left\}\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\right).$$

Il se forme dans ce cas de l'alcool et de l'oxamide.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Chauffé au delà de 100° dans

©RTMP

21

©PTUB

22

sur l'acide formique la langue et l'oxyde de l'oxalate d'ammoniaque qui sous l'influence de KO,HO dégagera de l'AzH^3 ce qui servira à le distinguer de l'oxamide; mais la présence de l'eau sera tout-à-fait nécessaire à cette transformation de l'oxamide en sel ammoniacal. Sous l'influence de SO^3,HO il se formera d'abord de l'oxalate d'ammoniaque; mais ce sel sera ensuite décomposé par SO^3 il restera à la fin du sulfate d'ammoniaque et de l'acide oxalique.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2+\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4=\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Az^2H\end{matrix}\right\}O^4+C^4O^6=2CO^2+2(SO^3,AzH^3HO).$$

Sous l'influence de la potasse caustique l'oxamide se décompose, il y a dégagement de gaz ammoniac et formation d'oxalate neutre de potasse.

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.+\left.\begin{matrix}K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4=\left.\begin{matrix}K^2\\C^4O^4\end{matrix}\right\}O^4+Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Acide oxamique.

On obtient ce corps en chauffant le bioxalate d'ammoniaque à une température de 230° dans un bain d'huile, il se dégage du CO et du CO^2 du Cy et il reste de l'acide oxamique. Ce corps peut être mis dans le bioxalate d'ammoniaque non décomposé; pour séparer l'acide oxamique du bioxalate, on traite la solution du mélange par du $BaCl$, il se forme de l'oxalate de baryte insoluble à froid et à chaud et de l'oxamate soluble à chaud, on fait bouillir le liquide, l'oxamate de baryte se dissout on filtre afin de séparer l'oxalate de baryte et on traite la solution d'oxamate de baryte par SO^3,HO il se forme du sulfate de baryte insoluble et de l'acide oxamique qui va faire cristaliser.

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}AzH^2C^4O^4\\Ba\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}AzH^2C^4O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}SO^2\\Ba\end{matrix}\right\}O^2.$$

Oxamates. 24 Cet acide engendre des sels bien définis, on l'obtient l'oxamate de potasse en faisant l'oxamate de baryte par du sulfate de potasse.

Acétyle.

Ce radical engendre l'acide acétique hydraté qui n'est autre chose que de l'eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ dans laquelle 1 molécule d'hydrogène a été remplacée par l'acétyle $\left.\begin{matrix}H\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$

2°. l'acide anhydre qui peut être considéré comme de l'eau dans laquelle les 2H ont été remplacés par 2 molécules du radical acétyle $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$; il se forme de même les acétates $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\M\end{matrix}\right\}O^2$. Ce radical peut aussi se substituer à une ou même à 2 molécules d'hydrogène de l'acide sulfhydrique $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$ et former ainsi des acides thyacétiques ordinaires $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2$ et anhydre $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2$ ainsi que des thyacétates $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\M\end{matrix}\right\}S^2$. Il se substitue de même à l'hydrogène des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et forme les acides chloracétique, brom. iod acétiques $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}Cl^2$. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}Br^2$ $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}I^2$.

En suivant la ligne ordinaire nous arrivons de même à la combinaison de l'hydrogène avec l'acétyle (aldehyde) $\left.\begin{matrix}H\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right.$ ou avec d'autres radicaux composés mais positifs Ex: avec le méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right.$ pour former la acétone ou acide pyroligneux.

Acide acétique ordinaire $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$

Cet acide est connu depuis fort longtemps, on peut l'obtenir par la calcination de l'acétate de cuivre, il est de plus un produit naturel, il existe à l'état d'acétate dans la sève des plantes, il est encore un produit artificiel. on peut l'obtenir en oxydant les matières protéiques par un mélange de MnO^2 et de SO^3HO; en soumettant le sucre, les feuilles à l'action du KO,HO

©PTIIP

©BNUS

26

6

+ Mucoderma acetic.

on l'obtient encore en ingérant l'alcool sous diverses influences, influence de la mousse de platine, des matières agissant en voie de modification, enfin on l'obtient en distillant du bois, des matières ligneuses.

On a observé depuis longtemps que la mousse de platine, exposée par elle déterminée par sa seule présence l'oxydation, la transformation de l'alcool en acide acétique. M. Schützenberger attribuant ce phénomène à la seule porosité a imaginé une méthode plus pratique en remplaçant la mousse de platine par des copeaux de ~~marbre~~ hêtre; ces copeaux se trouvent ~~placés~~ placés dans un tonneau entre le faux-fond percé de trous et le faux-fond supérieur de l'alcool à 80% étendu d'eau; cet alcool distille goutte à goutte au moyen de fils attachés ~~à~~ aux trous du faux-fond supérieur et traverse lentement les copeaux, se transforme en acide acétique et vient se réunir dans la partie inférieure du tonneau; on recueille plusieurs fois l'alcool coulé sur les copeaux afin de transformer tout l'alcool en acide acétique; pour hâter le travail on conseille de verser sur les copeaux du vinaigre fort préalablement chauffé. D'autres chimistes aux quels cette action de la porosité ne paraissait pas claire, pensèrent à y voir une théorie mixte. Enfin est venu M. Pasteur qui a rejeté définitivement l'idée de porosité, ce qui le conduit à cette conclusion c'est l'expérience suivante: il a fait couler goutte à goutte de l'alcool le long d'une corde pendant un mois et le liquide n'indiquait pas traces de vinaigre, mais à peine il a plongé la corde dans un liquide contenant des microdermes que l'oxydation de

l'alcool commune. Les eaux de bière pour M. Pasteur ne sont autre chose qu'un excellent milieu pour les microdermes, excellent favorable à leur développement et par suite à l'acétification de l'alcool. Mais ce mode de préparation est lent et défavorable car une grande partie de l'alcool s'évapore.

Fabrication ordinaire. On prépare encore le vinaigre en faisant reposer du vin ou de l'alcool sur de la mère de vinaigre achetée à grands frais; on appelle ainsi le dépôt qui se forme dans les tonneaux qui ont renfermé du vinaigre. Mais ce mode de préparation est défectueux, car la mère de vinaigre n'est autre chose qu'un lit de cadavres de mycodermes d'êtres qui ont vécu et qui par suite n'ont plus aucune action sur l'alcool du vin; or cette action a lieu entre l'oxygène, l'alcool et les mycodermes et de plus elle a lieu à la surface du liquide, les mycodermes s'opposent comme une couche de matière, ils retardent de leur propre substance l'oxy. l'air et c'est dans cet état d'épuisement qu'ils déterminent le phénomène de l'acétification. Si au contraire on emploie un liquide renfermant de l'albumine et des phosphates, ces corps ne servent qu'à la nourriture des mycodermes d'une manière soutenue, et dans ce cas les mycodermes loin de nuire de leur propre substance et de gêner du vinaigre détruisent le vinaigre déjà formé et dès lors n'ont aucun avantage! C'est aussi pour ce motif qu'on ne doit pas se laisser former une couche trop épaisse de mycodermes, car dans ce cas les êtres qui se trouvent à la surface forment obstacle à ceux qui occupent la partie inférieure, ceux-ci ne trouvant alors l'acide acétique formé sous l'influence des premiers et de l'oxygène. Voici maintenant la réaction théorique de l'oxygène sur l'alcool

Cette opération a fait dans des cellules d'une temp. de 30-35°
environ des bouteilles. Chaque bouteille est remplie
jusqu'au tiers de sa capacité avec du vinaigre auquel on
ajoute 10 litres de vin, après huit jours on ajoute
encore 10 litres et a. l. s. jusqu'à ce qu'on ait ajouté
40 litres. Huit jours après la dernière addition
(multiplication dans ce laps), on soutire 40 litres
de vinaigre puis on recommence.

1) L'organe de l'air est a bati par le microderme
que a son tour le cède à Bacter.
Un accident de cette fabrication consiste dans la
production des anguillules qui, pour vivre ont besoin
d'O. et le dépolient au microderme, leur fraction est
alors entravée.

©PTUB

30

$$C^2H^3\left.\begin{matrix}C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix} = C^2H^3\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Distillation du bois. Pour la préparation de l'acide acétique concentré, on distille du bois. En Angleterre on emploie de préférence la sciure de bois, mais la distillation de la sciure demande certaines opérations préliminaires, savoir le désir de débarrasser des sels à fort état de l'on la transporte dans des appareils de chauffe qui sont de manière à prévenir la chaleur également dans toutes ses parties, ce sont des cylindres chauffés à la vapeur et dans lesquels se meut une vis sans fin qui remue sans cesse la sciure et détermine ainsi un mode chauffage uniforme pour toutes les parties, ce n'est qu'après ces préparatives qu'on commence la distillation.

En France on distille le bois en morceaux à Chaux, dans la vallée de Bièvre, aux environs de Paris; on se sert à cet usage de gros et vastes cylindres en tôle forte, capables de supporter 3 ou 4 atmosphères à la fois; ces cylindres communiquent par une ouverture latérale avec une série de réfrigérants, ce sont des cylindres à double enveloppe, entre les 2 enveloppes circule, dans un courant continuel d'eau froide; c'est ce courant qui en refroidissant les cylindres, détermine l'appel des gaz et la condensation des liquides produits de la distillation; comme les produits ces gaz sont combustibles, après avoir traversé les réfrigérants ils sont conduits sous le cylindre chauffant ce qui détermine une forte économie de combustible; quant aux liquides ils s'écoulent à travers les cylindres réfrigérants qui sont inclinés, dans une vaste citerne.

Cette distillation donne des produits gazeux (CO, CO^2 hydrocarbures) des produits liquides (eau, acide acétique, esprit de bois, acétone, pyrotate de méthyle, goudron) enfin un produit solide le charbon.

Ce charbon est beaucoup plus léger que le charbon obtenu par le procédé des forêts, de plus il paie à peu près les frais de fabrication de l'acide acétique. Le charbon reste dans la sphéroïde chauffeur; quant aux liquides ils se rassemblent par suite de densité dans la citerne, la citerne communique ordinairement par un tuyau avec une 2e citerne qui reçoit avant tout le goudron. Ensuite que les parties liquides sont conduites de la 1re dans les appareils à saturation dans lesquels l'acide acétique est saturé par de la chaux, l'acétate de chaux ainsi obtenu était autrefois soumis à une calcination, mais cette opération entraînait de grandes difficultés ou la facilité avec laquelle l'acide de l'acétate est décomposé par la moindre élévation de température. On préfère aujourd'hui le transformer en acétate de soude en le traitant par du sulfate de soude, on filtre pour séparer le sulfate de chaux insol. et on évapore; après quoi l'acétate est grillé pendant 24 heures avec de grandes précautions dans le but de détruire complètement les matières goudronneuses qui s'opposent à son cristallisation. L'acétate est repris par l'eau, on fait bouillir, on filtre et on fait évaporer la liqueur et on cristallise. Les cristaux sont ensuite décomposés par SO^3,HO.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Na \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} SO^3 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} SO^3 \\ Na \end{matrix}\right\}O^2$$

Cette double décomposition donne de l'acide acétique anhydre et du sulfate de soude. On emploie 2 méthodes principales pour extraire l'acétate par SO^3,HO, ~~mais~~ ~~L'on~~ dans la 1re on traite le sel par l'acide sulfurique dans des cuves ou dans des vases de grès, mais comme dit Pelouze, le sulfate de soude étant insoluble dans l'acide acétique il se précipite sous forme de cristaux durs et l'acide acétique surnage,

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\NH^4\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 \text{ insol.}$$

a) Cette préparation obtenue en chauffant les
pour changer l'eau de vinaigre
en vinaigre et dans les
pour changer l'eau de Pluie.
La distillation ne peut pas avoir lieu à une temp.
300° car le salpêtre dans le cornue
serait décomposé.

mais il contient presque toujours des traces de sulfate, pour l'en débarrasser, on emploie la 2e méthode qui consiste à faire bouillir le mélange d'acétate et d'acide sulfurique dans des alambics en grès ou en dépouillé ou en cuivre argenté; l'acide acétique se vaporise à 120° et se condense tout pur dans le réfrigérant. Depuis une dizaine d'années on a introduit de nombreuses modifications dans la préparation de cet acide: on extrait directement l'acide acétique par la chaux; il se forme de l'acétate de chaux et des composés insolubles de goudron et de chaux; le liquide décanté qui par suite peut de goudron est rangé dans des chaudières en fonte, on y verse ensuite du HCl jusqu'à ce que la réaction devienne franchement acide, ce HCl a pour but de précipiter les traces de composés goudronneux qui pourraient encore exister dans la liqueur. L'acétate de chaux est alors presque incolore, on le distille ensuite avec du HCl et pour le purifier du HCl qu'il peut contenir on distille avec 2 fois son du CO^2CaO ou mieux avec du bichromate de potasse qui a pour effet d'arrêter la distillation des matières goudronneuses.

On fabrique ensuite l'acide monohydraté, cristallisable ce qui est vrai au dessous de 17°: l'on distille 3 parties d'acétate de soude sec fondu avec 9 parties de SO^3,HO marquant 66° Beaumé.

On chauffe au B.M. à 200° sans aller au à 300°

a { 2°) en distillant du biacétate de potasse (obtenu en saturant l'acétate neutre par l'acide acétique), cette distillation doit être conduite prudemment.
3°) en distillant du vinaigre, ce dernier contient un équivalent d'eau qu'il perd vers 140° et entre 200 et 240° l'acide acétique se dégage. Vers la fin de l'opération on retire dans le col de la cornue et dans le récipient des flocons lamineux d'acétate de protoxyde de cuivre ou cuivre $C^2H^3O^2Cu$ et il reste

c'

dans la connue du acide métallique; ces 2 corps sont les produits de la réduction du bioxyde de cuivre lui dans l'origine à savoir à oxydes sous plus ou moins grande partie d'acide acétique en formant de l'eau et de l'acétone voilà pourquoi la distillation du verdet donne toujours un peu d'acide et beaucoup inférieure au poids théorique. Voilà aussi pourquoi l'acide acétique provenant de la distillation du verdet contient toujours de l'acétone dont on reconnaît la présence en saturant l'acide à froid par du KO, CO_2 il y a de l'acétone on le reconnaît à son odeur caractéristique et aussi generale.

Remarque L'acétone provenant de la distillation ~~du pris et les magnesie~~ avec SO^3 jusqu'à des traces de SO^3 à moins qu'on n'ait agi sur une quantité de SO^3, NO bien déterminée ce qui est assez rare. On reconnaît SO^2 dans $C^4H^6O^2$ par le changement de couleur du jaune au rouge au lieu qu'il faut employer au chromate ou au bichromate de potasse. ~~Il peut aussi se trouver que l'acide acétique contienne de traces de SO^3 HO, on en reconnaît la présence au moyen du $BaCl$.~~

Ses propriétés. Ce corps est solide au dessous de 17° et cristallise tantôt en tables, tantôt en lames hexagonales, au dessus de 17° il est liquide, incolore, d'une odeur caractéristique, suffocante même quand l'acide est concentré) d'une densité = 1,063, il rougit fortement le papier de tournesol et est soluble dans l'eau; cette solubilité dans l'eau présente une particularité remarquable, la densité augmente à mesure que la proportion d'eau augmente, cette densité est maximum à dont il contient 30 p. d'eau pour 100 d'acide monohydraté.

Au moyen d. l'ABSL du vinaigre on obtient le **vinaigre radical**, sur l'acide acétique mêlé d'acétone (esprit pyroacétique) $C^4H^3O^2$ / C^2H^3 }.

— la facilité de vinaigre provenant de la saturation d'acide obtenu par la distillation de bois continue

Qd on fait le vinaigre avec l'AS ou SO³ comme le vinaigre commerce naturellement les chlorures et les nitrates, qui jugent avec l'action des vaches ordin. insuffisantes pour décolorer le produit, il faut un moyen de le charbonner très simple. Le plus, dans un vieillissement de vinaigre avec dominanom. de fûts de pomme de terre on fait bouillir le mélange pendant 20-30 minutes. Le vinaigre est pur, le mélange après refroidissement est filtré par filtre comme avant l'ébullition, et il ne faut avec aucun minéral. La coloration par filtre n'a plus lieu. Car on a vu que quelques millièmes d'AS ou de SO³ suffisent pour changer à l'ébullition la fécule en dextrine, substance que l'acide ne fait pas.

©PTUB

Densité de $C^4H^6O^4$

Acide acétique cristall.	D.
100	1.063
90	1.070
80	1.075
76	1.073 maximum densité
70	1.070
60	1.067
50	1.060
40	1.053
30	1.040
20	1.027
10	1.015
1	1.001.

mais à partir de ce point, si la proportion d'eau augmente, la densité diminue et quand le mélange est de 112,2 d'eau & pour 100 d'acide elle est seulement égale à 1,063. Ceci démontre que la méthode des aréomètres ne peut pas servir à reconnaître le degré de concentration d'un acide acétique. Cet acide est aussi soluble dans l'alcool, cette solution présente une autre particularité, c'est que l'alcool peut ~~[illegible]~~ paralyser complètement les propriétés de l'acide acétique quand le mélange est fait ~~dans~~ certaines proportions, ~~en~~ sorte que cet acide n'exerce ~~[illegible]~~ plus aucune action sur le bleu de tournesol et sur les carbonates. Par l'eau l'acide monohydraté ne décompose pas non plus les carbonates alors que, lorsque cette action ait lieu, la présence de l'eau est nécessaire.

Cet acide bout à 120°; sa densité de vapeur est 2,12 cette densité correspond à 4 volumes; sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme très pâle.

Quand on fait passer sa vapeur dans un tube en porcelaine chauffé au rouge elle est détruite d'une manière complète, car il se forme du CO_2, des hydrocarbures, de l'eau, de l'oxyde de carbone, de la naphtaline $C^{20}H^8$ et il reste du charbon imprégné de résidu; cette destruction est évidemment peu normale, car l'acide acétique $2(C^4H^4O^4)$ devrait donner théoriquement $C^8H^8O^2$ acétone $+ 2HO + 2CO^2$, ce qui a lieu quand le tube contient de la mousse de platine; ~~dans~~ on a alors $C^4H^4O^4 = CO^2 + H^2C^2$.

Propriétés chimiques.

Soumis à l'action du Cl, l'acide acétique donne de l'acide chloracétique et hydrogène bichloré tégré $C^4H^4O^4 + Cl^4 = 3HCl + C^4HCl^3O^4$. Soumis à l'action de certains métaux alcalins, le fer, le zinc, il dégage de l'hydrogène et il y a formation d'acétates $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Fe = H + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^2$.

Autres réduisent les acides, le plomb forment des acétates mais sans dégagement d'hydrogène, dans ce cas nous l'influence de l'air avide de l'O et le Pb augmentant la propriété d'absorber l'oxygène de l'air et de former des acides bases qui se combinent alors avec l'acide arsénique. L'acide arsénique concentré et l'acide formique se détruisent dans l'acide arsénique en produisant une réaction de température et formant de l'acide sulfurique. Un mélange d'acide sulfurique étendu et d'acide arsénique soumis à l'action de la chaleur d'ébullition une décomposition mutuelle, il y a dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique et production d'acide formique. L'action de SO^3 prédomine, l'acide formique est lui même détruit. Le soufre, les chlorures de phosphore transforment l'acide arsénique en acide thyarsénique et en chlorure d'arsényle. Les bases se combinent à cet acide pour former des arsénates.

Caractères qui permettent de reconnaître cet acide

1° Quand cet acide est libre, il possède une odeur caractéristique, mais quand il est hydraté ou combiné avec une base, on le reconnaît en traitant l'acétate par SO^3HO, cet acide chasse l'acide arsénique reconnaissable à son odeur. 2. Soumis à l'action prolongée d'un bain de SO^3HO avec le alcool l'acide arsénique libre ou combiné produit une influence de la chaleur de l'éther arsénique dont l'odeur n'est pas moins caractéristique. 3° Chauffé avec du As^2O^3, l'acide arsénique libre ou combiné dégage du Cacodyle gaz d'une odeur alliacée, délétère et tout à fait caractéristique. 4. On le reconnaît encore au caractère suivant: Chauffé à l'action par une base, qu'on l'amène à l'état de sel de K° ou de Na°

$$C^4H^3O^2\left\}\begin{matrix}H\\Cu\end{matrix}\right\}O^2 + Cu + O^4 \overset{\text{Cui}}{=} C^4H^3O^2\left\}\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}O^2 + HO.$$

$$C^4H^3O^2\left\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + O^6 = C^2H^2O^2\left\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 2HO + 2CO^2$$

©BNUS

42

pour avoir l'acétate de potasse par sf. voy. l'article de la chaux à 152.

qu'on verse ensuite 2 dissolution dans celle d'un sel ferrique, celle dernière prend aussitôt une couleur rouge foncée bien différente de la teinte jaune pâle des sels de sesquioxyde de fer. 5. Enfin les acétates solubles précipitent les sels solubles d'argent, de mercure et donnent des précipités blancs d'acétates d'argent ou de mercure, et se donnent soumis à une calcination ménagée se décomposent et donne du Hg métallique.

Acide acétique anhydre. Les acides ne s'obtiennent pas par concentration c'est à dire en enlevant à l'acide moins hydraté ou molécule d'eau de constitution. On l'obtient en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur un acétate parfaitement desséché ne renfermant plus d'eau de cristallisation. A cet effet on introduit dans une cornue munie d'un réfrigérant de l'acétate neutre de potasse desséché. Le chlorure d'acétyle est introduit goutte à goutte par un tube effilé afin de produire une réaction lente. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$, il se forme de l'acide acétique et ~~de l'hydrochlorate de potasse~~. Il est nécessaire d'opérer cet acide par une distillation afin de lui enlever l'humidité qu'il a pu attirer pendant l'opération. Les 1ères quantités qui passent vers 120° contiennent les parties les plus faibles puisque l'acide anhydre ne bout qu'à 137°, on profite donc de cette position faite pour ne recueillir l'acide anhydre que quand la température ne sera que de 137°. Gerhardt qui a découvert l'acide anhydre a indiqué pour le préparer un moyen qui consiste à traiter l'acétate de soude ou de potasse par du chlorure de benzoïle. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ il se forme de l'acétate de benzoïle qui par élévation de température se dédouble en acide acétique et en acide benzoïque qui reste. En effet si nous prenons 2 molécules d'acétate de benzoïle on a. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$

ac. benzoïque anhydre — acide acétique anhydre

Propriétés.

Cet acide est liquide, incolore, assez fluide, son odeur rappelle celle de l'acétone, mais cette particularité ne se présente que quand l'acétate est trop chauffé lors de la dessiccation. Il bout à 137°,5, il n'a pas d'action sur les couleurs végétales à moins d'être déjà absorbé un peu d'humidité par l'air, ou pour être contact avec l'eau il régénère l'acide monochloracétique. Il est miscible dans l'eau et tombe au fond de l'eau, pour cette miscibilité il régénère au bout d'un certain temps. Chauffé en présence de l'alcool il forme de l'éther acétique

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

En présence de $PAzH^3$ il forme de l'acétamide et de l'acétate d'ammoniaque

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\}\begin{matrix}H\\H\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Les anciens chimistes sont persuadés que l'acide ordinaire était une combinaison d'eau et d'acide anhydre et employèrent tous les moyens possibles pour les en lever cette eau hypothétique, mais ni ni matériaux acide de l'eau ni acide ni pompe ne purent y parvenir, et cela était bien naturel, car l'acide ordinaire ne contient pas d'eau mais il est une combinaison de 2 eq. d'acétyle avec 2 eq. d'O. Sa formule vraie est en effet $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ et c'est en partant de cette formule que Gerhardt a pu trouver le moyen de former de l'acide anhydre. Considérant l'acide anhydre comme un véritable acétate d'acétyle, il traite un acétate alcalin celui de potasse par du chlorure d'acétyle, il y a donc ici une réaction très simple, une double décomposition. La réaction étant très vive et comme la masse se chauffe, une partie du chlorure d'acétyle se volatilise avant d'avoir réagi sur le sel de potasse et vient se condenser dans le réfrigérant; on obtient donc de distillat l'acide anhydre assez pur de chlorure et de son humidité. Il faut verser quelques fois dans la cornue le liquide qui vient se condenser

©BNUP

soluble dans l'alcool

©BIUP

46

dans le récipient afin que la décomposition soit complète. Alors seulement on cristallise. Pour ne plus revenir aux acides anhydres nous allons exposer tous les moyens généraux de préparer ces acides.

Au lieu d'employer du chlorure d'acétyle préparé d'avance on peut le préparer avant terminé en présence d'un excès d'acide. On prend à cet effet 6 éq. d'acétate de potasse et un équivalent d'oxychlorure de phosphore ou chlorure de phosphoryle.

$$\left.\begin{matrix} 3\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ K^3 \end{matrix}\right\}O^6 \\ \left.\begin{matrix} PhO^2 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} PhO^2 \\ K^3 \end{matrix}\right\}O^6 + 3\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\}K^2 \quad \Big| \quad 3\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 3K \\ 3Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} 3C^4H^3O^2 \\ 3K \end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix} 3C^4H^3O^2 \\ 3Cl \end{matrix}\right\}O^6.$$

La 1re moitié de l'acétate est à l'état de chlorure d'acétyle qui alors en présence de la 2e moitié du sel donne de l'acide anhydre et du KCl.

Gerhardt a imaginé une autre méthode, c'est de faire réagir du chlorure de benzoïle sur de l'acétate de K.

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Il se forme dans le cas du KCl et un acide anhydre mixte ou encore un anhydride de benzoïle mixte composé est très instable et comme l'acide benzoïque anhydre est beaucoup moins volatil que l'acide acétique anhydre, si on chauffe à la fin de la détermination leur séparation et par suite la distillation de l'acide acétique anhydre, l'acide benzoïque restant dans la cornue.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\}O^2.$$

Propriétés. Gerhardt a trouvé que son dernier composé cette de l'acide benzoïque, mais cette particularité n'a lieu que quand on chauffe trop l'acétate, une partie du sel est décomposée en donnant de l'acétone. Distillant l'acétate de l'acide anhydre pénétrante, les gouttes d'apparence qui s'forme dans leur du premier au bout de peu de temps, elles avaient une odeur présente de l'alcool et l'odeur de l'éther acétique et de l'acide monohydraté, mais le dernier en présence d'un excès d'alcool ou d'éther donne de l'éther et de l'éther acétique.

Acétates. L'acide acétique étant monohydraté, sera par suite monobasique et les acétates neutres auront pour formule générale $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\M\end{matrix}\right\}O^2$. Les acétates neutres sont tous solubles dans l'eau, quelques-uns dont le nombre est très restreint sont peu solubles, ils sont décomposés par la chaleur rouge pour de cuivre et d'argent donnant de l'acide acétique cristallisé, de l'acétone ou bien un résidu métallique. En général soumis à l'action de la chaleur, les acétates se comportent suivant la place qu'occupent leurs bases dans la ligne métallique. Ainsi les acétates alcalins ne se décomposent pas à une température assez élevée et d'une manière incomplète, car ils donnent des produits empyreumatiques, de l'acétone et un résidu de carbonates alcalins. Les acétates terreux fournissent des carbonates et de l'acétone

Ex. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Ba\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Ba\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3\\C^4H^3\end{matrix}\right\}O^2$ étant voyons donc que 2 molécules d'acétate de baryte, dans l'une desquelles l'acide acétique est représenté par la formule de constitution C^2H^3,C^2O^2 nous donne d'une part du carbonate de baryte, de l'acétone et méthylène ou acétone.

Les acétates des métaux proprement dits donnent lieu à une décomposition plus simple, ainsi l'acétate de cuivre donne du cuivre, de l'acétone et de l'acide acétique. Si la décomposition ne peut être complète, c'est que le cuivre occupe presque le bas métal négatif de la ligne métallique, de plus elle est soumise à une température très basse.

1°. En traitant un acétate par l'acide sulfurique et y ajoutant de l'alcool puis chauffant dans un tube il se forme de l'éther acétique qui possède une odeur caractéristique. 2°. En chauffant à sec dans un tube.

Leurs caractères distinctifs

©BIUP

49

©BNUS

50

un mélange d'un acétate et d'un acétate, il se dégage de l'acide acétique, dont l'odeur désagréable et dangereuse est également facile à connaître. Note.

Les acides stables déplacent l'acide acétique et s'emparent de la base.

Ex. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2\Big)^2$

Acétate de potasse $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2$

Ce sel encore appelé terre foliée de tartre existe dans la vinasse des vignerons. ~~X produit par la calcination du tartrate de potasse~~. On se servait autrefois en pharmacie du vin blanc pour la préparation de l'acétate de potasse, mais on a avec raison abandonné cette méthode. On l'obtient aujourd'hui en décomposant le KO, CO^2 par de l'acide acétique. Dans cette opération il n'est pas indifférent de verser l'acide dans la solution de $KOCO^2$ ou réciproquement; car suivant qu'on opère on obtient un produit acide ou neutre. Le vinaigre contient une substance acide qui nous l'on appelle du acétate en excès ou forte. En versant l'acide acétique dans la potasse, le vinaigre ~~[illegible]~~ ne présente d'un excès de base et par suite la matière colorante des vins, les fonce, tandis que, en faisant l'inverse, le fait ci-dessus n'a pas lieu. Aussi obtient-on alors un produit blanc par l'évaporation de la liqueur. Le nom de terre foliée de tartre tient de ce que, lors de l'évaporation de la solution saline, il se forme des cristaux minces cristallines semblables à des feuillets et que l'on rencontre vers les bords avec une auréole argentée. Ce sel aussi obtenu se présente sous forme de paillettes nacrées, par la voie ordinaire de cristallisation on obtient de petites aiguilles ou des lames aplaties.

Caractères. Ce sel est soluble dans l'alcool et dans l'eau, la dissolution de ce sel dans l'alcool

est décomposé par un courant de CO^2, il se forme du KO,CO^2 insoluble dans l'alcool et du $C^4H^6O^4$ libre. Cette décomposition se fait parce que KO,CO^2 soumis à l'action de la chaleur en présence d'un excès d'acétate de potasse en excès.

Action de la potasse en excès.

par suite de la rupture de l'équilibre moléculaire se transforme en KO,CO^2 et en C^2H^4.

Représentons l'acide acétique par ses éléments constitutifs nous aurons

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

En traitant un acétate de potasse par AsO^3 et en distillant le mélange, on obtient l'éther Bunsen de l'oxyde de cacodyle et l'éther ferbarsh le cacodyle liquide qui se modifie sous l'influence d'un oxydant pour former et la réaction d'une ammoniaque rationnelle, elle fait ressortir l'acide arsénieux comme une combinaison d'un radical arsenicé avec l'oxygène et le représente par la formule $AsO^2\}O$. Et cependant on a pu reconnaître de une l'analogie de l'hydrogène arsénié qui n'est différent que l'oxygène de l'acide arsénieux est remplacé par de l'hydrogène. L'hydrogène $AsH^2\}H$ signe AsH^3 est à ranger l'analogue de l'ammoniaque, hydrure du radical ammonique. Rapprochement avec le principe de Jaquemin suit.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\K\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}C^2H^3\\K\end{matrix}\right\}O^2 \quad AsO^2\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 \text{ carbonate de potasse} \quad C^2O^4\}O^2 \text{ acide carbonique} \quad As,2C^2H^3O \text{ oxyde de cacodyle}$$

<u>Biacétate de potasse</u>. Cette sa pour formule $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2$ $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ il cristallise difficilement, il fond à 148° se décompose à 200° et donne de l'acide acétique cristallisé, on l'obtient en traitant l'acétate neutre de KO par de l'acide acétique, il cristallise en aiguilles fines. Et est alors pas l'analogue du bitartrate de potasse

et mieux dans le cas

$C^2H^4 = C^2H^3 \}$ hydrure de méthyle gaz. les mêmes hydr. prot. carb.

*

* ~~[illegible]~~ inutile à citer.

©BIUP

54

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

ne que l'acide arsénique est monobasique, il n'est donc pas un bisel, mais simplement un composé résultant de l'action de l'acide arsénique sur l'acétate neutre.

Entre ces deux preuves on traitant le bisacétate par une autre base alcaline, on dans ce cas il n'y a pas formation d'un sel double, il se forme simplement un mélange de 2 sels neutres. Aussi pour reconnaître si on a affaire à un sel mono ou diatomique, il suffit de le traiter par un alcali ou par une base. Le sel serait diatomique s'il y avait formation d'un sel résultant de 2 bases c'est ce qui a lieu en traitant le carbonate de Na O, il se forme alors un bicarbonate double de potasse et de soude.

<u>Acétate de Soude.</u> Ce sel est connu sous le nom de <u>terre foliée minérale.</u> On l'obtient cristallisé par saturation de l'acide pyroligneux; il cristallise en prismes obliques à bases rhomboïdales contenant 6 eq. d'eau.

<u>L'Acétate d'ammoniaque</u> ou Esprits Mindereri peut être obtenu à l'état solide, on le prépare en saturant le $CO^2 AzH^3$ par de $C^4H^3O^3$ / H / O^2.

<u>L'Acétate de baryte</u> est soluble dans l'eau, ses cristaux sont des prismes aplatis et contiennent un HO, si la cristallisation a eu lieu dans un milieu froid et 3 HO si elle a lieu à 100°. C'est un sel efflorescent, destiné à une grande importance industrielle, puisque sous un même poids il contient le plus d'acide acétique que l'acétate de plomb. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, sans dégagement de $C^4H^4O^4$, mais si l'on y ajoute de l'eau, il se forme un ppté abondant de BaO, SO^3 et un dégagement assez considérable d'acide acétique. Dans M. Fresenius on le forme dans SO^3 concentré du bisulfate de baryte soluble dans l'acide sulfurique.

passer les premiers chapitres

L'Acétate de Chaux est soluble dans l'eau; il s'obtient en saturant de la craie par du $C^4O^4H^4$, ce sel peut cristalliser et se décompose en carbonate et en acétone sous l'influence de la chaleur.

L'Acétate d'alumine est le mordant rouge des indienneurs, il se prépare en traitant du sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb, il est incristallisable et soluble dans l'eau, il se présente sous la forme d'un liquide visqueux qui par la chaleur perd tout son $C^4H^4O^4$ et laisse un résidu d'hydrate d'alumine $Al^2O^3 3HO$. cet hydrate donne par évaporation une espèce de vernis gommeux qui reste au fond du vase.

L'Acétate de protoxyde de fer est soluble dans l'eau, et cristallisable. On obtient un mélange d'acétates ferreux et ferrique en traitant de la limaille de fer par du $C^4H^4O^4$ étendu. Ce mélange est désigné sous le nom de Pyrolignite de fer ou Bouillon noir. Il précipite en noir par l'acide HS.

L'acétate ferrique se prépare en traitant par du sulfate ferrique l'acétate de plomb.

L'acétate de zinc s'obtient en traitant du zinc par $C^4H^4O^4$ et évaporant la liqueur, il sert à la préparation du $ZnCy$. il cristallise

L'acide acétique en se combinant avec CuO forme des sels distincts.

1. L'acétate neutre de cuivre $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^3\\Cu\end{matrix}\right\}O^2$ nommé dans les arts Vert de gris, cristaux de Vénus se prépare en dissolvant du vert de gris ou acétate basique dans de l'acide acétique. Ce sel est soluble dans l'eau, il cristallise en prismes rhomboïdaux avec un HO, il est efflorescent et très soluble dans l'alcool. Chauffé jusqu'à 140° il perd son HO, à une température plus élevée il donne

Pentacétate ferrique ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré, mais par le sulfure de potassium.

©BNUP

C^{6}

paillettes blanches.

+ L'alcool du maïs de raisin s'oxyde à l'air
passe à l'état d'acide acétique. ~~Lorsqu'il~~
Sous l'influence de ce dernier le cuivre attaqué
s'oxyde passe à l'état d'oxyde qui se combinera
avec l'acide formé

$C^4H^5 \left\{ O^2 \right.$
$H \left\{ O + O \right.$

Ce vert se prépare avec 4 p. d'acide arsénieux,
50 p. d'eau et 5 p. d'acétate de cuivre
ou encore 1 équiv. d'acétate de cuivre et 3 équiv.
d'arsenite de cuivre $As O^3 Cu O$

$C^4H^3O^3 . 2CuO$

$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O^2 \quad \left.\begin{matrix} Cu \\ O \end{matrix}\right\}$

du Cuivre, de l'acétone et du $C^4H^4O^4$ cristallisé à 360° trente du cuivre pur et pyrophorique.

2. L'acétate bicuivrique ou Vert de gris s'obtient à Montpellier en mettant de marc de raisin sur des lames de cuivre. A Grenoble on expose à l'air de la limaille de cuivre en suspension dans du $C^4H^4O^4$. En Suède on le prépare en plaçant entre des lames de cuivre des morceaux de papier imbibés de $C^4O^4H^4$. On l'emploie dans la peinture à l'huile et dans la teinture des laines en vert. Le Vert de gris est une combinaison d'hydrate de cuivre et d'acétate de cuivre neutre. En présence et sous l'influence du milieu où il se trouve, le cuivre formerait un hydrate de CuO qui se combinerait alors avec l'acétate neutre de cuivre déjà formé et formerait de l'acétate tribasique. $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O^2$ Quand on traite ce sel $\left\{\begin{matrix} Cu \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ par du $C^4H^4O^4$, 1 eq. d'acide acétique vient remplacer l'hydrate et il se forme 2 HO + 2 eq. d'acétate neutre.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Les acétates sesqui et tribasiques sont sans importance.

Le vert de schweinfurth se prépare en faisant réagir de l'acide arsénieux sur de l'acétate de cuivre, la formule de composition est $CuO, C^4H^3O^3, 3(CuO, As^2O^3)$.

Acétates de Plomb.

L'acide acétique se combine avec l'oxyde de Plomb en 4 proportions.

1. Acétate neutre $PbO, C^4H^3O^3$. 2) Acétate sesquibasique $3PbO, 2C^4H^3O^3$.
3. Acétate tribasique $3PbO, C^4H^3O^3$. 4) Acétate sexbasique $6PbO, C^4H^3O^3$

L'acétate neutre ou sucre de Saturne se prépare en faisant réagir de la litharge sur de l'acide acétique, ou en exposant à l'air du plomb arrosé de $C^4H^4O^4$. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux; il s'effleurit à l'air et peut devenir anhydre. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est très employé comme

©BIUP

ment. Mais en présence d'AgH^3, il donne lieu à un sel double de PbO et d'AgH^3. Si l'on ajoute ensuite du AgH^3 en excès, il se forme de l'acétate de plomb sesquibasique et de l'acétate d'ammoniaque.

<u>L'acétate tribasique</u> peut être obtenu cristallisé, dans l'extrait de saturne des pharmaciens. $C^4H^3O^3, 3PbO$, sa formule typique est $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^3\\Pb\\Pb^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^6$, sa solution est alcaline, elle est très-usitée dans les laboratoires pour précipiter les dissolutions gommeuses, extractives et albumineuses mais surtout pour reconnaître la présence de la gomme. On s'en sert aussi et surtout pour la fabrication de la céruse. On l'obtient en faisant bouillir une solution d'acétate neutre avec de la litharge préalablement chauffée au rouge dans des plats de fer. ~~Ce qu'on appelle acétate~~

Ce qu'on appelle acétates

~~n'est autre chose que de l'acide acétique monohydraté~~ $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ dans lequel le corps H est remplacé par un autre métal. M quelconque pour former des corps dont la formule générale est $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\M\end{matrix}\right\}O^2$. Mais cet hydrogène peut aussi faire place à des radicaux composés de cette même acétyle, pour former des corps ~~dont la formule générale est~~ $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\M\end{matrix}\right\}O^2$ ~~Mais cet hydrogène peut aussi faire place à des radicaux~~ on les nomme le nom d'acide acétique anhydre $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$, le benzoïque, le butyrique et autres pour former des acides doubles acétobenzoïque, acétobutyrique $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ ou $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^8H^7O^2\end{matrix}\right\}O^2$

Nous allons maintenant parler des composés dans lesquels 1 eq. d'H ou 3 eq. d'H sont remplacés par 1 ou 3 de chlore pour former les acides monochloracétique $\left.\begin{matrix}C^4H^2ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ ou trichloracétique $\left.\begin{matrix}C^4Cl^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Le premier étant peu intéressant nous allons passer de suite au second.

<u>Acide trichloracétique</u>. On obtient, selon Dumas, l'acide trichloracétique en versant quelques grammes

©BNUS

61

3 p. Acétate menthe
1 p. Cétrary
9 p. Eau

62

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3O^2 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \left.\begin{matrix} Cl^3 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} = {}^{+}\left.\begin{matrix} C^6Cl^3O^2 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \left.\begin{matrix} H^3 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} \end{matrix}$$

+ ces corps sont sous forme d'acide acétique et d'acide trichloracétique

l'acide acétique dans des flacons pleins de chlore et exposés au soleil, on voit
alors de l'oxyde de carbone se produire en abondance, et le chlorure de carbone
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cl^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\\Cl^3\end{matrix}\right\}$ Seulement la réaction n'est pas aussi simple que
l'indique la formule, car la forme du chlorure
de carbone le fait rester en ligne, qui remplace presque la totalité des acides purs
$C^2O^2Cl^3$
et enfin un liquide clair d'une odeur légèrement éthérée et qui n'est pas
encore bien connu. Pour purifier cet acide chloracétique, on le distille dans une capsule
dans le vide. ~~Le liquide prend forme sous l'influence de la radiation solaire;~~
~~le liquide clair se solidifie~~ l'acide chloracétique se dépose le plus en
prismes vitreux; on décante les eaux mères et on évapore de nouveau, on
obtient enfin l'acide trichloracétique.

Cet acide forme des sels entièrement comparables aux acétates, leurs réactions
sont symétriques avec les réactions correspondantes des acétates. Ainsi l'acide pur
les acétates en présence du KO,HO en excès donnent du ~~chlorure~~ carbonate de potasse
et du C^2H^4, les trichloracétates donnent sous l'influence de la chaleur
et en présence du même réactif le chloroforme ou trichlorométhyle et du KO,CO^2. $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2Cl^3\\K\end{matrix}\right\}O^2 + KHO^2 = \left\{\begin{matrix}C^2O^2\\K\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\C^2Cl^3\end{matrix}\right\}$ ~~trichlorométhyle~~

Acide thyacétique ou Sulfure d'acétyle. Après les combinaisons de l'acétyle avec l'oxygène, nous arrivons aux combinaisons
de ce radical avec le soufre. Cette combinaison $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2$ qui n'est autre
chose que du sulfhydrate d'acétyle est peu connue; elle peut d'ailleurs
donner lieu à autant de combinaisons secondaires que l'oxyd d'acétyle hydraté
ou acide acétique ordinaire, car le H de l'acide thyacétique peut aussi être

remplacé par des métaux ou des radicaux composés et ainsi par l'acétyle.

On prépare le composé en faisant réagir le trisulfure de phosphore sur l'acide acétique. M. Jacquemin a démontré un mode plus rationnel qui peut servir à préparer tous les thiacides en général, une méthode de double décomposition qui consiste à traiter le sulfhydrate de potasse $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2$ par le chlorure d'acétyle.

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}Cl\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2 \text{ ou plutôt } \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2.$$

Ce corps est liquide, incolore, a une odeur qui tient à la fois de l'hydrogène sulfuré et de l'acide acétique et qui cependant est sui generis, il bout à 95°. Les thiacétates sont en général solubles, cependant le thiacétate de plomb est peu soluble et se présente sous la forme de paillettes nacrées. Comme l'acide thiacétique peut contenir du chlorure d'acétyle qui existait préalablement pendant la réaction, on peut s'en débarrasser en le traitant par de l'acétate de plomb, il se transforme en acide thiacétique ou thiacétate de plomb et le chlorure d'acétyle en acétate de chlorure de plomb; il suffit alors d'ajouter de l'alcool qui dissout le thiacétate et précipite le chlorure de plomb. Le thiacétate cristallisé par évaporation et peut servir à la préparation des thiacétates.

Quand au lieu de faire réagir le chlorure d'acétyle sur du $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2$, on le met en présence du monosulfure de potassium, on obtient l'acide thiodiacétique en hydre $2\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Cl^2$

ce corps a une odeur sulfurée particulière, il bout à 121°, comme l'acide acétique anhydre il est insoluble dans l'eau et se comporte comme ce dernier en présence de l'alcool, de l'ammoniaque

©BTUP

65

$$+\left.\begin{matrix} 2.\ C^4H^3O^2\} \\ 2.\ Cl\} \\ H\} \\ H\}O^2 \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C^4H^3O^2\} \\ C^4H^3O^2\} \end{matrix} O^2 \quad \begin{matrix} H\} \\ H\} \end{matrix} Cl^2.$$

1.) $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2$

2. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2$

Combinaison de l'acétyle avec le chlore.

Chlorure d'acétyle. Ce corps est rare pas seulement à H. Gerhardt, mais aussi par Liebig, on prépare en général les chlorures de radicaux composés en traitant l'acide monohydraté par le perchlorure de phosphore. Ainsi pour le chlorure d'acétyle on a eu

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\}Cl^2 = \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}Cl^2$, il se forme un chlorure de phosphoryle et du chlorhydrate d'acétyle, mais ce corps ne peut pas exister. Il se détruit immédiatement en donnant du chlorure d'acétyle et de HCl; l'acide chlorhydrique se volatilise pendant la réaction, le chlorure d'acétyle bout à 55° et le chlorure de phosphoryle à 110°, il est donc facile de séparer ces 2 corps par la distillation.

On constate la pureté de ce corps en le décomposant par l'eau, il se forme du HCl et de l'acide acétique anhydre; si le chlorure d'acétyle devait contenir du chlorure de phosphoryle, ce corps se décomposerait sous l'action de l'eau en PhO^5 anhydre et en HCl. et pour reconnaître la présence de PhO^5 il suffirait de traiter la solution par du AzH^3 il se formerait du phosphate d'ammoniaque qui en présence de MgO, SO^3 donnerait un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

$\left.\begin{matrix}PhO^2\\Cl^3\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}PhO^2\\3H\end{matrix}\right\}O^6 = H^3Cl^3$

$\left.\begin{matrix}2H\\2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O^6$

2°. On traite l'acide par le protochlorure de phosphore et l'acide acétique.

$\left.\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\3H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O^2\\O^2\\O^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + 3(C^4H^3O^2,Cl)$ il se formera de l'acide phosphoreux tribydraté et du chlorure d'acétyle.

3° Méthode de Gerhardt. Elle consiste à traiter le sel de potasse par le chlorure de phosphoryle. Ex. $\left.\begin{matrix}PhO^2\\Cl^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\3K\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PhO^2\\K^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\3Cl\end{matrix}\right\}$ il se forme

tore du phosphate neutre de potasse et du Chlorure d'acétyle.

Le chlorure d'acétyle est un liquide fumant à l'air, formé de deux parties, l'ensemble de celle de HCl et de celle du $C^4O^4H^6$, mais elle est oxigénée, piquante et excitant le larmoiement; son point d'ébullition est 55°, il est plus lourd que l'eau, il est insoluble dans le liquide et tombe au fond sous forme de gouttes oleagineuses qui disparaissent au bout de peu de temps, par suite d'une décomposition rapide: il y a formation de $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2=\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}+\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ acide acétique.

D = 1,129

Le chlorure de chlorure en HCl et en chlorure acétique $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^4H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3\end{matrix}\right\}O^2+\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$.

L'ammoniaque le décompose en acétamide et en HCl qui en présence d'un excès d'AzH³ donne du HCl, AzH³. $Az\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right.=\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}+\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

Aldéhyde $C^4H^4O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$.

Nous avons en montrant à la combinaison de l'acétyle avec l'hydrogène, à l'aldéhyde. Il y a un certain nombre de corps qui ressemblent à l'aldéhyde tant par leur constitution que par leurs propriétés, ce qui pourraient tous être appelés du nom générique d'aldéhyde, nous allons faire une étude complète de ces corps. On appelle aldéhydes des composés qui diffèrent d'un alcool par 2H en moins, formé $C^{2n}H^{2n+2}O^2$ étant la formule générale des alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$ avec la formule brute des aldéhydes. Ces corps sont donc des produits intermédiaires d'oxydation des alcools, puisque une oxydation pourrait plus loin transformer les alcools en leurs acides correspondants. Mais cette définition est tirée de l'origine des aldéhydes et non de leurs propriétés et de leurs caractères; car avec ce rapport les aldéhydes sont des corps qui diffèrent réellement des alcools correspondants, aussi peut-on

La livre est 1.12f. elle se vend 2.7k

L'hydure de cuivre s'obtient en chauffant doucement du sulfate de cuivre avec un excès d'acide hypophosphoreux $Ph.3HO$; Cu^2H se précipite. (Wurtz)

$$\left(Ph.O.3HO + 2(CuO.SO^3) = Ph.O^5.3HO + Cu^2.2SO^3 \quad Cu^2.2SO^3 + 3HO = Cu^2H + 2SO^4H\right)$$

On procède généralement à une formation des alcools qui en découlent. Il faut chauffer le sel de chaux du monohydrate tout en vous l'alcool jusqu'à la formiate de la même base, il y aura formiate d'alcool et le carbonate de chaux.

Exemples. 1)

$$\left.\begin{array}{l} C^4H^3O^2\}O^2 \\ \quad Ca \\ C^2HO^2\}O^2 \\ \quad Ca \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} C^4H^3O^2 \\ \quad H \\ C^2O^2 \\ Ca^2 \end{array}\right\}O^4$$

2)

$$\left.\begin{array}{l} C^{14}H^5O^2\}O^2 \\ \quad Ca \\ C^2HO^2\}O^2 \\ \quad Ca \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} C^{14}H^5O^2 \\ \quad H \\ C^2O^2 \\ Ca^2 \end{array}\right\}O^4$$

donné une définition plus rationnelle et dire qu'un aldéhyde est un hydrure d'un radical négatif. Ainsi l'aldéhyde proprement dit est un hydrure d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ et à toute cette définition est exacte et rigoureuse, il est évident que l'on doit pouvoir retirer ce corps en soumettant à de doubles décompositions d'autres combinaisons des radicaux négatifs, et en effet on les obtient en traitant le chlorure du radical en question par l'hydrure de cuivre et chlorure d'acétyle. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}H = \left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}Cl + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ aldéhyde.

Cette méthode est générale et peut servir à la préparation de tous les aldéhydes.

Hydrure d'acétyle ou Aldéhyde.

Les réactions de ce corps sont nombreuses et peuvent se répéter sur tous les hydrures des radicaux de la même série. Outre la méthode indiquée ci-dessus on prépare ce corps 1°. En chauffant dans une cornue un mélange de 6 alcool, 4 d'eau, 6 de SO^3 et 6 de MnO^2. La réaction est tumultueuse, et l'aldéhyde distille avec rapidité, on le recueille dans un récipient entouré de glace, car il est très volatil. En modérant sous langue au moment de la réaction on obtient très peu d'aldéhyde, on en obtient davantage en mélangeant $C^4H^6O^2$ et SO^3 quelque temps avant la réaction. L'oxygène qui se produit par l'action de SO^3 sur MnO^2 agit sur l'alcool et il se forme $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$. L'aldéhyde ainsi obtenu n'est pas pur, il contient de l'eau et de l'alcool qui ont passé avec elle, une partie de l'aldéhyde s'oxyde aussi et donne de l'acide acétique qui en présence de l'alcool non oxydé donne enfin de l'éther acétique qui passe aussi dans le récipient. Ainsi qu'une partie du $C^4H^6O^2$ ainsi formé. Pour le purifier, on commence par le distiller au bain de sable afin de lui enlever l'eau et très vite mais on ne change le nouveau produit avec une solution d'éther et on fait passer dans le mélange un courant de gaz ammoniac, on voit se former sur les parois

al. 60	600	900	960	
H O 40	400	600	640	
SO^3 60	600	900	960	
MnO^2 60	600	900	960	

800 c. mim 800 mim 1200 min 1200 min

du flacon qui contient le mélange des cristaux plus ou moins abondants suivant l'état de concentration de la liqueur. Ces cristaux portent autrefois le nom d'éthylate d'ammoniaque, l'éthylène acétone nous dit qu'ils sont un hydrate d'éthyle. D'autres chimistes dans le principe l'ont considéré comme une combinaison d'un radical $\left.\begin{matrix}C^4H^3\\H\end{matrix}\right\}$ avec O^2 comme un acide ou fer, et l'ont appelé acide éthylique. Ceux qui ont cru en appelé éthylate d'ammoniaque la combinaison de l'éthylène avec l'ammoniaque. Bien des raisons ont pour autrefois et confirmé cette théorie, et nous avons conduits aussi à considérer les éthylènes comme une classe de corps particuliers, réunissant les propriétés des alcools et des acides. Malgré tout cela il faut remarquer que ce ne sont pas toutes les éthylènes qui jouissent de cette théorie. Nous avons les cristaux en question comme de l'éthylène dans lequel le radical AzH^4 est substitué à 1 équivalent d'H; en effet nous avons cristaux avec pour lui l'acétate d'ammoniaque, ce corps est le résultat d'une double décomposition que les lois de Berthollet permettent de prédire, en effet l'éthylène est soluble dans l'eau, l'acétate d'ammoniaque ne l'est pas, la réaction de AzH^3 sur l'éthylène est donc facile à prévoir, en effet

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\AzH^4\end{matrix}\right\} + HO.$$

On trouve formant l'éthylène en acétate d'ammoniaque, on isole ainsi de dessus de l'alcool, la liqueur est de couleur ambrée qu'il contenait à l'état de solution. L'acétate d'ammoniaque peut être distillé avec de SO^3 hydraté d'eau.

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\AzH^4\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}O^2.$$

On recueille le produit de cette distillation dans un récipient entouré de glace et on le distille une

©BTUP

73

©BIUS

74

dernière fois une du Coll. pour lui enlever l'eau qu'il a retenu dans ses diverses préparations.

Propriétés. L'alcoolate est un liquide incolore qui jouit d'une assez grande mobilité, son odeur est caractéristique, elle est agréable mais très pénétrante, elle excite légèrement la toux, brûle avec une flamme éclairante, son point d'ébullition est 78°, sa densité 0,79, elle est solubles en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, ce corps dissout facilement l'I et le Br et même le Soufre.

Métalcoolate. Abandonné à 0, l'alcoolate se convertit et cristallise pour forme de la métalcoolate, ce corps est isomère avec l'alc., mais il est soluble, se volatilise à 120° sans passer par la fusion, soumis à la température ordinaire, à l'action des acides étendus, l'alcoolate se sépare en 2 parts et, la 1re solide est la métalcoolate 2, partie liquide, isomère de l'alcoolate, qui bout à 125° et qu'on appelle Éthalcoolate, enfin quand l'action de ces acides étendus a lieu au dessous de 0, la métalcoolate cède la place à un 3e isomère solide aussi mais qui fond à 4° et se volatilise à 95°, c'est le paralcoolate. L'ammoniaque à l'action de l'oxygène en présence de la mousse de platine se chauffe en présence de certains agents oxydants, l'alcoolate s'oxyde et donne de l'acide acétique ordinaire. Cette tendance de l'alcoolate permet d'employer ce corps comme réducteur, il réduit l'AgO et précipite l'argent avec tout son éclat métallique. Cette réduction se fait mieux en présence de l'ammoniaque, de plus la précipitation de l'argent métallique est plus belle et plus apparente quand la dissolution de sel d'argent est assez concentrée.

On a mis à profit cette propriété de l'alcoolate et des alcoolates en général

Éthalcoolate

Paralcoolate

pour préparer de mercaptan allyl, ~~on emploie [illegible]~~ huile essentielle d'ail.

2° Si l'on fait passer un courant d'HS dans une dissolution d'allyle à froid, il se forme d'abord une sorte de combinaison blanche qui laisse dégager par le repos une huile légère d'une odeur alliacée très intensive. Sont la formule est $C^{12}H^{10}S^2$ ou encore d'après quelques chimistes $C^6H^5S^2,HS$. Voici la réaction.

$$\left.\begin{matrix}3C^6H^3O^2\\3H\end{matrix}\right\}+7HS=C^{12}H^{10}S^2,HS+6HO.$$

Cette huile est plus dense que l'eau, bouillit par chaude sulfureuse étendue, elle dégage de l'hydrogène sulfuré et il reste un dépôt noir de charbon qui a pour formule $C^6H^4S^2$. Le mercaptan allylique de M. Pelouze qu'on pourrait appeler aussi plus de raison de l'hydrure de sulfallyle $\left.\begin{matrix}C^6H^3S^2\\H\end{matrix}\right\}$.

Si on traite l'allyle par du potassium, il se forme de l'allylate de potassium

$$\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}+K=\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}+H.$$

Cette allylate de potassium est souvent mélangé d'une sorte de résine. La résine d'allyle se forme quand l'allyle n'était pas tout à fait pure de l'eau, ou quand on remplace le Potassium par de la potasse caustique, l'ammoniaque en présence de l'allyle donne de l'eau et de l'allylate d'ammonium

$$NH^4,O+\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}=HO+\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\NH^4\end{matrix}\right\}.$$

$\left.\begin{matrix}C^6Cl^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ = **Chloral.** On obtient le chloral en faisant une solution d'allyle à un courant de chlore, on l'obtient encore en traitant de l'alcool par du chlore ou par ce qui revient au même par un mélange de MnO^2 et de HCl. Voici la réaction 1° $\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}+Cl^2=\left.\begin{matrix}C^6Cl^3O^2\\H\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}$

2° $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2+Cl^2=\left.\begin{matrix}H^5\\Cl^5\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^6\\Cl^6\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^6Cl^3O^2\\H\end{matrix}\right\}.$

$MnO^2 + 2HCl = Cl + MnCl + 2H^2O$

©BTUP

78

du commencement de l'opération, il se forme des produits chlorés intermédiaires
tels comme l'hydrure de protochlorure $\left.\begin{matrix}C^4 H^4 O^2 \\ H\end{matrix}\right\}$ le trichlorure $\left.\begin{matrix}C^4 H^4 O^2 \\ H\end{matrix}\right\}$
qui se transforment enfin tous en chloral $\left.\begin{matrix}C^4 H^3 O^2 \\ H\end{matrix}\right\}$ ou hydrure de trichlorure.
Ces produits chlorés connus sous le nom d'huiles chlorées sont tous plus lourds que le eau.
L'action du chlore sur l'alcool exige des précautions; au commencement on agit à
la température ordinaire; après quelques heures on chauffe un peu, le liquide chloré
est distillé sur de l'acide sulfurique qui détruit les huiles chlorées, non encore
transformées et ensuite une 2e fois sur CaO qui le déshydrate et laisse le chloral sur
On obtient encore le chloral en traitant la fécule par un mélange d'acide et de HNO3 [illegible]

Propriétés. Le chloral est un liquide incolore d'une odeur acre et pénétrante, excitant un fort larmoiement,
il est gras au toucher, il donne des taches de graisse sur le papier mais la tache
disparaît par la chaleur. Son point d'ébullition est 94°, sa densité 1,502
il est soluble dans l'eau et se combine avec elle pour former un corps cristallin
qui a pour formule $\left.\begin{matrix}C^4 H^3 O^2 \\ H^2 O^2\end{matrix}\right\}$. Il ne s'altère pas par la distillation
sur la baryte, la strontiane, la chaux; l'acide sulfurique concentré le sépare.
Quand on l'abandonne en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour le
convertir en hydrate de chloral, il se prend en une masse compacte, insoluble
dans l'eau, isomérique avec le chloral: le chloral insoluble a une densité
anormale, il se vaporise difficilement, ne se sublime pas. Chauffé à 180°
il devient de nouveau du chloral ordinaire qui ne peut plus reproduire le chloral
insoluble que en présence de traces d'eau.
Soumis à l'action de l'acide nitrique, le chloral soluble ou insoluble se
transforme en acide trichloracétique $\left.\begin{matrix}C^4 H^3 O^2 \\ H\end{matrix}\right\} O^2$. Soumis à l'action de la potasse
caustique sous l'influence de la chaleur, le chloral donne du formiate de

de potasse et du chloroforme. ~~1. $C^2Cl^3 + K^2O^2$~~

1. $\left.\begin{matrix} C^2Cl^3 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^2O^2H \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^2Cl^3 \\ H \end{matrix}$ ou chloroforme

2. $\left.\begin{matrix} C^4Cl^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Az^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Az^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4O^2Cl^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Az^2O^4 \\ Az^2O^4 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

Brômal. Le brôme par son action sur l'alcool produit un corps analogue au chloral, le brômal qui par son action sur l'acide nitrique donne de l'acide tribromacétique et par son action sur la potasse donne du brômoforme et du formiate de potasse.

Iodal. L'iode donne de même l'iodal qui, dans les mêmes conditions que le brômal, donne un bien de l'acide triiodacétique ou du iodoforme et du formiate de potasse.

Quand on veut préparer l'iodal on traitant l'alcool par l'iode il faut mettre l'alcool en présence d'un peu d'argent qui le transformant d'abord en aldehyde, car l'iode seul n'a pas d'action sur l'alcool.

Thyalline La thyalline est un alcaloïde artificiel, découvert par Liebig, on l'obtient en traitant l'ammoniaque par de l'huile sulfurée ou benzine ou traitant l'hydrosulfure d'ammonium et d'aldehyde (aldehydate d'ammoniaque) par du HS,

$$\left.\begin{matrix} 3C^4H^3O^2 \\ 3Az^2H^4 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H^4 \\ S^4 \end{matrix}\right\} = Az^2H^6 + H^6O^6 + C^{12}H^{13}Az^3S^4 =$$

Le corps cristallise au sein d'un liquide alcoolique, mais il est fixe. Mais alors il en est de même de la selenalline, de la tellurallyne, corps qu'on obtient en traitant l'aldehydate d'ammoniaque par de l'hydrogène sélénié ou telluré.

Acétone. En général on appelle acétones des corps qui diffèrent d'une double molécule d'un acide monoatomique par les éléments de H^2O ou de CO^2. Par ex. si nous prenons la formule brute de l'acide acétique nous aurons d'après cette définition pour la formule de l'acétone, puisqu'il y a $C^4H^6O^4 - CO^2 - HO^2 = C^6H^6O^2$

Mais que comme on obtient presque toujours les acétones par distillation sèche

On peut encore définir les acétones de la manière suivante :
Combinaison du radical monoatomique avec le radical de la série alcoolique correspondante.
Ex : $C^6H^6O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$

$$\left.\begin{matrix} 2\,C^{6}H^{3}O^{2} \\ 2\,Ca \end{matrix}\right\}O^{4} - \left.\begin{matrix} 2\,CO \\ 2\,Ca \end{matrix}\right\}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{3}O^{2} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\} \text{Acétone}$$

$$\left.\begin{matrix} 2\,C^{14}H^{5}O^{2} \\ 2\,Ca \end{matrix}\right\}O^{4} - \left.\begin{matrix} 2\,CO \\ 2\,Ca \end{matrix}\right\}O^{4} = C^{26}H^{10}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right. \text{Benzone}$$

de baryte vide chaux, on peut donner comme définition des acétones des sels de corps qui diffèrent d'une double décomposition moléculaire du sel de chaux par 2 CO^2, CaO en moins ou en plus. $C^6H^6Ca^2O^8 - C^2O^4, CaO^2 = C^4H^6O^2$. D'ailleurs au point de vue moléculaire l'acétone peut se présenter encore sous la formule $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$, comme le prouvent diverses réactions dans lesquelles ce corps se comporte comme un véritable oxyde d'hydrogène et de radical C^6H^5, ou encore sous la formule $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$. Dans ce cas on considère l'acétone comme une combinaison du radical négatif l'acétyle avec un radical positif le méthyle de même que l'alcool est un hydrate d'éthyle, l'acétone serait un méthylate d'acétyle.

Préparation. On obtient en général les acétones en distillant le sel de chaux ou de baryte ou encore un mélange de sel de plomb et de chaux vive, dans ce dernier cas la chaux doit être complètement le sel de plomb et le plus ce mélange donne plus de produit que la distillation du sel de chaux seul. Mais le résultat de cette dernière distillation. $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^2$. Le produit n'est pas pur, quand on distille des marcs, l'acétone n'est que le produit principal, il est d'ailleurs mêlé à de l'eau et à un produit particulier nommé Damasine et qui aurait pour formule $C^{20}H^{16}O^2$. Pour le purifier on y met du $CaCl$ qui s'empare de l'eau et y dissout et tome le au fond, l'acétone surnage avec la Damasine, on rectifie enfin en distillant dans une cornue munie de son réfrigérant et on ne recueille que ce qui passe environ à 55°. L'acétone est un liquide très mobile, neutre aux papiers réactifs, d'une odeur rancissante, il brûle avec une flamme éclairante, sa densité est 0,792. Le chlore forme avec lui un mono ou un trichlorométylure d'acétyle $C^6H^6O^2 + PhCl^5 = C^6H^5Cl + HCl + PhOCl^3$ du chlorure de phosphoryle et du chlorure d'éthyle.

<u>Acétamide.</u> Ce corps est représenté par l'une des 2 formules $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}$ ou

$Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^4H^3O^2 \end{matrix} \right.$ On obtient aussi toutes les amides en traitant l'éther acétique par l'ammoniaque.

$$C^4H^3O^2 \left. \begin{matrix} \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} O^2 + Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^4H^3O^2 \end{matrix} \right. + C^4H^5 \left. \right\} O^2.$$

On met en contact les 2 corps dans un flacon bien bouché qu'on agite souvent, la combinaison n'est pas aussi rapide que pour l'urée, mais au bout de 24 heures, la couche éthérée a disparu et il ne restera plus que de l'acétamide étendue d'alcool.

C'est un corps solide incolore d'une saveur douce, il fond à 78° et bout à 221°, il cristallise en petites paillettes brillantes et est très soluble dans l'eau et l'alcool. Action 1° de l'eau 2. du SO^3HO 3) du KO, HO sur l'acétamide.

1). $$C^4H^3O^2 \left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Az + H \left. \right\} O^2 = C^4H^3O^2 \left. \begin{matrix} Az \\ O^2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$$

2.) $$C^4H^3O^2 \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} Az + K \left. \right\} O^2 = C^4H^3O^2 \left. \right\} O^2 + \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \left. \right\} Az.$$

3) $$C^4H^3O^2 \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} Az + \begin{matrix} SO^2 \\ H \end{matrix} \left. \right\} O^2 = C^4H^3O^2 \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2 + \begin{matrix} SO^2 \\ Az H^3 \end{matrix} \left. \right\} O^2.$$

©PHIP

Acide propionique

La fumée d'Ether contient de butyrate ammoniaque

Séparation des acides volatils du beurre
(Procédé Chevreul)

1. On distille avec une dissolution d'acide tartrique le savon potassique ou sodique de la partie du beurre liquide volatil entre 16° et 19°.
2. Les acides volatils sont saturés par Ba HO²
3. Evaporation jusqu'à consistance sirupeuse pour la cristallisation
4. 1er dépôt cristallin { Caproate de BaO on reprend par l'eau bouillante } caproate cristallisé / caprylate de BaO } caprylate reste dans les eaux-mères
5. Eaux mères du 1er dépôt cristallisé { Le caproate cristallise le premier / Le butyrate reste dans les eaux-mères.

Butyrile $C^8H^7O^2$.

Après l'histoire de l'éthyle devrait venir celle du propyrile, mais comme ce radical est fort peu important ainsi que ses combinaisons, nous allons passer de suite à l'histoire du radical butyrile.

Ce radical se combine avec l'Hot O pour former l'acide butyrique $\left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$, ce corps a été découvert par Chevreul et étudié par Pelouze et Gélis qui ont donné une méthode pratique pour le préparer artificiellement. Ce corps est un produit naturel et se trouve parmi les produits de la saponification du beurre, il existe de plus dans la racine de garance, dans les graines de la coriande, dans les fruits de l'ananas, il est enfin dans produit de fermentation, toutes les matières sucrées, la fécule, la dextrine, le sucre de lait, l'amidon, la gomme arabique, mises en présence d'un ferment tel que le caséum, le gluten, la fibrine donnent parmi les produits de la fermentation de l'acide butyrique. Il existe 2 modes principaux de préparation. Le 1er que l'on peut appeler le mode originaire, est celui qui a conduit M. Chevreul à la découverte de l'acide butyrique. Le voici : on saponifie du beurre à une température de 18 à 20°. Il en résulte une liquation du beurre. Les produits fixes à une basse température butyrine, caproïne, capryline, caprine, fondent et viennent en surnageant les produits gras margarine et palmitine. On enlève ensuite le beurre à la presse pour séparer les matières fondues. On saponifie ensuite les produits fondus avec de la soude, il se forme de la glycérine et des butyrates, caproïlates, caprinates, caprylates de soude. Voici l'action de la soude sur la butyrine, elle est la même sur les autres produits.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\3\,C^8H^7O^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}Na^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 \text{ glycérine} + \left.\begin{matrix}3\,C^8H^7O^2\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6 \text{ butyrate de soude}$$

le savon est ensuite décomposé par un acide quelconque HCl par ex. et on a
$\left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$; il se forme de NaCl et du butyrate acide butyrique, capronique, caprique, caprylique; pour ne rien perdre comme ces acides sont peu solubles dans l'eau, on distille la solution de NaCl qui tient en suspension 3-4 acides pour recueillir jusqu'aux dernières traces les acides utiles, acides qui sont volatils.
Le produit de cette distillation est saturé par du BaO, on évapore et on enlève les matières qui se forment; le butyrate de baryte qui est parfaitement soluble reste dans les eaux mères; on le distille enfin avec du SO^3,HO et on obtient de l'acide butyrique pur.
Le 2d procédé dû à Mr Pelouze est plus simple; on dissout dans l'eau du glucose de manière à obtenir une liqueur marquant 8 à 10° Baumé on y ajoute environ 500 p. de craie et une quantité de fromage aussi abondante possible, représentant environ les 8 ou 10 centièmes en poids du glucose. Le mélange introduit dans un flacon est abandonné à lui-même dans un lieu dont la température doit être entre 24 et 40°. Bientôt le liquide prend de la fluidité, le glucose sous l'influence du ferment se transforme bientôt en acide lactique, comme du glucose, l'acide décompose la craie et donne lieu à un dégagement assez abondant de CO^2 en formant du lactate de chaux, aussi tout le mélange se prend bientôt en masse compacte, cette 1re phase se manifeste dans les 8 premiers jours. Bientôt le lactate se décompose à son tour, se transforme en acide butyrique, en CaO,CO^2 et en H.
$C^{12}H^{10}O^{10},CaO^2 = C^8H^7O^3,HO + C^2O^4,CaO^2 + H^2$. L'acide butyrique dissout de nouveau la craie, dégage une nouvelle quantité de CO^2 et donne enfin du butyrate de chaux qui reste en dissolution, mêlé des traces d'acétate de chaux

©PIUP

89

©BIUS

9°

On fait bouillir la liqueur, on filtre et on ajoute à froid, on distille environ 1 kg. du produit dans 3 ou 4 kilog. d'eau à laquelle on ajoute 300 à 400 g. de HCl du commerce. On distille et on mélange, le résultat est de l'acide butyrique étendu d'eau, des traces de HCl et de $\left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Cette matière contient aussi du $CaCl^2$ qui se dissout dans l'eau et détermine la formation de 2 liquides de densité différente. Le supérieur est de l'acide butyrique, on le sépare avec une pipette et on le distille dans une cornue munie d'un thermomètre, les premières portions qui distillent sont plus ou moins grisâtres, on les met pour préparer des butyrates, bientôt le point d'ébullition du liquide atteint 164° et y maintient, c'est alors qu'on recueille séparément ce qui passe et on continue la distillation jusqu'à ce que il ne reste plus dans la cornue qu'un peu d'acide mêlé de $CaCl^2$, de butyrate de chaux et de matière charbonneuse. Ce qui passe à 164° est un acide pur et concentré.

$\left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ca\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Certains chimistes conseillent de traiter le produit brut de la fermentation par du NaO,CO^2, le butyrate de soude amorphe est traité par du SO^3HO qui sépare l'acide butyrique sous forme de couche huileuse. Cette méthode est à vrai dire moins longue, mais en même temps plus dispendieuse que la méthode ordinaire. Enfin M. Boutlerow prépare son acide de fermentation plus rapide, il met en contact des pommes de terre crues avec de la craie, moisissure lactique et du CO^2Ca, au bout de 8 jours le butyrate de chaux s'est déjà formé par cette méthode.

Propriétés. Cet acide est incolore, liquide, il rougit fortement le papier bleu de tournesol, son odeur rappelle à la fois celle de l'acide acétique et du beurre rance, sa saveur est acide et brûlante, il a sur la peau une action légèrement vésicante. Son point d'ébullition est environ 164°, quant au point de solidification, un froid de −20° ne suffit pas pour le congeler. Cet acide n'obéit donc pas à la loi constante, à cette

exception près des variations des points de fusion des acides monoatomiques).
L'air soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois; ses
dissolutions aqueuses présentent les mêmes phénomènes que celles de l'acide
arsenique; la densité de cet acide qui est 2,963 n'augmente pas proportionnellement
à la quantité d'eau ou qu'on mélange. L'acide butyrique est de 3 p. d'eau
indépendé sensiblement la densité que l'acide concentré est pur.
Si l'on ajoute à la solution aqueuse du Cl, l'acide butyrique il se forme acide
L'acide concentré dissout en outre le soufre, le carbone, les huiles fixes et autres
corps gras neutres. Le chlore agit facilement sur l'acide butyrique, cet acide
en grandes parties est produit, suivant les quantités de Chlore mises en présence
du HCl et des acides bi ou quadri chlorobutyriques. L'oxygène et l'acide
sulfureux n'ont pas d'action sensible sur l'acide butyrique. C'est acide est
tellement fixe qu'il faut le mettre pendant 10 jours en contact avec
l'acide nitrique pour que la gélation ait lieu et encore $C^8H^8O^4 + 2HO$ $C^8H^6O^6 + 2HO$ acide nitrobutyrique
Traité par le PbO, il donne du chlorure de phosphoryle $PhOCl^3$ et du chlorure de
butyryle et du HCl. On obtient de même par des méthodes synthétiques
et analogues à celles qui ont été décrites à propos du composé de l'acide; tous
les autres composés du butyrile et de l'acide butyrique en dérive, le
butyrone etc etc. Enfin les butyrates s'obtiennent directement en saturant
l'acide butyrique ou par double décomposition du butyrate de chaux. Ces sels
sont tous solubles dans l'eau, quand on en jette les morceaux sur l'eau, ils
donnent lieu à un mouvement giratoire très prononcé, les butyrates secs sont
inodores, mais quand ils ont dans ont pris l'humidité, ils exhalent
une odeur rance.

©PIUP

©BNUS

Valéryle $C^{10}H^{9}O^{2}$

Le valéryle en se combinant avec H et O^2 donne l'acide valérique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^2$, cet acide découvert par Chevreul est un des produits de la saponification des huiles de baleine et de marsouin, il existe dans la valériane et dans les baies de cette arbrisseau exotique. Il se forme aussi dans la décomposition spontanée de certaines substances animales ou végétales. Les fromages, les farines avariées, les substances putrides et l'alcool amylique donnent de l'acide valérique, les 2 premiers par décomposition spontanée, les autres sous l'influence des alcalis hydratés et par suite d'une oxydation. Enfin l'action de NO^5 sur les graisses donne de nombreux produits parmi lesquels l'acide valérique.

Préparation. 1. On peut extraire cet acide de la racine de valériane, il suffit pour cela de distiller cette substance avec de l'eau, mais comme cette racine contient en outre de l'huile essentielle qui peut donner par oxydation de l'acide valérique, on obtient beaucoup plus de produit en faisant macérer dans de l'eau contenant un mélange de SO^3 et de $2 \cdot 60^3 KO$ (mélange oxydant) les racines avant de les distiller.

Alcool valérique = alcool amylique. 2°. On met dans une cornue en verre ou dans un alambic en plomb un mélange de 5 parties de $2 \cdot 60^3 KO$ et de 5 d'eau, ensuite on mélange à part 1 partie d'alcool amylique avec 5 de SO^3. On chauffe la cornue et on verse peu à peu le mélange dans la solution de $2 \cdot 60^3 KO$. Comme la réaction est très tumultueuse, il est nécessaire de retirer les chaudières lorsque la réaction commence afin de prévenir une perte. L'alcool amylique doit d'abord être rectifié et on ne recueille pour préparer l'acide que ce qui passe à 132°. Voici la réaction de l'oxy. sur l'alcool amylique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2 + O^4 = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$. On voit donc que si l'oxygène se trouve en quantité suffisante pour l'alcool se transforme en acide valérique, si cependant la quantité d'O est trop suffisante

Le produit de l'hydrure de valérylle est moins de l'acide valérique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}+O^{2}=\left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$.
Si dans notre réaction l'O se trouve en quantité variable, il se forme donc à la fois de l'hydrure de valérylle et de l'acide valérique. Le liquide qui passe dans le récipient se sépare en 2 couches, la couche inférieure est de l'eau tenant en dissolution des traces d'acide valérique, la couche supérieure est un mélange d'acide valérique, d'hydrure de valérylle et de valérianate d'amyle; ce produit de la réaction peut agir à son tour sur le milieu ammoniacal et former
$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}=\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$. Si on se contente de traiter à froid la couche supérieure par du $CO^{2}KO$, on ne fera que saturer l'acide valérique libre et on pourra tout l'acide combiné avec l'alcool amylique pour retirer plus avantageusement l'amylate de NaO,HO jusqu'à réaction alcaline et de faire bouillir le mélange à l'abri de l'air la réaction
$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O^{2}=\left.\begin{matrix}Na\\C^{10}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$
on régénère ainsi l'alcool amylique et on transforme tout l'acide valérique en valérianate de soude. On évapore décante alors la couche supérieure de la solution aqueuse, on évapore jusqu'à siccité et on distille le valérianate brut avec SO^{3},HO.
obtenu ci-dessus $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\Na\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}SO^{3}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}=\left.\begin{matrix}Na\\SO^{3}\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$ acide valérique
Le produit de cette distillation est un acide étendu de beaucoup d'eau, on le rectifie en le distillant dans une cornue munie d'un thermomètre et d'un récipient qui passe à 175°.

Propriétés.

C'est un liquide incolore d'une odeur rappelant celle de la racine de valériane ou du fromage vieilli, sa saveur est aussi piquante, il brûle avec une flamme fuligineuse, sa densité est 0,937. Sa densité de vapeur est 3,78. Il ne se solidifie pas par le refroidissement, il est peu soluble dans l'alcool 1 p. se dissout dans 30 p. d'eau, il est soluble en toutes proportions

Bouillant à 175°

L'Acide Valérianique anhydre s'obtient en traitant l'acide dans une cornue munie de son récipient 6 fois de valérate de potasse bien desséché par 1 p. d'oxychlorure de phosphore est liquide et bout à 215°.

Le Chlorure de Valéryle s'obtient en traitant l'acide valérianique monohydraté par deux fois chlorure de phosphore ou bien en décomposant le valérianate de potasse par le chlorure de phosphoryle est liquide qui bout à 115°. D = 1,005.

L'Alcool Valérique peut s'obtenir ou bien en calcinant un mélange de valérianate et de formiate de chaux ou bien en soumettre à la distillation sèche du valérianate de chaux pur et sec (cas auquel on n'obtient ni Chanvre ni Mais) un mélange de Valéryle et de Valérone ~~par~~ produits que l'on sépare ensuite par une rectification ménagée.

Acide Caproïque $C^{12}H^{11}O^{2}/H\,O$

liquide incolore. Huileux inflammable, odeur d'acide acétique
et de oenanthe, saveur acide piquante avec un goût fromagé
blanchit la langue, n'est pas solide à – 90°. D = 0.931 à 15°.
bout à 196 à 200°. D. de vap. = 4.26, vol. égal 96 p. d'eau
et dans l'alcool absolu.

dans l'alcool et l'éther, il dissout le camphre, les huiles essentielles, les résines et les graisses. Traité par le chlore il donne des acides chlorocaprique. Chauffé avec SO^3 concentré il se détruit, les produits de cette décomposition contiennent peu connus, l'acide nitrique ne l'agit pas, mais le transforme en nitrovalérylé :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\C^{10}H^9O^2\end{matrix}\right\}O^2 \text{ nitrovalérylé acide.}$$

Valérianates. Cet acide se combine directement avec les bases et forme des valérianates qui dérivent assez facilement, ces sels sont inodores quand ils sont secs, ils ont pas au moins ce ès sont un mouvement gyratoire assez remarquable quand on les mets avec de l'eau.

6e. 7e. 8e. 9e et 10e Radical négatif monoatomique.

Après le valérylé viennent dans la série des radicaux monoatomiques négatifs

1° le capryle $C^{12}H^{11}O^2$ qui forme l'acide caproïque $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{11}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

2 l'œnanthyle $C^{14}H^{13}O^2$, acide œnanthylique $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{13}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$; 3) le capryle $C^{16}H^{15}O^2$ acide caprylique $\left.\begin{matrix}C^{16}H^{15}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$; 4) le pelargyle, acide $C^{18}H^{17}O^2$, acide pélargonique $\left.\begin{matrix}C^{18}H^{17}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$. 5) le capryle $C^{20}H^{19}O^2$ acide caprique $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{19}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Trois d'entre eux les acides caproïque, caprylique et caprique sont les produits de la saponification de certaines graisses fusibles à 18° et qui se trouvent dans le beurre de chèvre, caproïne, caprylène et caprylène. On décompose donc les savons par un acide HCl peu et on obtient ainsi les 3 acides mélangés à l'acide butyrique, on sature ces 4 acides par de la baryte et on profite de la différence de solubilité de ces différents sels pour les séparer les uns des autres par une évaporation ménagée et conduite avec intelligence, on fait cristalliser successivement le caproate, le caprylate et enfin le caprate de baryte, ces différents sels sont ensuite distillés avec un acide SO^3 peu, on peut aussi extraire les acides caprylique et caproïque du beurre de Cacao.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS BIBLIOTHÈQUE

$C^{14}H^{13}O^{2}\}O^{2}$ H

100

L'Acide oenanthylique est un produit de l'oxydation de l'huile de ricin, on distille dans une vaste cornue 1 partie d'huile de ricin avec 2 de NO^{5} le commerce étendue de 2 p. d'eau, la 1re réaction est très énergique et fort tumultueuse, on voit alors se dégager de l'acide oenanthylique mêlé à des vapeurs de deutoxyde d'azote et d'acide nitrique n'ayant pas encore réagi sur l'huile de ricin, on modère la réaction en enlevant les charbons dès que les vapeurs commencent à se dégager. De plus on est obligé de remettre plusieurs fois dans la cornue ce qui a distillé, la réaction devient peu à peu moins bruyante et bientôt toute l'huile de ricin aura disparu et sera transformée en acide oenanthylique, le produit de la réaction est rectifié avec la chaux au thermomètre on ne recueillera que ce qui passe à 148° point d'ébullition de ce corps, il reste dans la cornue des acides subérique, sébacique et azelaïnique

L'acide pelargonique $C^{18}H^{17}O^{2}\}O^{2}$ H est un produit d'oxydation de l'huile de ricin. $C^{18}H^{17}O^{2}$ H (hydrure de oxyde de la huile de ricin) $+ O^{4} = C^{18}H^{17}O^{2}\}O^{2} + CO^{2} + HO^{2}$.

Il existe à l'état naturel dans les pelargoniums espèce de geranium

Comme les combinaisons du 1er radical $C^{22}H^{21}O^{2}$ sont inconnues nous allons passer au 2e de laurylé $C^{24}H^{23}O^{2}$ qui donne lieu à l'acide laurique. $C^{24}H^{23}O^{2}\}O^{2}$ H

L'acide laurique existe à l'état naturel dans les baies de Laurier, le radical laurylé s'y trouve combiné avec les éléments de la glycérine pour former la lauro-stérine principe gras $3C^{24}H^{23}O^{2}$ $C^{6}H^{5}\}O^{6}$

Acide coccinique. Le coccymile qui donne lieu à l'acide coccynique $C^{26}H^{25}O^{2}$ H $\}O^{2}$ qui se trouve combiné aux éléments de la glycérine dans la graisse de cacao pour former le principe gras cocostéarine $3C^{26}H^{25}O^{2}$ $C^{6}H^{5}\}O^{6}$

+ Solide incol., od. aromatique, saveur ~~[illegible]~~ médiocrement bout à 218°, brûle avec une flamme claire et peu fuligineuse, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Hydrure d'benanthol ou benanthol. $C^{14}H^{13}O^{2}\}H$

Distillation sèche d'huile de ricin, agitation des produits avec Nal. 10°, puis du liq. surnageant avec Nal à 50°, décomposition des cristaux par un carbonate alcalin ou un acide étendu.

Liquide incol., od. pénétrante, saveur acrée piquante, D=0.827 à 17°, bout à 152°, peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et l'éther.

Acide capryligue $C^{16}H^{15}O^{2}\}O^{2}$ = extrait du beurre de vache

ou de coco: liquide oléiforme qui à 10° forme des aiguilles fines fusibles à 24°, odeur de sueur, D=0.910 à 20°, bout à 236°, D. vap. 5.31, peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et l'éther.

Acide caprique ou **rutique** $C^{20}H^{19}O^{2}\}O^{2}$

Prép.: Par beurre de vache, l. par oxyd. le l'huile d'huile odorante des distillateurs de graines d'huile et de capronate d'amyle $C^{20}H^{19}O^{2}\}C^{10}H^{11}O^{2}$ qui l'on décompose par un acide. Acide cristallin, à 30°, liquide odeur de bouc, fond à 27°, un peu sol. dans l'eau bouillante, sol. dans l'alcool et l'éther.

+ ~~[illegible]~~ de fèves de l'huile, 6 beurre de coco. Prép.: Saponif. l. la laurine, précipitation du savon par Nal, ou décomp. par un acide, l'acide caurique surnage et se concrète. D=0.883 à 28°, fond à 44°–45°.

Acide cocinique $C^{26}H^{25}O^{3}$ / $H\,O^{2}$

St. nat. } huile de coco

Saponif. à l'huile. séparation du savon par Hcl, distillation par un acide dans un appareil bitubulé pour chasser à chaud les acides gras volatils. Saponification du gateau solide et fine pour en tirer l'acide cocinique à cristallisation répétée dans l'alcool jusqu'à constance du point de fusion.

Prop. Aiguilles cristallines, en alcool aqueux, grains par alcool anhydre, inod. sans goût, inodore, fond à 35°.

Acide myristique $C^{28}H^{27}O^{3}$ / $H\,O^{2}$

Vaporisat. Beurre de muscades.

Prép. Saponification de la myristine, décomp. par savon par Hcl, lavage à l'eau bouillante.

Prop. Cristaux soyeux, blancs de neige, insol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool et l'éther, fond à 53°8.

Syfin le Myristic qui existe à l'état de combinaison dans le beurre de muscade pour former la myristine $3C^{28}H^{27}O^{2}\}O^{6}$ $C^{6}H^{3}$ et qui forme l'acide myristique $\left.\begin{matrix}C^{28}H^{27}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

Mode de préparation de ces acides. (12.13.14).

On saponifie soit le beurre de cacao, soit l'huile de laurier, soit le beurre de muscade par du KO, HO ou NaO, HO [illegible] Réactions. $\left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\3C^{26}H^{25}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6} + 3\left.\begin{matrix}3K\\H\end{matrix}\right\}O^{6} = \left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}3C^{26}H^{25}O^{2}\\3K\end{matrix}\right\}O^{6}$

$\left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\3C^{26}H^{25}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6} + 3\left.\begin{matrix}3H\\H\end{matrix}\right\}O^{6} = \left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} + 3\left.\begin{matrix}3H\\C^{26}H^{25}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6}$

$\left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\3C^{26}H^{25}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}K^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} = \left.\begin{matrix}K^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}3C^{26}H^{25}O^{2}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6}$ On obtient ainsi un savon soluble, la glycérine [illegible] séparée. Après la saponification, on ajoute du $NaCl$ jusqu'à saturation complète, on profite ainsi de la propriété que possèdent les savons de ne pas être solubles dans une eau saturée de certains sels et surtout de $NaCl$; on recueille le savon sur une toile, on le lave bien à l'eau bouillante saturée de $NaCl$, on le décompose par un acide : l'acc. sulfurique par. Voici la réaction générale

$$2\left.\begin{matrix}C^{2n}H^{2n-1}O^{2}\\K\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}C^{8}H^{4}O^{8}\\K^{2}\end{matrix}\right\}O^{4} = \left.\begin{matrix}C^{8}H^{4}O^{8}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4} + 2\left.\begin{matrix}C^{2n}H^{2n-2}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$$

L'acide mis en suspension à la surface et se coagule ou se refroidissant en bloc. Après cela, on le lave à l'eau chaude et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant.

Propriétés. Ces acides jouissent de propriétés analogues, ils sont tous sans saveur, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, ils sont plus lourds que l'eau, l'acide laurique bout à 40°, l'acide cocinique à 42° et l'acide myristique à 49°. Quand on chauffe ces acides en petites quantités à la chaleur, ils se volatilisent presque entièrement, mais chauffés en masse, ils se décomposent.

Après vient l'acide bérique $\left.\begin{matrix}C^{30}H^{29}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$ qui en retire du cayu poivre et correspondant à l'alcool bérique $\left.\begin{matrix}C^{30}H^{31}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$. Enfin le 15e acide de la série

Pharmacie F. WURTZ Professeur de Première Classe des Hôpitaux
Bibliothèque des Batignolles 10 COLIMAÇON PARIS
Bibliothèque des Batignolles 10 RUE DE MOSCOU PARIS

Le 16e est l'acide palmitique $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ (H) combinaison du radical palmitique avec l'O.20 p.h.

Acide Palmitique $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ (H)

Cet acide est plus important que les précédents, parce que il jouit de propriétés pour soude, il est à la fabrication de certains savons, au graissage des essieux des locomotives, on en consomme enfin énormément en Angleterre pour fabriquer des bougies palmes ligne, il se trouve dans le blanc de baleine à l'huile de palme conjointement avec l'alcool cétylique à l'état de palmitate de cétyle $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ $C^{32}H^{33}\}O^{2}$.

Préparation

On obtient cet acide en saponifiant le blanc de baleine $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ $C^{32}H^{33}\}O^{2}$ + $K\}O^{2}$ (H) = $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ (K) + $C^{32}H^{33}\}O^{2}$ (H) avec de la potasse caustique, on obtient de l'alcool cétylique et du palmitate de potasse. Comme tout le blanc de baleine n'est pas décomposé par la 1re opération, il est utile de saponifier plusieurs fois de suite afin de décomposer complètement, le palmitate de potasse est ensuite décomposé par les SO^{3}, HO.

2. On peut aussi par distillation sèche du blanc de baleine $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ $C^{32}H^{33}\}O^{2}$ = $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ (H) + $2C^{32}H^{32}$ il se forme du [illegible] hydrocarbures et de l'acide palmitique.

3. Enfin dans la fabrication ordinaire, on se sert de l'huile de palme. Cette huile est un de la palmitine, de l'oléine, une matière colorante jaune et un principe odorant, on la saponifie à l'aide de la chaux pour cela on mélange l'huile avec de l'eau et au moment de l'ébullition on y ajoute la chaux délayée et [illegible] $3C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{6}$ $C^{6}H^{5}\}$ + $H^{3}\}O^{6}$ (Ca 3) = $C^{6}H^{5}\}O^{6}$ $H^{3}\}$ + $C^{32}H^{31}O^{2}\}O^{6}$ (Ca 6), la palmitine et l'oléine sont décomposés et donnent un mélange de palmitate et d'oléate de chaux plus de la glycérine, ces sels sont insolubles, la séparation est très nette de la glycérine reste dans l'eau, on passe à travers une toile [illegible]

©BIUP

©BIUP

186

faite à l'eau bouillante, le savon est traité par un acide HCl ou $SO^3.HO$. il se forme du ClK et un mélange d'acides palmitique et oléique. On laisse refroidir la masse huileuse, on enlève le mélange et l'eau mère de la presse préalablement chauffée et on sépare ainsi l'acide palmitique qui est solide jusqu'à 62° de l'acide oléique, le gâteau d'acide palmitique régulière de la saponification est soumis à une cristallisation dans l'alcool. Le principe colorant est resté dans le produit brut; pour l'en séparer on chauffe l'huile mêlée de $SO^3.HO$ et de MnO^2 avant la saponification, la matière colorante est alors en détruite.

Propriétés. L'acide palmitique est inodore, inactif à la température ordinaire; il cristallise en aiguilles fines ou en paillettes nacrées, il fond à 62°, est volatil sans résidu quand on agit sur de petites quantités, mais chauffé en grande masse il se décompose. Chauffé avec l'acide nitrique il se détruit et donne des composés semblables à ceux que donne l'acide stéarique en présence de ce même acide.

Acide margarique. $C^{34}H^{33}O^4.HO$

Cet acide est un composé du radical margarile $C^{34}H^{33}O^2$, il a été découvert par Chevreul c'est un des corps les plus répandus dans la nature à l'état neutre de liberté mais le combinaison de ce radical avec les éléments de la glycérine, à l'état de margarine $3C^{34}H^{33}O^2/C^6$ Et en effet il est contenu dans l'huile d'olives et les autres huiles fixes, dans les graisses de suif etc.

Préparation. 1. On retire l'acide margarique de la margarine contenue dans l'huile d'olives en suivant le procédé ordinaire de saponification, acide en est comme l'acide ainsi obtenu est toujours accompagné d'acide oléique, on obtient l'acide margarique par le procédé suivant: On saponifie l'huile d'olives à une température assez basse pour la faire figer, on la soumet ensuite à la presse pour séparer la partie solidifiée ou margarine de la partie liquide ou oléine, on saponifie ensuite

par la potasse ou de la soude, il se forme un mélange de margarate ou d'oléate de potasse ou de soude et de la glycérine; on ajoute à la solution NaCl qui a la propriété de rendre les savons insolubles, on les recueille sur une toile, on les lave à l'eau bouillante mêlée de sel marin afin d'enlever la glycérine. Puis on dissout le mélange dans l'eau ordinaire et on précipite par un sel de plomb ou de chaux; il se forme dans le 1er cas un mélange d'oléate et de margarate de plomb; dans le 2e un mélange d'oléate et de margarate de chaux insolubles dans l'eau. Dans le 1er cas on prend le nouveau savon sur une toile, on le lave à l'eau chaude; on dessèche et on traite par une acide HCl pour le produit par l'action qui dissout l'oléate de plomb ou de chaux et laisse précipiter le margarate de PbO ou de CaO; on décante la partie dissoute, on filtre le résidu, on lave à l'alcool qui enlève les dernières traces d'oléate et le résidu est ensuite traité par HCl qui forme du HPb ou du CaCl et sépare l'acide margarique sous forme de couche huileuse qui se solidifie bientôt, on la lave, on la lave à l'eau bouillante et on fait cristalliser dans l'alcool pour enlever le PbCl ou CaCl et pour enlever le HCl en excès.

Réaction 1) $3\left\{\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{34}H^{33}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6} + \left\{\begin{matrix}Na^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} = \left\{\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} + 3\left\{\begin{matrix}Na^{3}\\C^{34}H^{33}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6}.$

2) $\left\{\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\Na\end{matrix}\right\}O^{2} + \left\{\begin{matrix}Ca\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\Ca\end{matrix}\right\}O^{2}$

3) $\left\{\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\Ca\end{matrix}\right\}O^{2} + \left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}Ca\\Cl\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}.$

2° On part de l'acide stearique du commerce, mélange d'acides stearique et margarique que l'on traite dans une cornue munie de son réfrigérant par de l'acide nitrique. C'est acide dès la 1re réaction oxyde 2 atg de C et 2 de H de l'acide stearique qui est ainsi transformé en acide margarique.

$\left\{\begin{matrix}C^{36}H^{35}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + \left\{\begin{matrix}N^{2}O^{5}\\N^{2}\end{matrix}\right\}O^{4} = \left\{\begin{matrix}N^{2}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}$ deutoxyde d'azote $+ \left\{\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + \left\{\begin{matrix}C^{2}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}$ acide carbonique et eau.

Ce produit est repris par l'eau bouillante qui entraîne l'acide nitrique en excès

r obtenir en faible quantité

Le sel de Pb est pris au sel de Cuivre
jusqu'à ce que le dernier devienne en plus petite

Mais on ne sait pas où s'arrêter dans cette voie
jusqu'à ce que l'oxydation continue, me mène à les sels
se rapprochant de plus en plus de l'acide formique

©BNUS

puis on le fait cristalliser dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion soit constant et ait atteint 60°; quant à ce qui passe dans le récipient vert il contient l'acide hydromargarique.

3) On l'obtient encore par distillation du suif, l'action de la chaleur transforme le suif en acide margarique, margarone, acroléine et en hydrocarbures huileux et même solides. Le produit de la distillation est saponifié par du KO qui n'a d'action que sur l'acide margarique et le sépare d'avec 4HO.

Propriétés. Excepté cristallise tantôt en aiguilles tantôt en paillettes nacrées, tantôt en masse compacte, plus ou moins radiée; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, sa dissolution dans l'alcool rougit le tournesol, il fond à 60°, chauffé en petites quantités à l'action de la chaleur il se volatilise entièrement, mais déjà quand on en a sur 100 gr. l'acide se transforme en partie en margarone, en dégageant du CO^2 et de la vapeur d'eau. Soumis à l'action de SO^3,HO il forme des acides sulfomargariques, hydromargarique, et méthomargarique, qui ont été étudiés par Frémy et qui serait d'après lui le 1er un acide copulé conformant du SO^3,HO et du $C^{34}H^{33}O^2$ $\left.\right\}O^2$; les 2 autres des hydrates de l'acide margarique. Traité par les alcalis il s'y dissout et forme des margarates qui cristallisent en paillettes nacrées d'un éclat argentin, les margarates ne sont pas encore bien connus.

Margaramide $C^{34}H^{33}O^2, AzH^2$

La margaramide s'obtient 1° par tous les procédés que nous avons décrit en parlant des amides. ~~2° en traitant par l'ammoniaque le chlorure de margarile~~; mais on l'obtient aussi par un procédé particulier qui consiste à traiter l'huile d'olives par l'alcool et à faire passer dans le mélange un courant de gaz ammoniac jusqu'à décomposition complète de la margarine, on lave ensuite le produit à

Une bouillante après l'ébullition l'alcool, et on fait cristalliser dans l'alcool la couche huileuse qui s'est formée et qui doit se solidifier par le refroidissement.

$$3\left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{34}H^{33}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6} + Az^{3}\left\{\begin{matrix}H^{3}\\H^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} + Az^{3}\left\{\begin{matrix}H^{3}\\H^{3}\\3C^{34}H^{33}O^{2}\end{matrix}\right.$$

Il se forme de la glycérine et 3 éq. de margarinide.

Ce corps est solide comme l'acide

margarique et fond comme lui à 60°. Traité par les alcalis sous l'influence de la chaleur il dégage de l'ammoniaque et donne des margarates alcalins. Ex.

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + Az\left\{\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}K\\C^{34}H^{33}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H.\end{matrix}\right.$$

Acide oléique $\left.\begin{matrix}C^{36}H^{33}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$.

Avant dire cet acide nous avons pas à cette série, examinons ou à dire ou de soi placer ici son histoire parce que son composé principal l'oléine accompagne toujours la margarine et la stéarine et que la composition de l'acide oléique est pour ainsi dire une moyenne arithmétique entre les formules des acides margarique et stéarique $\left.\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$ et $\left.\begin{matrix}C^{36}H^{35}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$.

Ce corps étant avec Chevreul fait une combinaison du radical oléyle et radicaux et combinant avec les éléments de la glycérine donne lieu à l'oléine, ce corps non moins répandu que la margarine accompagne cette dernière dans les huiles et graisses, les huiles siccatives contiennent aussi une oléine, mais elle est différente de l'oléine ordinaire dont nous nous occupons.

Préparation. On prépare l'acide oléique en se servant de la partie liquide à la température ordinaire d'huiles fixes, ce liquide est de l'oléine presque pure contenant des traces de margarine

Acides homologues de l'acide oléique.

Acide angélique $C^{10}H^{9}\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

" valérique $C^{10}H^{9}\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

" angélique $C^{10}H^{9}\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

" pyrotartrique $C^{10}H^{9}\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

" hypogéique $C^{32}H^{29}\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

" oléique et élaïdique $\left.\right\}$ $C^{36}H^{33}\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

©BIUP

114

Pharmacie F. WÜRTZ
Pharmacien de Première Classe
Ex-interne des Hôpitaux
Batignolles, 41
Boulevard des Batignolles
au COIN DE LA RUE MOSCOU
PARIS

on opère ensuite sur le mélange comme il a été dit au sujet de l'acide margarique, le résultat de cette opération est de l'acide stéarique mêlé d'acide oléique, dont l'odeur de l'huile d'olive contient presque toujours de l'oxystéarine. L'acide oléique est de l'acide stéarique moins plus de l'oxygène $C^{36}H^{33}O^{3}$ [illegible] mais M. Laurent considère cette formule comme hypothétique, [illegible] la règle générale, basée sur toujours les combinaisons organiques à titre de HO^{2} et non de HO, [illegible] le rapport de combinaison doit encore toujours être pris en vue à cet [illegible] on connaît l'acide oléique pour formule brute $C^{36}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{33}O^{3} + O^{2} = HO^{2} + C^{36}H^{33}O^{3}$.

Pour préparer l'acide oléique, on saponifie le produit par de l'ammoniaque et on traite par Ba Cl. Il se forme du oléo-stéarate d'ammoniaque et il se précipite un mélange d'oléate et d'oxystéarate de baryte; on reprend par de l'alcool bouillant qui dissout l'oléate sans dissoudre le oxystéarate, on décante, on évapore, et le produit de l'évaporation est traité par de HCl ou l'acide sulfurique étendu dans une fiole bien bouchée, l'acide oléique se sépare et est lavé par l'eau bouillante. L'acide ainsi obtenu est pur, mais ne se conserve pas longtemps, il rancit et devient brun.

Propriétés. C'est un liquide incolore quand il est pur, inodore, huileux, jaunâtre, agréable, se rapprochant à l'air il se colore en brun par suite d'une oxydation ménagée, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, il commence à se figer vers 14°. Chauffé en présence de l'oxygène, il absorbe ce gaz très rapidement. L'acide oléique ordinaire distillé en masse se décompose et donne de l'acide sébacique, l'acide oxystéarique ne donne plus d'acide sébacique par la distillation. Soumis à l'action de l'acide ou l'oxygène il donne des acides sébaciques, hydrosébaciques, et oléiques dont M. Fremy a donné la composition. Soumis à l'action de l'acide nitrique, les acides gras en général se résolvent en homologues inférieurs de la série monoatomique qui

sont toujours volatils et en termes correspondants de la série diatomique ou acide fixe, cette action de l'acide nitrique sur les acides gras est très lente et les produits de la distillation ont le vin d'être rendant séparables jusqu'à ce que l'action soit complète.
Les acides volatils qui se produisent sont les 10 premiers termes de la série monoatomique, acides formique, acétique, butyrique, valérique, caproïque ..... capryque, quant aux acides fixes ils sont probablement des produits de l'oxydation ultérieure des acides volatils de la série monoatomique, et ils appartiennent à la série qui a pour type l'acide oxalique, ce sont les acides succinique, adipique, pimélique, subérique et sébacique.
La vapeur nitreuse convertit l'acide oléique en un acide isomère, l'acide élaïdique, il est solide, cristallise, fond de 44 à 45°. La solution alcoolique rougit le tournesol ce qui n'a pas lieu pour la solution alcoolique de l'acide oléique. Distillé en petites quantités il se volatilise, chauffé en grandes masses il se décompose.
Chauffé avec KO, HO, l'acide oléique ou son isomère se dédouble en palmitate et en acétate de potasse, cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

$$C^{36}H^{34}\left.\begin{matrix}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^{32}H^{31}O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Mélange de palmitate et d'acétate de potasse, dégagement d'hydrog.

+ vol. d'amphigène
20 parties d'eau
100 °

Acide stéarique.

$$C^{36}H^{35}\left.\begin{matrix}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Cet acide est une combinaison du radical stéaryle avec H et O, sa formule est $C^{36}H^{35}\left.\begin{matrix}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$; ce corps est pour M. Chevreul existe à l'état de stéarine (combinaison du radical stéaryle avec les éléments de la glycérine) dans la plupart des graisses consistantes le suif par ex., c'est aussi de ces graisses qu'on le retire.
Dans les laboratoires on peut obtenir l'acide chimiquement pur.

©BIUP

117

©BIUP

118

Pour cela on traite la masse concrète du nitre moulée par KO,HO, le savon potassique mélangé de moyanate et de stearate de potasse, est décomposé par HCl, il y a formation de KCl et mise en liberté des acides stearique et moyanique qui restent mélangés à l'état de précipité, le précipité filtré, lavé à l'eau bouillante est dissous dans l'alcool bouillant et précipité par une solution bouillante et alcoolique de BaO,HO, $C^{4}H^{3}O^{3}$ il se forme de l'acide stearique anhydre qui reste dissous dans l'alcool, et plus du stearate de BaO insoluble dans l'alcool et du moyanate soluble; on filtre le précipité de stearate, on lave à l'alcool bouillant et on le décompose par du HCl également bouillant; l'acide stearique se sépare sous forme de couche huileuse, se concrète par le refroidissement, on filtre de nouveau, on lave à l'eau bouillante et on fait cristalliser dans l'alcool. On pourrait obtenir cet acide pur en purifiant l'acide stearique du commerce, à cet effet on le fait cristalliser plusieurs fois de suite dans l'alcool jusqu'à ce que le point de fusion soit constant vers 75°.

Propriétés. Cet acide à l'état pur est solide, il cristallise en aiguilles nacrées, il est sans odeur, sans saveur, son point de volatilisation est 76°, son point de fusion 75°. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, chauffé en petites quantités il distille sans altération, mais chauffé en masse, il se décompose.

Chauffé avec de NO^{5},HO il s'oxyde et se transforme d'abord en acide moyanique, mais si on prolonge l'action de l'acide nitrique, il se forme bientôt de l'acide subérique, de la série diatomique, série parallèle.

Soumis à l'action de PhO^{5} anhydre, l'acide stearique perd $2HO$ et se transforme en $C^{36}H^{33}\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$ liquide huileux peu connu, mais sa formule a conduit M. Jeanonin à l'hypothèse suivante, il considère ce corps comme l'oxyde du radical

oléique, ou en mot comme un aldéhyde, il serait facile de vérifier la nature de ce corps si c'était en effet un aldéhyde, agité avec du sulfite de KO ou de NaO, il se combinerait immédiatement, de plus soumis à un agent oxydant, il se hisserait en acide oléique.

Stearate — Et acide, forme des sels, les sels alcalins sont solubles et cristallisables, les stearates métalliques sont insolubles et amorphes. Le stearate neutre de KO est aussi soluble dans l'eau, mais si on verse dans une grande masse d'eau la solution aqueuse concentrée, il se décompose en KO,HO qui reste dissous et en bistearate qui se précipite.

$$2C^{34}H^{35}O^{2}\left.\begin{matrix}\\2K\end{matrix}\right\}O^{4}+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2}=\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^{2}+\left.\begin{matrix}2C^{36}H^{35}O^{2}\\K,H\end{matrix}\right\}O^{4}$$

Ceci a conduit certains chimistes à considérer cet acide comme dialomique et à doubler sa formule; cette particularité ne les gêne pas, car ce serait faire là dans la série monatomique une idée difficile à remplacer.

Applications. Les applications sont au nombre de deux: 1. les bougies. 2. les savons et les emplâtres. Les acides solides dont le point de fusion est élevé servent à la fabrication des bougies, les acides mous et liquides servent aux savons et emplâtres.

Bougies. Dans la fabrication des bougies on emploie le plus souvent le suif, on peut aussi employer les graisses de selles des chattes, des lapins de la vaisselle, l'huile de palme enfin. Le produit varie suivant la nature des corps gras employés.

Préparation à l'aide du suif de Mouton. Dans la fabrication des bougies on emploie le plus souvent. On saponifie le suif par de la chaux hydratée dans un vaste cuvier en fer vitré qu'on chauffe en y faisant arriver un courant de vapeur d'eau. On prend ordinairement par opération 1000 kg de suif, on le jette dans la cuve et on élève la température à 100°, cela fait on y ajoute 10 à 15 % de chaux sous forme de lait de chaux.

©BIUP

121

©BTUP

122

Un puissant agitateur à palettes agite continuellement la masse, cette saponification se fait facilement, l'ouvrier est assuré à la fin de la saponification par la cessation du mouvement de l'agitateur, car vers la fin de la réaction le savon se prend en masse compacte, le séparateur ne savon de chaux étant insoluble, on continue de chauffer jusqu'à ébullition, on coupe ensuite le savon cuit en petits cubes de la grosseur d'une noix. On transporte dans une autre cuve où on décompose le savon par 20 % d'acide sulfurique étendu d'eau, il se forme ainsi du sulfate de chaux qui se précipite et il reste en dissolution ou en suspension dans l'eau un mélange de glycérine, d'acides margarique et oléique et oléique, on décante dans un 3e cuve et on fait bouillir avec de l'eau légèrement acidulée de 50° afin d'enlever complètement la décomposition du savon. On décante une 2e fois et on fait bouillir de nouveau avec de l'eau ordinaire et on laisse refroidir, les acides gras se solidifient bientôt dans de grands moules de fer blanc où on les décante étant encore liquides, quand la masse est refroidie on l'introduit dans un coussin de laine et on la soumet à l'action d'une presse hydraulique qui opérant d'abord à froid et ensuite à une température de 30° exprime l'acide oléique qui s'écoule et laisse à l'état de tourteaux blancs les acides margarique et stéarique. L'acide oléique est reçu alors dans des caves fraîches où il se refroidit. On remplit ensuite à la fabrication des savons, prend un bouilleur à cons mis, épaulés, lavés à l'eau chaude et légèrement acidulée de 50° qui a pour but de dissoudre le Fe^2O^3 provenant de la presse et de retirer les impuretés qu'ils peuvent contenir, on les clarifie ensuite avec de l'albumine et on les maintient dans des cuves à une température qui ne doit pas être inférieure à 70° ni dépasser 75°, on sait alors le froid et le procédé de

une couche d'une mince couche d'acide stéarique solidifié, les moules sont aussi chauffés à 70°, après quoi on y verse le mélange d'acides margarique et stéarique en leurs dans la cire et parfaitement homogène. Ces acides se solidifient ainsi lentement et en chauffant ainsi à 70, on évite la cristallisation des acides cristallisation qui pourrait nuire à leurs propriétés adhérentes. Après leur solidification, les bougies sont enlevées au moule, soumises à l'action du polissoir et empaquetées.

La Mèche est une tresse de coton à 3 brins plongée préalablement dans un bain d'acide borique contenant 1 et 1/2 % d'acide qui a pour but de donner à la mèche sous l'influence de la chaleur un mouchement de station qui maintient ainsi continuellement le bout supérieur de la mèche à l'endroit où la flamme est la plus chaude, en sorte que cette mèche ne consume en totalité, les mèches sont maintenues dans l'axe du moule à bougie.

Les bougies palmitiques se préparent avec l'huile de palme par le même procédé que ci-dessus. Quand on a des graisses de rebut on emploie une méthode particulière, la saponification sulfurique. On emploie le SO^3H^2O pour que il détruise les matières étrangères que à 100° il a la propriété de former avec les éléments de la stéarine de la margarine de l'oléine des acides gras que l'on a nommés sulfogras (acides sulfostéarique, sulfomargarique, sulfoléique, sulfolitique). On transforme les acides gras des graisses en acides sulfogras en les traitant dans des chaudières par du SO^3H^2O bouillant. Ces acides sulfogras sont ensuite traités par l'eau qui décompose ces acides doubles, regénère SO^3H^2O et sépare les acides gras. Ces acides noirs étant traités dans une 2e chaudière et ramenés à un courant de vapeur d'eau surchauffée

©DDIIP

125

©RTUR

126

qui saponifie les principes gras qui auraient pu échapper à l'action de SO^3 en effet

$$3C^{36}H^{35}O^2 \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^6 + \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^6 = 3C^{36}H^{35}O^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^6 + \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^6$$

on fait bouillir de nouveau avec de l'eau qui retient la glycérine et SO^3 en excès quand aux acides il se concentrent et sont traités comme ci-dessus.

Savons

On appelle savon toute combinaison d'un acide gras avec une base. Les savons se divisent en savons solubles ou alcalins (savons de potasse ou de soude) et en savons insolubles ou métalliques (emplâtre ordinaire).

I. Savons alcalins. Ils se divisent en savons mous formés par la potasse et en savons durs formés par la soude. Ces savons se préparent en traitant les huiles de lin, de colza, de genièvre même à l'ébullition par du dissolution de KO, HO ou NaO, HO. Le savon vert du commerce est toujours vert, cette couleur n'est pas naturelle, elle est due à des traces d'indigo; de plus il n'est pas pur, il retient en suspension la glycérine, leurs de potasse et près de ~~7~~ 54 ou ~~12~~ 16 % d'eau. Les savons durs se divisent en savons blancs qui retiennent 45 % d'eau et en savons marbrés ou de Marseille qui ne retiennent que 30 %. Ils se préparent dans des appareils spéciaux en saponifiant les huiles par du KO, NaO, HO, quand la saponification est terminée, on ajoute du $NaCl$ qui sépare le savon et le porte à la partie supérieure en le rendant insoluble; le savon est ensuite enlevé de la surface du liquide, transporté dans une chaudière, battu et coulé en pains. Les marbrures du savon de Marseille sont dues à la présence du sulfure de fer. Les savons se préparent de même par saponification de l'huile d'olives par de la soude plus pure. Au moment de la coulée on ajoute au savon

la coutelle ou l'oeuf. On obtient les savons transparents en dissolvant le savon ordinaire dans l'alcool, on coule la solution dans de petits moules, l'évaporation de l'alcool donne lieu à la solidification du savon qui devient tout à fait transparent.

Analyse generale des savons.

Dans un savon il y a à rechercher 1°. la quantité d'eau qu'il contient, ce qui est le plus facile, on prend un poids quelconque 100 g par ex. et on le met à l'étuve, on pèse de temps en temps avec une balance de precision et quand le poids de l'échantillon ne change plus, on pèse une dernière fois, la différence des 2 poids donnera la quantité d'eau. 2°. l'alcali libre, car les savons contiennent le plus souvent de la potasse ou de la soude en excès, voici comment on procède, on incinère un poids déterminé de savon, le savon se décompose donne des carbures d'hydrogène et autres matières volatiles, il reste du carbonate de potasse qui contient toute la potasse contenue dans le savon, on traite par l'eau qui dissout KO,CO^2, on se sert d'une dissolution titrée de 50,80, soit une dissolution de 1/10, 50 gr d'acide pour mono hydrate neutralisent comme on sait 4,87 de potasse, je prendrai donc 50 cc de ma solution acide, supposons que nous ayons incinéré 100 g de savon et que les cendres aient été traitées par une quantité d'eau telle que la solution qu'elle occupe un volume d'un litre, je verserai cette solution dans une pipette graduée de 100 cc et j'en laisserai couler peu à peu dans la solution acide jusqu'à ce que le dégagement de CO^2 ayant cessé, la solution ne rougisse plus le papier de tournesol bleu, j'observerai alors le volume de solution alcaline que j'aurai employé, supposons qu'il soit de 33 cc et j'aurai ici 33 cc de solution alcaline correspondent à 4,87 de KO

©PTIIP

©BIUP

Acide lactique. Voir page 338

100 cc de cette solution qui représentent 100 gr de savon correspondraient à $\frac{4,807 \times 100}{33}$ ce qui revient à 14,56 % de potasse. Si le savon est à base de soude, le titre de l'imprégnation est du Cº,160 et dans ce cas 5 gr. de SO³H0 correspondent à 3,185 de NaO; j'aurai pour le titre alcalin du savon $\frac{3,185 \times 100}{33}$ en supposant toujours que l'on ait pris 100 gr de savon, que ses cendres aient été dissoutes dans 100 cc d'eau et qu'il ait fallu 33 cc de cette solution pour saturer 5 gr de SO³.

3. Les acides gras. On prend 10 gr du savon à analyser qui est dissout dans de l'eau distillée, on le mélange avec 10 gr de cire blanche et on le traite par un acide faible qui chasse les acides gras à une température qui les maintient à l'état liquide. La cire jaune but de ce mélange si ces acides gras, de les absorber pour devenir dure; par le refroidissement cette cire donne de la consistance et permet de les séparer facilement de l'eau acidulée, on les convertit ensuite avec de la magnésie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz qui donne ainsi le poids des acides gras contenus dans 10 gr de savon.

Acide oléique. $C^{36}H^{33}O^{2}\}O^{2}$. Voir page 606

Cet acide est très répandu dans les corps du règne qui contiennent cette acide oléique libre, le palmytate de mélisyle $C^{30}H^{31}O^{2}\}O^{2}$ ou myricine. On sépare facilement ces 2 combinaisons l'une de l'autre, il suffit d'épuiser pour cela la cire blanche par l'alcool à chaud; l'alcool dissout l'acide et laisse déposer par refroidissement, quant à la myricine, elle est presque insoluble dans l'alcool, cependant comme l'insolubilité des corps n'est pas absolue, l'acide ainsi obtenu n'est pas chimiquement pur, il retient des traces de myricine, pour l'avoir pur on le dissout de nouveau dans l'alcool et on le précipite de sa dissolution par de PbO qui forme un oléate de plomb très soluble dans l'alcool, ce oléate

où le traite ensuite par un acide faible.

Il existe aussi dans le cire de Chine à l'état de cérotate de myricyle $\left.\begin{matrix}C^{54}H^{53}O^2\\C^{54}H^{55}\end{matrix}\right\}O^2$, on l'en extrait facilement en la traitant par de l'hydrate de potasse

$$\left.\begin{matrix}C^{54}H^{53}O^2\\C^{54}H^{55}\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^{54}H^{55}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 \text{ alcool myricique} + \left.\begin{matrix}K\\C^{54}H^{53}O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Le cérotate de potasse qu'on traite ensuite par un acide HCl pour a. Cet acide qui a pour point de fusion 78° est encore peu étudié ainsi que ses dérivés.

Il est pour finir cette 1re série l'acide correspondant au radical positif méthyle; cet acide non encore étudié s'obtiendrait en oxydant l'alcool méthylique.

$$\left.\begin{matrix}C^{60}H^{61}\\H\end{matrix}\right\}O^2 + O^4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^{60}H^{59}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 \text{ acide méthique.}$$

Acide benzoïque. $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Avant de passer à la série diatomique, nous allons d'abord étudier une série voisine des acides monoatomiques, série qui a pour type l'acide benzoïque. Cet acide ne ressemble pas aux acides déjà étudiés, pourtant on peut le rattacher facilement à cette série en comparant par ex. l'acétyle et le benzoïle. L'acétyle $C^4H^3O^2$ peut se dédoubler en C^2O^2, C^2H^3, de même le benzoïle $C^{14}H^5O^2$ peut se dédoubler en $CO^2 + C^{12}H^5$ (oxyde de carbone et phényle); le phényle lui-même se dédouble en $C^{12}H^4$, H. or $C^{12}H^4$ peut être considéré comme 4 C^2H^2 dans lesquels 4 H sont remplacés par 4 équivalents de carbone, le benzoïle se rapporte donc à C^2O^2, C^2H^2 et H, corps types qui servent aussi de départ à tous les radicaux de la série monoatomique.

Radical benzoïle $C^{14}H^5O^2$.

Les principaux composés du radical benzoïle sont l'acide benzoïque. Ce corps existe à l'état libre dans le benjoin, il est de plus un produit d'oxydation du Baume du Pérou, du baume de Tolu, de l'essence de cannelle, il est

©PIUP

On peut aussi préparer l'acide benzoïque de la manière suivante:
1°. On dissout 4 p. de benzoïne dans 3 p. d'alcool, auquel on ajoute une solution de 60 p. KaO dans 8 p. HO et 2 p. d'alcool; on distille, formation de benzoate de soude qu'on traite ensuite par HCl.
Ce procédé donne 180 p. 100.

2. Lu bien on fait une solution alcoolique de benzoïne, on y ajoute HCl et on distille, formation de benzoate d'éthyle qu'on traite à l'ébullition par KO.NaO; formation de benzoate de NaO qu'on traite par HCl.

3. Un procédé industriel consiste à chauffer l'acide phénique $C^{12}H^6O^8$ avec un alcali, formation d'acide carbonique et d'acide benzoïque, sans excès d'alcali donnerait de la benzine $C^{12}H^6$.

Préparation.

enfin un des produits de la digestion des principes (cassine, fécule, albumine, etc.)

On le retire ordinairement du benjoin, et on ne peut guère préparer de cette manière qu'un peu acide pharmaceutique, il doit alors se présenter à une couleur ou brun violacé qui lui a engagé les noms de benjoin noir, noir commun, noir opaque. On réduit la résine en poudre, on l'entremêle de cette afin de faciliter l'action de la chaleur, on mélange on la place dans un vase ou sur les parois duquel on colle une double feuille de papier joseph, ce dernier a pour but d'arrêter les matières colorantes, les hydrocarbures. Enfin le papier joseph est recouvert d'un cône en papier ordinaire. On chauffe doucement le vase, les vapeurs d'acide benzoïque traversent le papier joseph et viennent cristalliser contre les parois du cône en longues aiguilles très blanches que l'on enlève ensuite soigneusement avec une boule de plume. Ce procédé est le plus exact, il ne donne que 2 à 3 p. de $C^{14}H^{5}O^{2}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$ 0/0 de benjoin, mais c'est le seul procédé convenable pour produire dans la chaudière médicinal ayant les propriétés pharmaceutiques requises. L'acide peut se obtenir plus facilement et à meilleur marché, car le benjoin donne alors ≈ 140 g. par kilo de produit, ce procédé consiste à faire bouillir la résine pulvérisée avec du lait de chaux, il se forme ainsi du benzoate de chaux soluble et du résinate insoluble, on filtre la liqueur bouillante et on la traite par HCl

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\left(Cl^{2}+2\left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\2(a)\end{matrix}\right\}O^{4}=\left.\begin{matrix}(a)\\(a)\end{matrix}\right\}\left(Cl^{2}+2\left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\2H\end{matrix}\right\}O^{4}\right.$$

on obtient du $CaCl^{2}$ soluble et de l'acide benzoïque insoluble, on filtre, on lave le précipité à l'eau bouillante et on fait cristalliser dans l'alcool.

Enfin on le retire de l'urine des herbivores, on fait bouillir avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, l'acide hippurique ($C^{18}H^{9}NO^{6}$) contenu dans cette urine se transforme en acide benzoïque, quand on HCl on a pour jusqu'à

point n'y prouvait aucune modification qu'il n'agissait que par sa seule présence,
M. Fuchsmann croit que cette décomposition en apparence cache se compose
réellement de 2 actions chimiques, dans la 1re HCl enlève en combinaison avec les eaux
en présence, combinaison qui se détruirait de nouveau dans la 2e pour reformer HCl
à l'état de bre et l'acide benzoïque. $C^{14}H^{8}O^{6} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}H\\C^{14}H^{5}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} + C^{4}H^{5}O^{4}$ glycide.
L'acide benzoïque se précipite par refroidissement sous forme de paillettes
nacrées, obtenue par cette méthode l'acide est pur, mais il conserve toujours
une odeur d'urine de cheval et comme remède il n'a aucune valeur.

Propriétés. Ce corps est solide, il cristallise en paillettes nacrées ou en fines aiguilles prismatiques,
il est incolore, inodore quand il est pur (extraction du benjoin par la chaux, par
quelle qu'autre méthode pour le préparer il conserve toujours une odeur
d'urine ou de benjoin). Il est peu soluble dans l'eau, il faut environ pour se
dissoudre 200 p. d'eau froide et 25 d'eau bouillante, il est assez soluble
dans l'alcool, sa solution alcoolique rougit le papier de tournesol. Il fond
à 120°, à 145° il se sublime déjà assez rapidement, il bout à 239°.
Quand on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé
au rouge, il se dédouble en benzine et acide carbonique $C^{14}H^{6}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}$.
Soumis à l'action du chlore il en paraît et ne change pas. Traité par le chlore
il donne les acides chlorobenzoïques $C^{14}H^{5}ClO^{4}$ ou trichlorobenzoïque $C^{14}H^{3}Cl^{3}O^{4}$
suivant le plus ou moins de chlore employé et aussi suivant la durée de
l'action du gaz. Chauffé avec l'acide nitrique fumant il donne de
l'eau et de l'acide nitrobenzoïque $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}NO^{4}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\NO^{4}\end{matrix}\right\}O^{4}$.
Quand on le soumet à l'action d'un mélange d'acide fumant et d'acide

137

©RTIIP

138

suffisaigne ordinaire, il se forme de l'acide binitrobenzoïque $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\2H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}2H\\2H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2,NO^4\\NO^4\end{matrix}\right\}O^2$ 139

recevoir l'affinité de SO^3 pour HO qui détermine la formation d'une 2e molécule d'acide nitrique; cette dernière dépend d'une partie de H contenue dans le radical benzoïle même.

L'acide chromique chauffé avec l'acide benzoïque ne donne aucune odeur particulière; mais chauffé avec l'acide cinnamique il donne de l'hydrure de benzoïle facile à reconnaître à son odeur; ce corps sert ainsi à distinguer les 2 acides benzoïque et cinnamique.

L'acide sulfurique dissout l'acide benzoïque qui se trouve précipité par l'eau comme altération de cette dissolution; SO^3 anhydre se transforme en acide sulfobenzoïque.

Chauffé avec le pentachlorure de phosphore il donne du chlorure de benzoïle.

Benzoates — Parmi les benzoates les uns sont solubles dans l'eau, tels sont les benzoates de chaux de soude, de potasse qui se préparent directement en traitant les bases par l'acide benzoïque, les autres sont plus ou moins solubles, tels sont les benzoates de plomb, d'argent, de fer, sont insolubles et se préparent par double décomposition.

Chlorure de benzoïle

(Découvert par Liebig)

+ pentachlorure de phosphore

Ce corps se prépare en traitant l'acide benzoïque par $PhCl^5$ sous l'influence de la chaleur $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}PhO^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^3$ oxychlorure de phosphore $+ \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}Cl^2$ ions qui se décompose immédiatement en HCl et en chlorure de benzoïle. Comme le chlorure de phosphoryle bout à 110°, le chlorure de benzoïle à 196 il est facile de le séparer et de ne recueillir que ce qui distille à 196°. Le chlorure de phosphoryle qui se forme dans un benzoate alcalin donne une nouvelle quantité de chlorure de benzoïle + l'acide phosphorique ordin.

$$\left.\begin{matrix}PhO^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3C^{14}H^5O^2\\3K\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PhO^2\\K^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3C^{14}H^5O^2\\3Cl\end{matrix}\right.$$

Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur très vive qui affecte la vue

140

D = 1196
bouilt 196
Dissym 498
augmentant à 4 volume
Huile avec une flamme bleue de vert

tées plus lourd que l'eau et comme il est insoluble dans ce liquide il tombe au fond mais la décomposition ne laide pas à avoir lieu $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O^{2} = \begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\ H\end{matrix}\right\} O^{2}$.
Si l'on mélange le chlorure de benzoïle à un liquide appartenant au même type que l'eau, il doit alors par la décomposition donner ainsi lieu :
$C^{4}H^{5}Cl^{2} + \left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\ H\end{matrix}\right\} O^{2} + \left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\ C^{14}H^{5}O^{2}\end{matrix}\right\} O^{2} = \left.\begin{matrix}H\\ C^{4}H^{5}O^{2}\end{matrix}\right\} O^{2} + \begin{matrix}C^{4}H^{5}\\ Cl\end{matrix}$ éther chlorhydrique,
en laissant l'acide benzoïque en présence du chlorure d'éthyle donne lieu à une nouvelle réaction inverse de la 1re et il se forme de l'éther benzoïque et du HCl. ces réactions s'accompagnent toujours de sorte que parmi les produits définitifs on trouve toujours un mélange d'acides benzoïque et chlorhydrique et des éthers correspondants. Le chlorure de benzoïle traité par l'ammoniaque donne de la benzamide et de l'acide chlorhydrique.
$\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\ Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Az H^{2}\\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Az H^{2}\\ C^{14}H^{5}O^{2}\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}$, cette décomposition s'opère à froid, car la benzamide est insoluble dans l'acide chlorhydrique et que les corps qui se trouvent en présence sont de véritables combinaisons binaires auxquelles on peut encore rattacher ainsi que la loi de Berthollet.
Le benzoïle forme avec le soufre une combinaison analogue à l'acide thioacétique, en fait le benzoïle se combine à l'hydrogène pour former l'hydrure de benzoïle ou essence d'amandes amères.

Hydrure de benzoïle $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\ H\end{matrix}\right\}$ ou Essence d'Amandes amères

Ce corps existe tout formé dans le kirsch, dans les eaux de laurier-cerise, et d'amandes amères, il ne préexiste pas dans le noyau de cerise, dans l'amande amère ou dans la feuille de laurier cerise, il doit se former à un corps tout particulier, l'amygdaline $C^{40}H^{27}AzO^{22}$ principe soluble qui dans les noyaux de cerises, dans les amandes amères en

©BIUP

Voici l'action de l'emulsine sur l'amygdaline

1) D'après Liebig et Wöhler.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = 2\,C^{14}H^{6}O^{2} + HAz + C^{6}H^{6}O^{6} + C^{2}H^{2}O^{4} + 4\,HO$$

2) D'après Gerhardt.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 4\,HO = C^{14}H^{6}O^{2} + HAz + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

On prend qqs. l'eaux d'amandes amères avec de la nitrobenzine. Pour constater la présence de cette dernière on fait bouillir comme l'eau à emploi avec un peu d'acide acétique et de limaille de fer; s'il y a de la nitrobenzine, il se formera de l'aniline qui en présence d'un hypochlorite donnera

Amygdaline.

leur cuit à un ferment azoté ordinaire, la synaptase, ou ferment en présence de l'eau détermine la destruction de l'amygdaline et donne de l'huile essentielle, de l'hydrure de benzoïle et du glucose. $C^{20}H^{27}AzO^{11} = C^{2}AzH + 2C^{14}H^{6}O^{2} + 7H^{2}O + C^{12}H^{12}O^{12}$ glucose

Pour obtenir une quantité considérable d'hydrure on contuse le tourteau d'amandes, on le place pendant 24 heures en présence d'eau froide et on ajoute une dissolution de 30 à 40 cendres, dans un alambic bien bouché, et l'alambic possède un double fond disposé de manière à éviter la mousse du liquide pendant la distillation. Après 24 h de repos on distille en chauffant avec précaution, car l'albumine contenue dans les amandes fait facilement mousser le liquide. Le liquide qui distille laisse bientôt déposer l'hydrure sous forme de petites gouttelettes, et l'hydrure n'est pas pur, il est accompagné de HCy, dû à la présence de cet acide qui s'est formé par la saponification. Pour le purifier on le distille avec du $H^{2}O$, de $H^{2}O$ neutralisé par HCy et laisse distiller l'hydrure de benzoïle pur, on pourrait aussi le séparer de HCy en profitant des différences de volatilité de ces 2 corps, le point d'ébullition de HCy étant 26° et celui de $C^{14}H^{6}O^{2}$ étant 180°. Il existe un 3e moyen de purification qui consiste à agiter le produit brut avec un mélange de FeCl et de CaO, HO et un mélange donne bon à la formation de FeOCl, HCl, CaCl, le produit de fer absorbe rapidement HCy et laisse ainsi l'hydrure pur. Ce corps a pour formule $C^{14}H^{6}O^{2}$, H, il est liquide incolore, très réfringent, d'une odeur caractéristique, il est plus dense que l'eau et y est très peu soluble, il est soluble dans l'alcool et brûle avec une flamme ~~[illegible]~~ lumineuse. Au contact de l'air il s'oxyde et donne de l'acide benzoïque. Soumis à l'action du chlore, il fournit différents produits chlorés peu

D = 1,043
Bout à 180
volatil sans rendre

connus; ou mieux à l'action de $PhCl^3$ il donne de la chlorobenzoïne ou hydrure de chlorobenzoïle $\left.\begin{matrix}PhCl^3\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5Cl^2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PhO^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}$ chlorure de phosphoryle

fournit à l'action de NO^5 fumant il donne de l'hydrure de nitrobenzoïle $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5NO^4O^2\\H\end{matrix}\right\}$

Benzoïne

Le benzoïle forme enfin la benzoïne ou benzoïlure de phényle. Ce corps appartient à la classe des acétones; c'est un le résultat de la combinaison d'un radical hypothétique le benzoïle avec un hydrocarbure radical positif, ici le phényle. Sa formule est $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}$. Ce corps se prépare en distillant du benzoïate de chaux et de baryte; il se forme de la benzoïne et du carbonate de chaux ou de baryte. $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^{14}H^5CO^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO^2\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}$ benzoïne.

Le produit brut est impur et contient toujours de la benzoïne ou hydrure de phényle, la benzoïne est solide et cristallisée.

Radical Tholuyle $C^{16}H^7O^2$

Ce radical entre dans la composition de l'acide tholuique, acide que l'on prépare en chauffant du cymène dit de l'acide nitrique. Le cymène est un hydrure de radical $C^{20}H^{13}$, il est partie de l'essence de cumin qui est formé d'hydrure de cumyle et de cymène. Le cymène se trouve aussi dans la benzine du commerce.

Pour la préparation de l'acide tholuique on se sert d'un acide nitrique mélangé de 6 fois son poids d'eau, on prend ensuite 5 fois partie de ce mélange pour 1 partie de cymène, on distille, on rectifie 2 à 3 fois, la couche huileuse de cymène disparaît peu à peu pour se transformer en acide tholuique. L'acide dilué est indépendant, si on prend de l'acide nitrique plus concentré, l'action se fait plus rapidement, mais dans ce cas une action secondaire a lieu et l'acide tholuique déjà formé est lui-même transformé en grande partie en acide nitrotholuique

Glande mitrique 6 convertit chaud - lanoïque

3 Mol. l'hydr. traité par 2 AgH^{3} m à $H^{6}E + C^{142}H^{18}Ag^{2}$ bary hydromide qui est la mainine

Le sulfure ammonique forme avec lui la sulfolanine $C^{14}H^{6}S^{2}$

©BIUR

146

$$\left.\begin{matrix} NO^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^{16}H^{10}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} NO^4, C^{16}H^{10}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$ voici d'ailleurs la réaction

de NO^5 sur le cymène $C^{20}H^{14} + O^{10} = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{10}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + C^4H^2O^8$

Les cristaux qui viennent peu à peu dans le mélange deviennent de plus en plus abondants et on les fait dissoudre et cristalliser dans l'alcool, mais comme il peut contenir de l'acide nitrothymique, on dissout la solution dans l'eau bouillante par du BaO, HO il se forme du thymate soluble et du nitrothymate insoluble, on filtre et on traite la solution par du HCl, enfin, comme l'acide ainsi obtenu peut encore contenir de la résine, on le traite par de la chaux, il se forme du thymate soluble et des résinates insolubles, on filtre et on traite la solution par du HCl, on obtient ainsi l'acide pur qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Cet acide est solide et cristallise en aiguilles blanches fines, quand il est pur il n'a ni odeur ni saveur, il se sublime en belles aiguilles. Traité par NO^5 fumant il donne de l'acide nitrothymique. Quand on fait passer en vapeur avec la chaux sur un tube chauffé au rouge dans un tube en porcelaine, l'acide thymique se dédouble en acide carbonique et en thymène. $C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^8 + C^2O^4$; l'acide benzoïque donne dans le même cas de la benzine et du CO^2. $C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4$.

Acide cinnamique $C^{18}H^8O^4$.

Cet acide rapportant plus directement à la série du benzoïle, car sa formule brute est $C^{18}H^8O^4$, on y arrive par en ajoutant C^4H^2 à l'acide thymique mais l'ensemble, ses propriétés et celles de ses combinaisons le rapprochent entièrement de l'acide benzoïque. 2° de plus il se trouve des acides thymique et cylonique dans les mêmes conditions dans lesquelles se trouve l'acide benzoïque vis à vis des acides mangnique et styracique, car la formule de

l'acide cinnamique est une moyenne entre les formes des acides benzoïque et salicylique; telles sont les raisons qui nous ont conduit à placer l'histoire de cet acide après celle de l'acide benzoïque.

Cet acide existe toute formé dans le baume du Pérou, le baume de Tolu, dans le styrax; il est un produit d'oxydation de l'essence de cannelle. La formule est $C^{18}H^{8}O^{2}\left\{\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O^{2}$.

Préparation. On peut prendre du baume du Pérou qui est traité par le lait de chaux, il se forme du cinnamate soluble et des résinates insolubles, on filtre et on traite le soluté de cinnamate par HCl qui sépare l'acide cinnamique, qui se dissout peu puisque insoluble dans l'eau, on filtre, on lave à l'eau froide et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. 2. On peut partir du baume de tolu qui est traité par une solution de carbonate de soude; cette solution est filtrée à épuiser le baume, la solution qu'on obtient est agitée avec 1/6 filtrée à chaud pour séparer le cinnamate des résinates de chaux insolubles et le cinnamate est traité par HCl.

3. On peut encore partir de styrax qui est traité avec 6 fois son poids d'eau.

Propriétés. Cet acide cristallise tantôt en aiguilles prismatiques brillantes, tantôt en lames nacrées, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à 129° bout à 295°, les cinnamates sont de sels que leur belle cristallisation rend très intéressants. Chauffé avec KO, HO ou avec l'acide cinnamique il donne un carbonate et benzoate de chaux $C^{18}H^{8}O^{2}\left\{\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O^{2} + K^{2}\left\}O^{2}\right. = C^{14}H^{5}O^{2}\left\}O^{2}\right. + C^{14}H^{5}O^{2}\left\}\begin{matrix}K\\ H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}$. Soumis à l'action de l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, l'acide cinnamique donne parmi ses produits d'oxydation l'hydrure de benzoïle, cette réaction est à distinguer de l'acide de l'acide benzoïque qui lui ressemble sous les autres rapports. Chauffé

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2} \\ Ca \end{matrix}\right\} O^{2} \qquad \left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} Ca \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

+ eu d'éliminer l'alcool qui passe dans l'éther
puis on ajoute CO^{2} NaO, formation de cinnamate de soude

©BIUR

150

ou NO^5 fumant, il donne de l'acide nitrocinnamique et de l'acide dinitrocinnamique, quand on le chauffe avec un mélange de NO^5 fumant et de SO^3HO du commerce.

Enfin la chaux, la baryte chauffées au rouge dans un tube en porcelaine déterminent le dédoublement de l'acide cinnamique en carbonate de chaux ou de baryte et en un corps dont la formule est $C^{16}H^8$. $\left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ca^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4 + C^{16}H^8$ cinnamène ou styrol

Essence de cannelle. L'essence de cannelle renferme une certain propotion d'hydrure de cinnamyle. Un 1er procédé pour en extraire cet hydrure consiste à traiter l'essence par de l'acide nitrique, ce procédé est très difficile et ne réussit que rarement. Un autre beaucoup plus pratique consiste à traiter l'essence de cannelle avec un bisulfite alcalin, il se forme des cristaux mamelonnés d'un sulfite double de KO ou de NaO et de cinnamyle $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K\\C^{18}H^7O^2\end{matrix}\right\}O^2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ cette formation est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Les cristaux de sulfite double sont décomposés par une dissolution étendue d'un alcali, il se forme du sulfite neutre et l'hydrure de cinnamyle est mis en liberté. $\left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^2\\K\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}$

Ce corps a une odeur suave, il est incolore, liquide, ses propriétés physiques et chimiques se rapprochent complètement des propriétés de l'hydrure de benzoïle et prouvent ce caractère.

Acide cuminique. $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{11}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Cet acide s'obtient à l'aide de l'essence de cumin, formée de cymène, $C^{20}H^{14}$ et d'hydrure de cumyle $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{11}O^2\\H\end{matrix}\right\}$. Ce dernier s'obtient en agitant l'essence de cumin du commerce avec du bisulfite de soude, il se forme un sulfite double de cumyle et sodium cristallisé, on traite ensuite par la soude qui détermine l'hydrure et forme un sulfite neutre de soude. Cet hydrure bout à 220°, il se résinifie au contact de l'air et se transforme en acide cuminique. Mais il existe un autre

moyen de préparer l'acide cuminique, moyen qui consiste à faire fondre de la potasse caustique dans une cornue munie de son récipient et à faire arriver goutte à goutte sur cette potasse de l'essence de cumin, le cumine se vola[illegible] à la température de fusion de la potasse, grand à l'hydrure de cumyle il se transforme en H qui se dégage et en cinnamate de potasse qui reste dans la cornue. $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{11}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}H + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}C^{20}H^{11}O^{2}\\K\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. La solution aqueuse de cinnamate est traitée par HCl qui donne KCl et l'acide cuminique. Ce dernier est séparé du KCl par filtration, on lave à l'eau froide qui entraîne KCl et HCl en excès et on prend à l'eau bouillante le résidu qui s'y dissout et se dépose par le refroidissement en paillettes nacrées. Si la potasse a été surchauffée, l'acide cinnamique se trouve des traces de coloration jaune, pour le purifier on le sublime et on obtient de ~~pail~~ aiguilles blanches. Ce corps fond à quelques degrés au dessus de 100°, il bout à 250°, il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Chauffé avec NO^{5} fumant il donne de l'acide nitro cuminique $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{10}NO^{4}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$. Chauffé avec un mélange de NO^{5} fumant et de $SO^{3}HO$ il donne un acide bi nitro cuminique $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{9}O^{2}NO^{4}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$. Traité par $PhCl^{5}$ il donne du chlorure de phosphoryle et du chlorure de cumyle, si l'on fait passer ce vapeur sur de la chaux vive ou de la baryte anhydre, l'acide se dédouble en CO^{2} et en hydrocarbure de cumène. $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{11}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{12}$.

Nous passons maintenant à l'histoire des acides anthraquinique et anthracénique qui ont pour formule le 1er $C^{14}H^{6}O^{6}$; le 2d $C^{16}H^{8}O^{6}$. Ils appartiennent à une même série puisque leur différence est le même $H^{2}C^{2}$ qui constitue la différence de l'acide cinnamique dans toutes les séries connues.

©PTIIP

©BNUS

154

Salicine $C^{26}H^{18}O^{14}$.

Elle a été découverte par un pharmacien de Paris et elle fut bientôt à vivement attirer l'attention des chimistes. On la prépare en faisant bouillir de l'écorce de saule pulvérisée avec de l'eau bouillante et en saturant cette décoction par le carbonate de calcaire, on filtre et on traite le liquide filtré par de l'acide sulfurique afin de neutraliser l'excès employé en excès, on filtre de nouveau pour séparer le sulfate de plomb et on évapore la liqueur, on obtient ainsi la salicine $C^{26}H^{18}O^{14}$. La salicine est un glucoside c'est un composé qui se forme les éléments du glucose et qui le régénère avec certaines influences. Elle cristallise en petites aiguilles blanches, sa saveur est très amère, elle a des propriétés fébrifuges, aussi est-elle quelquefois à fraude le sulfate de quinine. Elle fond à 120°, elle ne se volatilise et se décompose par l'action de la chaleur, elle est soluble dans l'eau froide qui en dissout 5 ou 6 %, elle est très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, elle dévie à gauche la lumière polarisée, cette propriété est due à la préexistence du glucose dans la salicine. Traitée par SO^3,HO elle prend une teinte rouge caractéristique. Les agents oxydants la transforment en hydrure de salicile en acides formique, carbonique, carbonique. L'acide nitrique la convertit en helicine

$C^{26}H^{18}O^{14} + O^2 = HO^2 + C^{26}H^{16}O^{14}$. L'helicine est un autre glucoside non encore retrouvé qui cristallise en aiguilles blanches, elle est soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther. La synanthrine agit aussi sur la salicine ainsi que sur l'helicine toujours en présence de l'eau et produit du glucose et une nouvelle substance la saligenine qui cristallise en aiguilles prismatiques ou en tablettes nacrées. Soluble dans l'alcool et l'éther, elle fond à 82°, se volatilise en partie à 100° mais si on élève un peu la température, la saligenine se détruit en donnant

$C^{14}H^{8}O^{4} = HO^{2} + C^{14}H^{6}O^{2}$ de beau et une matière résineuse jaune grand effet et comme préparé devenant brune d'abord, rouge ensuite au contact de l'air; la salicétine et la salicéline se forment aussi en chauffant la salicine avec du HCl étendu d'eau.
$C^{26}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{2}$; il se forme ainsi du glucose et de la salicétine qui ainsi préparée est immédiatement rouge.

Huile essentielle de Reine des Prés, ou acide salicileux ou hydrure de salicile $C^{14}H^{5}O^{4}\}H$

Deville qui considère le corps comme un hydrure lui donne pour formule $C^{14}H^{5}O^{4}\}H$.
Gerhardt considère le salicile comme une combinaison de phényle et de CO^{2}
$C^{14}H^{5}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{5}$. Quant à ceux qui regardent le corps comme un aldehyde et lui ont les propriétés, la nature, la réaction il lui donnent pour formule $C^{14}H^{5}O^{2}\}H\,O^{2}$ mais cette théorie les conduit à une isomérie de l'acide benzoïque et cette est difficile à admettre et à accepter, quoiqu'on en ait vu de pareil ce qu'on en sait.
Ce corps s'obtient par oxydation de la salicine $C^{26}H^{18}O^{14}$ on met dans une cornue munie de son récipient 3 parties de salicine, 3 bichromate de potasse et 26 d'eau, on chauffe et on fait arriver dans la cornue un mélange de 4 parties de $SO^{3}HO$ et de 12 parties d'eau, on chauffe de nouveau et on trouve dans le récipient l'hydrure de salicile qui reste en partie dissous dans l'eau, ainsi dans on agite le produit de l'opération avec de l'éther qui dissout tout l'hydrure de salicile et l'abandonne par évaporation.
Ce corps est un liquide huileux d'une odeur ambrée, d'une odeur rappelant celle de vanille et d'amandes amères, par une rectification ménagée on l'obtient incolore, il tache la peau en jaune, il bout à 196° et bouillant avec une

©BTUP

©BNUS

156 158

flamme fuligineuse, il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. Soumis à l'action du chlore il donne une sorte de chlorure de salicile. Sous l'influence des alcalis il se colore en violet très intense. Chauffé avec l'hydrate de potasse il se transforme en acide salicilique. 1) $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}K\\C^{14}H^5O^4\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$. 2) $\left.\begin{matrix}K\\C^{14}H^5O^4\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$

Acide salicilique.

Cet acide est un produit d'oxydation de l'huile de bois; il est aussi un produit de l'action de KO,HO sur le même hydrure, dans cette réaction il se forme un salicilate de potasse qui traité par HCl donne KCl et l'acide salicilique. 2) On l'obtient encore à l'aide de l'essence de gaultherie, puis un bon essence répandue dans la parfumerie et qui est un produit analogue. Cet essence renferme un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$ et du salicilate d'éthylène, un éther en composé $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$; on verse goutte à goutte de cette essence sur de la potasse fondue dans une cornue munie de son récipient. $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$. L'hydrocarbure est volatil et se distille, quant à l'éther il se décompose, donne du salicilate de potasse et de l'esprit de bois qui distille; ce qui reste dans la cornue, on le traite par HCl et on obtient ainsi l'acide salicilique. Ce corps cristallise en aiguilles incolores, il fond à 158° et se volatilise au delà de cette température, il faut passer la vapeur sur de la baryte anhydre chauffée au rouge. L'acide salicilique se dédouble en CO^2 et en alcool phénique $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 = CO^2 + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Ce dernier corps a pris depuis ces dernières années une considérable importance commerciale.

Rognilles.

Considérations théoriques sur la composition de l'acide salicilique.

En faisant l'histoire de cet acide nous avons cité l'opinion de Gerhardt qui pour nous est une autorité en fait de chimie, mais cette théorie n'explique pas un fait que Gerhardt lui-même a observé le premier, en traitant le salicilate de

méthylène par du chlorure de benzoïle, il a obtenu des HCl plus un corps remarquable par la beauté de ses cristaux auquel il a donné le nom de benzoate de méthylbenzile; il a de même nommé acétate de méthyl-éthyle le combinaison de l'éthyle avec le carbonate de méthylène. D'autres ont préféré de considérer le carbonate de méthylène comme un acide qu'ils ont nommé acide méthylénique; pour eux le benzoate, l'acétate de méthyl-éthyle sont des méthylénates de benzoïle, d'éthyle ou plutôt des acides doubles comparables à l'acide méthylo-benzoïque qu'on obtient en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'acétate de K O. D'ailleurs comme le carbonate de méthylène formait de plus des combinaisons bien définies avec les bases moyennes, Gerhardt voulait conclure à l'existence d'un radical $C^{14}H^4O^6$, C^2H^3 qui aurait la faculté d'échanger H contre d'autres radicaux composés ou contre des bases quelconques.

Maintenant cela ne devait être qu'une méprise, bientôt vint la théorie de Williamson que les nombreuses expériences ont conduit à considérer les acides comme des hydrates; dans ce cas la formule de l'acide méthylique est $\left.\begin{matrix}C^{14}H^4O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}O^4$. En admettant cette théorie, nous avons l'avantage d'une série d'acides qui servira comme de transition et qui nous conduira ainsi insensiblement des acides monoatomiques aux acides diatomiques; nous aurons de plus un moyen facile de expliquer des difficultés. En effet l'acide méthylique étant tribasique, le méthylate de méthylène sera pour ainsi dire un sel acide, sa formule sera $\left.\begin{matrix}C^{14}H^4O^2\\H\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^4$ et il deviendra un véritable acide méthylique, un acide simple; il est donc évident qu'en traitant cet acide par une base, par exemple les méthylates analogues aux sels vinaires, qu'en traitant cet acide par du chlorure de benzoïle ou par l'éthyle on aura des HCl et des sels acides vinaigres doubles.

1) $\left.\begin{matrix}C^{14}H^4O^2\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\\O^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^{14}H^4O^2\end{matrix}\right\}O^4$

2) $\left.\begin{matrix}C^{14}H^4O^2\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}Cl\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^{14}H^4O^2\\C^2H^3\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$

©BTUP

©RTUP

162

Acide anisique $C^{16}H^{8}O^{6} = \left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ H\end{matrix}\right\}O^{2}$

La matière première qui sert à préparer cet acide est l'essence d'anis du commerce, cette essence est un mélange d'un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$ isomère de la térébenthine et d'une partie concrète de stéaroptène une base temperature, l'essence d'anis contient $C^{20}H^{12}O^{2}$, c'est cette dernière qui sert à préparer l'acide anisique, son point de fusion est à 18°, son point d'ébullition est à 224°, traité par l'acide nitrique elle est transformée en anisoïde produit isomère de l'essence d'anis, solide et qui fond à 100°. Quand on chauffe l'anisoïde sur un mélange d'acide nitrique faible on le convertit en hydrure d'anysile $\left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ H\end{matrix}\right\}$ suivant la réaction $C^{20}H^{12}O^{2} + O^{12} = \left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ H\end{matrix}\right\} + C^{4}H^{2}O^{8} + HO^{2}$; il se forme aussi dans cette réaction de l'acide anisique. Quant à l'hydrure d'anysile elle est liquide, d'une odeur aromatique, d'une saveur aire et brûlante, elle bout à 253°. Elle se minéralise en absorbant l'oxygène de l'air et se transforme en acide anisique. On avide à cet acide en faisant intervenir la potasse caustique.

$\left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ K\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O^{2}$; il se forme de l'hydrogène qui se dégage et de l'anisate de potasse qu'on traite ensuite par HCl. $\left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ K\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}C^{16}H^{7}O^{4}\\ H\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}$

Procédé de M. Lavoux

Ce procédé consiste à traiter directement l'essence d'anis par de l'acide nitrique marquant 24° Beaumé. On chauffe le mélange dans une cornue munie de son réfrigérant, on recueille bientôt de cristaux d'acide anisique qui se déposent par le refroidissement sur les parois de la cornue il se forme en outre une matière résineuse pour laquelle on a appelé anisanisoïde, on recueille la cristaux dans un entonnoir, on lave à l'eau bouillante, on les dissout ensuite dans AzH^{3}, il se forme ainsi de l'anisate d'ammoniaque qu'on fait cristalliser plusieurs fois, on en traite enfin la dissolution par de l'acétate de plomb qui donne de l'acétate d'ammoniaque

et de l'arsenite de plomb insoluble; ce dernier est transformé par HS, il se forme PbS et de l'acide arsénique, on chauffe ensuite en présence de l'eau qui détruit l'acide arsénique et PbS s'il est de précipité, on filtre et on évapore la solution qui donne par refroidissement des cristaux d'acide arsénique.

Propriétés. Cet acide est incolore, il cristallise en aiguilles prismatiques, il est amorphe, très soluble dans l'eau, le charbon est acide, il est très soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, il fond vers 75° et se cristallise ensuite complètement, quand on fait passer sa vapeur avec de la dompte chauffée au rouge, il se décompose en CO^2 et en arsenic.

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8}O^{6} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2} = CO^{2} + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

$C^{14}H^{8}O^{2}$ est une formule inconnue qui ne nous apprend rien, mais si nous le dédoublons nous trouvons généralement $C^{14}H^{8}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\} O^{2}$; c'est le radical alcoolique dans lequel H basique est remplacé par $C^{2}H^{3}$, radical méthyle; l'acide est donc de phénomène et le dédoublement de l'acide arsénique se trouve alors être analogues à celui de l'acide sulfobrique qui donne CO^{2} et de l'alcool sulfobrique. Les mêmes considérations qui ont autorisé M. Pelouze à envisager l'acide sulfobrique comme bibasique, nous permettront de regarder la même théorie à l'acide arsénique qui appartient à la même série, l'acide arsénique sera donc pour nous un acide diatomique et sa formule sera $\left.\begin{matrix} C^{16}H^{6}O^{2} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^{4}$.

Acides Diatomiques.

Passons maintenant aux acides de la série diatomique, même qu'il a pour type l'acide oxalique, cette série a pour formule générale $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$, cette formule peut encore s'écrire $\left.\begin{matrix} C^{2n}H^{2n-2}O^{6} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$; les acides monobasiques ont pour formule $\left.\begin{matrix} C^{2n}H^{2n-2} \\ C^{2n}H^{2n-4} \end{matrix}\right\} O^{4}$, leurs sels peuvent être acides, neutres ou doubles, la formule des sels acides est $\left.\begin{matrix} C^{2n}H^{2n-2}O^{6} \\ C^{2n}H^{2n-4}O^{6} \end{matrix}\right\} O^{4}$, celle des sels neutres est $\left.\begin{matrix} C^{2n}H^{2n-2}O^{6} \\ M. \quad M. \end{matrix}\right\} O^{4}$, et celle des sels doubles est $\left.\begin{matrix} M, H \\ C^{2n}H^{2n-2}O^{6} \\ M, M' \end{matrix}\right\} O^{4}$.

©BNUP

+ Voir page 607

©BIUP

166

Succinyle $C^8H^4O^4$.

Le succinyle est un radical diatomique qui peut être considéré comme une combinaison de 2 autres radicaux aussi diatomiques, en effet $C^8H^4O^4 = C^4H^4 + C^4O^4$.

Ce radical forme l'acide succinique qui a pour formule $C^8H^4O^4 \atop H^2$ O^4, cet acide existe tout formé dans le succin, dans les feuilles d'absynthe, on le trouve dans les urines de certains coniféres, dans une tourbe de Lannion qui avait longtemps subi l'action de l'air, il est un des produits d'oxydation de l'acide stéarique, de l'action de NO^5 sur les graisses, il est surtout le produit de la fermentation du malate de chaux ?

1. Distillation du succin, cette distillation donne beaucoup de nombreux produits accessoires, quand à l'acide succinique il se sublime dans le col de la cornue.

2. Ce mode a été abandonné, on prépare aujourd'hui l'acide succinique par protéome de l'acide nitrique, cette décomposition se fait très lentement et exige qu'on repasse souvent les produits de la distillation, elle donne lieu à des acides volatils nitronitreux qui distillent et à des acides fixes succinique et oxalique qui restent dans la cornue. On évapore ce mélange afin de chasser l'acide nitrique en excès par le refroidissement il se forme des cristaux grenus d'acide subnitrique presque pur, on filtre et on évapore de nouveau les eaux mères, l'acide succinique cristallise en retenant les traces d'acide subnitrique, on le traite ensuite par l'ether qui dissout l'acide subnitrique et laisse l'acide succinique à l'état insoluble.

3. Ce procédé consiste à faire fermenter 1500 g de malate de chaux avec 5 litres d'eau vide et 120 g de fromage, on abandonne le mélange à une température de 30° environ. Bientôt il ne reste plus qu'un mélange de succinate de chaux et de mannite, le fermentation est terminée par 50°,40 qui donne de sulfate de

à chaux, de CO^2 et de l'acide succinique, on fait bouillir le mélange de plâtre et d'acide succinique parce que le plâtre est moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid et cette bouillant on emporte la solution afin de faire cristalliser par refroidissement.

$$3(C^8H^6O^8) = 2(C^8H^6O^8) + C^4H^4O^4 + H^2O^2 + C^4O^8$$

Ce mode donne une proportion d'acide succinique assez forte, néanmoins elle n'est pas aussi forte que l'indique la théorie, on obtient environ 480 g. d'acide succinique pour 1500 g. de matière de chaux, en effet restant assez constamment pour exploiter donnant lieu à un dégagement de H^2S à la formation d'une matière sur l'eau peu soluble.

L'acide est incolore, inodore, il prend de une saveur acide nauséeuse, il est soluble dans 5 p. d'eau froide et dans 2 p. d'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, il est fort peu soluble dans l'éther, il fond à 180° et bout à 235° en se volatilisant complètement. Chauffé en présence de P^2O^5, il perd 2 eq. d'eau qui sont absorbés par P^2O^5 et donne de l'acide succinique anhydre. Chauffé avec SO^3 anhydre il donne un acide copulé, l'acide sulfosuccinique. Quand on fait bouillir en présence de NO^5, il se décompose complètement et donne de l'eau, du CO^2 et de l'acide nitrique. Chauffé avec PCl^5 il donne du chlorure de succinile qui sera distillé comme l'acide succinique et qui aura pour formule $\left.\begin{matrix}C^8H^4O^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}$.

Pour reconnaître la présence de l'acide succinique dans un liquide, on le saturera exactement par l'ammoniaque puis on ajoute une solution de nitrate de fer qui donne un précipité rouge gélatineux si cet acide est l'acide succinique qu'on a à faire.

Les succinates ont peu été étudiés avec soin, les sels alcalins sont seuls solubles, parmi ces derniers il en est un qui a été proposé tout

©PIUB

169

©BTUP

170

particulier pour le chimiste, c'est le succinate d'ammoniaque, ce sel précipite les sels ferriques et se dissout sans précipitation dans les sels de manganèse, il est donc à distinguer facilement une solution ferrique d'une solution manganique, à séparer le fer du manganèse si ces 2 métaux se trouvent réunis dans une même solution, et à doser la 2e base en fer d'un minerai qui contient du fer uni à du manganèse car le précipité de succinate de peroxyde de fer calciné au contact de l'air laisse un résidu de peroxyde de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

Acide subérique. $C^{16}H^{12}O^{4}$ / $H.H$ O^{4}.

Nous passons les acides pimélique et adipique qui n'ont aucun intérêt en observant qu'il y a une lacune entre les acides oxalique et succinique, une entre les acides adipique et subérique.

L'acide subérique s'obtient par action de l'acide NO⁵ ordinaire sur le liège, on prend 1 partie de liège rapé et 6 p. de NO⁵ on chauffe dans une cornue jusqu'à destruction complète du liège, le liquide qui reste dans la cornue est évaporé et donne de l'acide subérique, cet acide doit sa formation à la subérine principe fragmentaire du liège. Il est au moins des acides gras résultant de l'oxydation de l'acide oléique par NO⁵ HO, quand la décomposition est complète, on évapore le liquide contenu dans la cornue et par refroidissement il se dépose des cristaux d'acide subérique, dans lesquels on fait bien vite dans le beau bouillant et qui laissent à nouveau en obtient ainsi un acide subérique presque totalement exempt d'acide succinique.

Cet acide se présente sous la forme d'une poudre blanche grenue, il est inodore, au contact des phénomènes acides, au réactif faiblement acide, il est soluble dans 86 parties d'eau froide et 2 parties d'eau à 100°. Il est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool et l'éther.

Sebacates.

Les sebacates sont des sels aussi bien que les succinates dont ils partagent les propriétés. Les sebacates alcalins donnent aussi un précipité avec les sels de fer, et ne donnent pas avec les sels de manganèse. Quand on veut préparer une solution sucrée ou des sirops, les sels de fer de cuve de manganèse, il est pas nécessaire d'avoir un succinate alcalin pur, il suffit de se servir du mélange d'acide sebacique résultant de l'oxydation de l'acide ricinique et de neutraliser le mélange par KO ou de l'ammoniaque. Les sebacates alcalins précipitent de même que les succinates les sels de plomb, d'argent, de cuivre. Nous laissons de côté les produits bruts de cet acide, nous nous contentons de donner la formule qui est $C^{16}H^{12}O^{6}\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\}O^{4}$ celle des sebacates acides $C^{16}H^{12}O^{6}\}\begin{matrix}H\\M\end{matrix}\}O^{4}$; des sebacates neutres $C^{16}H^{12}O^{6}\}\begin{matrix}M\\M^{1}\end{matrix}\}O^{4}$. et celle des sebacates doubles qui est $C^{16}H^{12}O^{6}\}\begin{matrix}M\\M^{1}\end{matrix}\}O^{4}$.

Acide sébacique.

$C^{20}H^{16}O^{4}\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\}O^{4}$

Cet acide a été découvert par Thénard et étudié avec soin par des chimistes allemands. Il est le produit de la distillation de l'acide oléique. En distillant l'acide oléique on obtient un rendement qui varie avec la qualité de l'acide oléique pour que l'acide oléique en passant à l'état d'acide oxyoléique ne produise plus d'acide sébacique. Cette distillation est très complexe, à la fin de l'opération le récipient contient de l'eau, de l'acide sébacique, des carbures d'hydrogène dans la cornue il reste un résidu charbonneux. Pour retirer l'acide sébacique des produits de la distillation, on les traite à plusieurs reprises par de l'eau bouillante qui ne dissout que l'acide sébacique et qui l'abandonne par refroidissement en cristaux blancs nacrés qui ont beaucoup de ressemblance avec les cristaux d'acide benzoïque.

©BIUP

173

©BIUP

174

On l'obtient encore par action de la chaleur sur un savon d'huile de ricin, si cet effet est saponifié 4 parties d'huile par 1 partie de KO,HO, quand le savon est formé on y ajoute une nouvelle quantité de potasse, puis on évapore à siccité. La masse est introduite dans une cornue et distillée, les produits volatils passent dans le récipient et l'acide sebacique reste dans la cornue combiné à la potasse. Les produits volatils consistent en alcool capryligque, en oléoléfine et hydrogène. Théorie. L'huile de ricin traitée par la potasse fournit l'acide ricinolique $C^{36}H^{34}O^{6}$ qui distille avec de la potasse. Les ricinolates donnent du sebate de potasse, de l'hydrogène et une huile volatile moins pesante que l'alcool, l'éther, l'acide sebacique, et légèrement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide sebacique, et qui a pour formule $C^{16}H^{18}O^{2}$; c'est l'alcool capryligque, suivant la réaction $C^{36}H^{34}O^{6}+HO^{2},KO^{2}=C^{16}H^{18}O^{2}+H^{2}+C^{20}H^{16}O^{6},KO^{2}$. Le sebate de potasse qui reste dans la cornue est repris à plusieurs fois par de l'alcool bouillant qui ne dissout que ce sel, on le traite ensuite par du HCl qui donne l'acide sebacique. C'est un acide cristallisé en petites lamelles nacrées, il présente beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque, il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther, il fond à 127° et est volatil sans décomposition. Il forme des vapeurs irritantes et brûle avec une flamme claire; la densité de l'acide fondu est 1,1317. Traité par KO,HO il forme un nouvel acide non encore étudié, traité par HCl il donne des produits chlorés. L'acide sebacique l'agde lentement en formant des acides de la série oxalique; on obtient d'abord l'acide subérique, puis à mesure que l'agde a lieu, on descend la série et on arrive aux acides carbonique et succinique.

Le sebate. Les sebates, sels de baryte, ne sont pas importants: mais le point fixe de l'acide sebacique a conseillé de faire des bougies qui pourraient ne coûter que difficilement.

Cette fabrication des bougies stéariques pouvait être avantageuse puisque la distillation de l'huile de ricin donne lieu à un autre acide important, l'acide sébacique.

Acide Malique $C^8H^4O^6 \left.\begin{matrix}O^6\\H^2\end{matrix}\right\}$

Nous allons passer maintenant à des acides qui, par leurs réactions se rattachent comme contredit aux acides précédemment étudiés; quant à leur composition elle semble être le résultat de la combinaison d'un radical monoatomique avec un radical diatomique, ce qui ne peut prouver l'action de KO,HO sur les acides tartrique, citrique, malique. Les acides chauffés avec KO,HO donnent pour résultat final un mélange d'oxalate ou de formiate et oxalate de potasse. Cette parenté des acides malique, citrique et tartrique avec les acides $C^{2n}H^{2n}O^{2n}$ et les acides $C^{2n}H^{2n-2}O^4$ range naturellement leur étude après celle des acides mono et diatomiques.

L'acide malique isolé par Scheele a été étudié par Liebig qui a en même temps donné un moyen pratique pour l'obtenir et détermine sa composition. Il existe à l'état libre dans les pommes aigres, les baies de sorbier et de sureau, les fruits de l'épine-vinette, il est mêlé à l'acide tartrique dans les groseilles, les cerises, les framboises, la mûre, la quintaine, il se trouve à l'état de bimalate de chaux dans les feuilles de tabac et de pétrine. Les pommes aigres et les fruits du sorbier auxquels il donne ordinairement une saveur agréable, on en exprime le suc qu'on traite par de l'acétate de plomb ou du PbO,O^2 après l'avoir fait bouillir pour la coagulation pour enlever l'albumine. Le sel de plomb précipite l'acide malique, mais aussi les matières gommeuses et résineuses, aussi le précipité qui est fort abondant, doit il être lavé à grande eau sur une toile, on le délaye ensuite dans l'eau bouillante et on fait

gallica

©PTIIP

178

cristallisation à plusieurs reprises afin de purifier le malate de plomb. Quand on veut décomposer le malate de plomb dans l'eau bouillante, on doit avoir soin de n'y faire entrer le précipité que par petites quantités, vu que la dissolution se fait difficilement. Les cristaux ainsi purifiés sont mis en suspension dans de l'eau pure et amenés à un courant de H^2S qui décompose le malate, donne de l'acide malique soluble et de PbS qui se précipite, on filtre, on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et on fait cristalliser sous le vide de la machine pneumatique.

Procédé de Liebig. Liebig entoure l'acide contenu dans le suc avec de la chaux éteinte, en ayant soin que la liqueur soit toujours légèrement acide, il évite ainsi la formation d'une laque résultant de la combinaison de la chaux avec la matière colorante du suc. Le malate de chaux ainsi formé retient $4HO$, il est soluble dans l'eau, chauffé à 100° il perd $2HO$ et donne du malate de chaux insoluble qui se précipite en poudre grenue, on le lave sur filtre, on le sèche et on l'introduit dans une cornue chauffée à 90° et contenant de l'acide NO^5 étendu de 10 fois son poids d'eau, on verse par petites portions du malate jusqu'à ce que le mélange se trouble, puis la réaction de NO^5 sur le malate neutre de chaux $\left.\begin{matrix} NO^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^8H^4O^6 \\ Ca^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} C^8H^4O^6 \\ Ca, H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} NO^5 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2$ il se forme donc du malate acide de chaux. Cette manière de procéder a pour but de purifier l'acide malique de l'acide tartrique qui pourrait l'accompagner dans le jus, au lieu d'employer un excès de tartrate de chaux et de décomposer comme le malate en bitartrate et en tartrate de chaux, or le ~~bitartrate~~ bimalate est peu soluble dans l'eau le ~~bimalate~~ bitartrate au contraire est très soluble, en ne prenant donc ~~conserve~~ bien avec la liqueur et en laissant refroidir, on détermine la cristallisation du bimalate et le bitartrate restera dans les eaux mères, on purifie le bimalate en le

seront cristallisés à diverses reprises. On réunit enfin les cristaux et on précipite
par de l'acétate de plomb, on filtre et le précipité mis en suspension dans l'eau est
traité comme précédemment par du H_2S.

3°. Le jus de safran de Mysmie uniforme des quantités notables de bimalate de chaux
On ajoute du carbonate de potasse
il se forme un précipité abondant, mais fort impur. On recueille sur filtre et on
lave d'abord à l'eau froide, on traite ensuite par l'eau bouillante qui dissout le
malate de plomb et le laisse cristalliser par refroidissement. Les cristaux
en suspension dans l'eau sont réunis à leur convenant de H_2S, on filtre; le liquide filtré
exige environ le double de magnésie ou de vapeur pour chasser H_2S en excès, la solution
concentrée est divisée en 2 portions; l'une est saturée par AzH_3, après quoi on y
verse la 2d portion, on obtient ainsi par évaporation du bimalate d'ammoniaque,
on le purifie par plusieurs cristallisations, on le traite ensuite de nouveau par
l'acétate de plomb et le précipité est traité comme il a été dit plus haut.

Propriétés

Cet acide cristallise difficilement, tantôt il se cristallise en boules mamelonnées
tantôt sous forme de choux-fleurs, rarement il forme des aiguilles prismatiques;
il est très soluble dans l'eau, cette solution rougit le tournesol bleu, elle agit sur la lumière polarisée quelle dévie à gauche, si
on la sature par des bases il peut arriver suivant la nature des bases
que la déviation se change en droite ou de droite elle devient gauche, si au
contraire on ajoute à la solution des acides ou sans réaction sur l'acide
malique la déviation change constamment de sens et toujours vers la
droite; il existe un acide malique qui n'a pas d'action sur la lumière polarisée

©BIUP

1) en formant par la condensation des vapeurs huileuses sur les parois du récipient, vapeurs qui se condensent par le refroidissement. Chauffé à 150°, l'acide malique ne donne que de l'acide paramalique et de l'eau; enfin si on le chauffe à 200° ou un peu au delà, l'acide paramalique se décompose tout entier en maleïne et en formation en acides maléique anhydre et hydraté; il peut même arriver si on le chauffe avec précaution tout en maintenant la temp. à 200°, qu'il ne reste plus trace d'acide paramalique et qu'il ait tout entier passé à l'état d'acides maléique anhydre et hydraté. Enfin chauffé au delà de 200° et brusquement, une décomposition plus complète s'opère, il se dégage des produits empyreumatiques et il reste dans la cornue un résidu de charbon.

2) cristallise en prismes obliques à base rhombe, fond vers 130°, distille brusquement et fond à 140 en donnant anhydride.

dont nous avons parlé en traitant l'acide aspartique mais par la distillation.
Cet acide fond à 83°; si on le chauffe brusquement à 170° ou 176 et si on le maintient quelque temps à cette température, il se détruit en acide paramaléique qui reste dans la cornue et en un mélange d'acide maléique, anhydre et hydraté qui distillent avec de l'eau.
L'acide maléique et paramaléique ont mêmes éléments et diffèrent de l'acide malique par 2 HO.
Leur formule est $C^8H^2O^6$; l'acide maléique lui-même en perdant 2 HO donne une certaine quantité d'acide anhydre $C^8H^2O^6$. La distillation se fait très-rapidement et les 2 acides volatils distillent sous la forme d'un liquide huileux qui se concrète par le refroidissement.

Acide maléique. Cet acide est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, il a une saveur acide mais nauséeuse. Il se sublime pendant quelque temps à quelques degrés au dessus de 119° il se transforme en acide paramaléique, il ne précipite pas le nitrate d'argent, précipite l'acétate de plomb et le précipité d'abord pulvérulent se transforme au bout de 24 h. en masse cristalline.

Acide paramaléique ou fumarique. Cet acide mériteux comme nous le nom d'acide fumarique, lichénique, bétique est un isomère de l'acide maléique, on l'obtient directement en maintenant l'acide malique dans une cornue pendant quelque temps à 150°, il perd 2 HO qui distillent et l'acide paramaléique reste dans la cornue, on le retire avec de la guimauve qui le contient à l'état de paramalate de chaux, on précipite ce sel par de l'acétate de plomb, le précipité, on le lave d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante qui dissout le paramalate et le laisse cristalliser par refroidissement, on filtre on sait le marc d'où qui consiste à traiter le jus de la guimauve à sec, à dissoudre le produit dans

AzO^5 étendue de 10 fois son poids d'eau, elle forme ainsi du paramalate acide qui cristallise par refroidissement et que l'on purifie par des cristallisations répétées, on le traite ensuite par $C^4H^3O^3,PbO$ et le précipité est décomposé par HS.

L'acide diffère de son isomère 1°. en ce qu'il forme avec l'acétate de plomb un précipité qui ne cristallise pas. 2°. il forme avec le nitrate d'argent un précipité si peu soluble dans l'eau que l'eau étendue en dissolution $\frac{1}{200.000}$ d'acide fumarique précipite encore par le nitrate d'argent. / Le chlore n'a pas d'action sensible sur l'acide malique. Le brome agit après concentration avec une perte de bromoforme, SO^3,HO le convertit en acide malique en dégageant CO^2. L'acide NO^5,HO le convertit en acide malique ou en acide oxalique.

La potasse caustique le transforme en oxalate et en acétate de potasse.

$C^8H^6O^{10} + K^3H^3O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\}O^2 + H^4O^4 + H^2$; cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

L'acide ne trouble pas l'eau de chaux, requis le dissoudre l'acide tartrique, car le tartrate neutre de chaux est insoluble. L'acide malique ne précipite pas l'eau de baryte que précipite l'acide tartrique, il ne précipite pas le nitrate d'argent qui est précipité par l'acide fumarique, même quand la solution est très étendue, il ne précipite pas le NO^5,PbO mais précipite $C^4H^3O^3,PbO$, le précipité de malate de plomb cristallise du jour au lendemain. Enfin cet acide réduit le chlorure d'or à la température de l'ébullition et donne un précipité d'or métallique.

Asparagine. Elle a été le premier produit immédiat qui existe tout formé dans les pousses d'asperges, dans les vesces, les pois, le consoude. Elle produit à pour formule brute $C^8H^8Az^2O^6$, et cette formule a donné lieu à celle de la Marmite, car la analyse d'un mémoire exigeait pour formule $\left.\begin{matrix} C^8H^4O^6 \\ 2AzH^4 \end{matrix}\right\}O^4$ ou $C^8H^8Az^2O^{10}$,

©BTUP

185

+ s'illustrer aussi en savants tous les Pharmaciens
avec HHO^e vant qu'il ne doit y avoir, indépendamment la
dig. par Ulc, la dissolution par evaporation au bain-marie
de reprendre le résidu par l'eau froide qui dissout de l'Ulc
alors dissoudre après digérée.

la formule de la malamide avec celle du malate d'ammoniaque moins 4HO c'est à dire $C^8H^8Az^2O^6$ formule qui se confond avec celle de l'asparagine. Aussi l'on considère l'asparagine comme l'amide de l'acide malique, ce corps a été découvert par Vauquelin, on l'extrait des jeunes pousses d'asperges qu'on abandonne à elles mêmes jusqu'à ce que la pourriture commence à se manifester, alors on en exprime le jus qui est trouble et qui par refroidissement dépose des cristaux d'asparagine. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, sa solution aqueuse a une saveur fraîche, elle s'altère à la longue, à l'état de solution l'asparagine est malamide, la solution devient à gauche la lumière polarisée si on y additionne un alcali, elle continue de dévier à gauche, elle devient droite si on y ajoute un acide.

Chauffée dans un tube scellé à la lampe, elle donne de l'asparate d'ammoniaque, puis elle se trouve en présence de l'eau. $C^8H^8Az^2O^6 + HO^2 = C^8H^{10}Az^2O^8$ ce qui devient encore $C^8H^6Az^2O^6 + 2HO^2$ traitée par l'acide sulfurique étendu d'eau elle donne du SO^3,AzH^4O et de l'acide aspartique. Cette action est analogue à la précédente, il y a fixation de 2 éq. d'eau, formation d'aspartate d'ammoniaque qui est décomposé ensuite par SO^3,HO avec formation de SO^3,AzH^4O et d'acide aspartique : Chauffé avec KO,HO elle donne de l'acide aspartique combiné avec KO,HO et il y a dégagement de gaz ammoniac, cette action est encore analogue aux précédentes, il y a fixation de 2HO, formation d'aspartate d'ammoniaque puis la potasse décompose ensuite. Soumise à la fermentation elle donne pour les produits de décomposition de l'acide succinique ce qui la rattache encore à l'acide malique.

Acide aspartique + Cet acide provenant de l'asparagine agit sur la lumière polarisée. Nous avons obtenu un acide aspartique inactif en chauffant brusquement à 200° du bimalate d'ammoniaque $C^8H^9Az^2O^{12}$ on le transforme ainsi en acide malamique $C^8H^7Az^2O^8$ ce qui est la formule de l'acide aspartique. On peut en conclure que l'acide

asparagique se confond par sa formation avec l'acide malique qui est un composé, l'acide asparagique retiré de l'asparagine renait alors l'acide actif; l'acide malique renait l'acide asparagique inactif et se dénie et traité par la vapeur nitreuse donne un acide malique inactif dont nous avons déjà parlé.

Acide tartrique $C^8H^6O^{12}$ ou $\left.\begin{matrix}C^8H^6O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

Cet acide présente différentes modifications tant sous le rapport des formes que des propriétés, ainsi on distingue l'acide tartrique gauche et l'acide tartrique droit, se dévie de droite à droite, le premier à gauche de la lumière polarisée, leur forme cristalline est identique, mais les cristaux de leur ne sont pas superposables à ceux de l'autre ils ont entre eux les mêmes rapports qu'ont les 2 mains de l'homme qui ne peuvent coïncider mais non superposables. Sous le rapport de leur composition il n'existe aucune différence, ils ont la même formule, quant aux cristaux de leurs composés ils présentent la même particularité que les cristaux des 2 acides tartriques, ils sont parfaitement identiques, seulement dans le composé de l'acide tartrique droit, la facette hémédrique se trouve à la droite du cristal, dans les composés de l'acide gauche cette facette occupe la gauche, cela n'est vrai qu'autant que lorsque le corps ne renferme d'autre corps actif que l'acide tartrique lui-même, mais si le corps se combinant avec l'acide tartrique est déjà actif par lui-même, les composés formés par les 2 acides n'auront plus les mêmes propriétés chimiques, ainsi l'asparagine forme avec l'acide tartrique droit un composé cristallisé, avec l'acide gauche un composé simple en masses stériles.

Si on mélange des poids égaux des 2 acides on obtient un acide tartrique inactif qui a toujours la même formule mais qui diffère par la forme cristalline de qui

1) $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ H \end{array}\right\} O^4$ $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ K \end{array}\right\} O^4$ $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ K \end{array}\right\} O^4$ soluble

$\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ H \end{array}\right\} O^4$ $\left.\begin{array}{l} Ca \\ Ca \\ H \\ H \end{array}\right\} O^4$ $=$ $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ H \\ H \end{array}\right\} O^4$ $\left.\begin{array}{l} Ca \\ Ca \\ H^2 \end{array}\right\} O^4$ $=$ $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ Ca^2 \end{array}\right\} O^4$ insol. $\left.\begin{array}{l} H^2 \\ H \\ H \end{array}\right\} O^4$

$\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K^2 \end{array}\right\} O^4$ $\left.\begin{array}{l} Ca^2 \\ Cl^2 \end{array}\right\}$ $=$ $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ Ca^2 \end{array}\right\} O^4$ insol. $\left.\begin{array}{l} K^2 \\ Cl^2 \end{array}\right\}$

$\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ Ca^2 \end{array}\right\} O^4$ $\left.\begin{array}{l} S^2O^4 \\ H^2 \end{array}\right\} O^4$ $=$ $\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ H^2 \end{array}\right\} O^4$ sol. $\left.\begin{array}{l} S^2O^4 \\ Ca^2 \end{array}\right\} O^4$ insol.

n'a plus aucune action sur la lumière polarisée. L'acide racémique mis en présence de KO et de NaO se dédouble de nouveau en acide droit et en acide gauche qui forme alors chacun un sel double de potasse et de soude, et on sépare des sels double cristallisés par refroidissement; il est facile alors de distinguer les sels droits des sels gauches à la position des facettes hémiédriques. Enfin vient l'acide tartrique inactif qui comme l'acide racémique n'a pas d'action sur la lumière polarisée mais qui, chauffé en présence de KO et de NaO ne se dédouble pas et ne donne par évaporation que des cristaux d'une seule forme.

1 Acide tartrique droit. $\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^8H^4O^{10},2HO$

Cet acide découvert par Scheele et Bergman a été isolé pour la 1re fois par Scheele en 1770. C'est très répandu dans le règne végétal soit à l'état libre, soit combiné avec KO, NaO ou CaO. On le trouve dans les baies de sorbier non mûres, dans la groseille, dans l'oseille et enfin dans le raisin. Pour le préparer on se sert du tartre rougeâtre, de la crème de tartre, on dilue la crème de tartre dans l'eau bouillante et on y verse peu à peu du CaO,CO^2 jusqu'à ce que il cesse de se dégager du CO^2. Il y a dans cette action 2 mouvements chimiques dans le 1er est déterminé par la présence du CaO,CO^2 voici l'équation qui exprime ces 2 mouvements.

$$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\K,H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\K,H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H,H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\K,K\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

1/ Il se forme d'abord de l'acide tartrique libre et du tartrate neutre de potasse qui se dédouble dans l'eau, puis l'acide tartrique se décompose la craie avec dégagement de CO^2 formation de HO et de tartrate neutre de chaux. Cette opération se fait en grand dans de vastes cuves en bois doublées de plomb, quand il cesse de se dégager du CO^2 on filtre le tout sur une toile, le tartrate neutre de chaux reste sur la toile, le tartrate de potasse dans les eaux mères auxquelles on ajoute du $CaCl$ en quantité suffisante, le tartrate de

potasse certaines bases, forme un sulfate de chaux insoluble, on ajoute le nouveau précipité au 1er, on lave à l'eau chaude et tout l'acide sulfurique du sulfate étant contenu dans le sulfate de chaux, on décompose le précipité par 80,3 110 d'acide de Glover sur poids d'eau, il se forme du sulfate de chaux insoluble et de l'acide sulfurique soluble. On filtre, sépare et on réunit à une nouvelle opération, l'acide sulfurique devenu favorable à la cristallisation et donne de grands cristaux, on fait cristalliser une 2e fois et on obtient des cristaux de première blanc.

Depuis quelque années on tente à la manufacture de Saint-Gobin le sulfate d'alumine en prenant de 80,3 110 en essai, il se forme de la chaux et de l'acide sulfurique, le 1er est insoluble, le 2e insoluble. Cette fabrication, si elle est bien menée, peut avoir de l'avenir, car le produit accessoire, la chaux paie en presque entier les frais de fabrication. Seulement avant chaque opération il importe de vérifier d'abord si un sulfate d'alumine a fait de nouvel combien il faut en prendre pour bien se mettre dans la sortie en acide sulfurique, car si on prend moins de 3(80,3) N° 3 que ne l'indique la théorie, l'acide sulfurique qu'on obtient est toujours mélangé de sulfate de chaux, de plus on obtient des gypses plus pauvres.

Propriétés. Cet acide cristallise en prismes rhomboïdaux obliques à sommets dihèdres, il est incolore, inaltérable à l'air, il ne contient pas d'eau de cristallisation, il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, est inodore, d'une saveur très acide, quand on le goûte à la langue, il cause de violentes douleurs, cette dernière à dû à la lumière polarisée. Les cristaux d'acide sulfurique dégagent souvent de la fumée électrique et si on les approche de l'électroscope, les feuilles d'or s'écartent d'une manière sensible. Soumis à l'action de la chaleur il entre en ébullition

D. 1.38

©BIUP

193

©BNUS

194

bons formations dont nous parlerons plus tard. Chauffé au contact de l'air, il se détruit, répand une odeur de caramel et laisse un résidu charbonneux. Chauffé à 160° et puis jusqu'à 200° en présence de la mousse de platine C^4H^4 sous l'influence d'un courant d'oxygène il se dédouble simplement en eau et en CO^2 sans laisser de résidu.

Les agents oxydants détruisent l'acide tartrique, le convertissent en eau, acide formique et en CO^2 (M. Perrin). Cependant on obtient facilement du formiate de plomb en chauffant un mélange d'acide tartrique et d'oxyde puce de plomb. Le chlore détruit l'acide tartrique mais sans donner de produit important, le brome détruit le tartrate de potasse donne de la crème de tartre et du bromure de potassium

$$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\K\,K^2\end{matrix}\right\}O^4 + Br = \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\KH\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}Br\\K\end{matrix}\right\}.$$

Ce corps détruit aussi le citrate de potasse mais d'une manière toute différente, il se forme du bromoforme, cette réaction sert à distinguer l'acide tartrique de l'acide citrique.

L'acide SO^4H concentré détruit $C^4H^6O^{12}$ en dégageant 1 vol. de SO^2, 4 vol. de CO et de l'eau

$$\left.\begin{matrix}SO^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^{4\,8} = \left.\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^8 + SO^2 + 4CO^2.$$

L'acide nitrique convertit le bromoforme en acide nitrotartrique $\left.\begin{matrix}C^8H^3O^8,NO^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

L'acide tartrique chauffé avec de la potasse fondue donne un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse, de l'eau et de l'hydrogène. L'acide tartrique a pour équivalent la somme des équivalents des acides oxalique et acétique $C^8H^6O^{12} = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8$, cette analogie cesse jusqu'à un certain point : l'action de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$ sur l'acide tartrique

$$\left.\begin{matrix}C^8H^4O^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}K\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6.$$

Cet acide précipite la potasse et ses sels en poudre à moins de bitartrate de potasse avec le KO le précipité ne se fait que peu à peu et en agitant la liqueur ; il paraît cristallin : il précipite l'eau de chaux et donne du tartrate neutre de chaux

qui est soluble dans un excès d'acide tartrique, mais il ne précipite pas le Carb.
à moins toutefois que la solution d'acide tartrique ne renferme y de la chaux dissoute.
Il précipite l'acide borique, le tartrate de borax est aussi soluble dans un excès d'acide.
Il précipite l'acétate de plomb et réduit par ébullition les sels d'or et d'argent.

Usages

Il est très employé en médecine où on fait des limonades et des potions rafraîchissantes
on en consomme de grandes quantités dans la teinture, il entre dans la composition du rose
de Bandanne &c et dans l'impression sur toiles, il fait partie ordinaire des mordans (voyez)
et sert à enlever en certains endroits la couleur sur une étoffe déjà teinte à la
Garance, à faire les fleurs du damas en un mot il sert de rongeant.

Action de la chaleur. Deux opinions ont été émises au sujet de cette action.
1. celle de Berzy. 2. celle de Gerhardt et Laurent. La 1re a été conduite par ce dernier aux
acides tartrique et pyrotartrique qu'il regarde différents de l'acide tartrique pour l'on n'en
prend 1/2 eq. d'H2O, ce qui paraît admissible de prime abord.
Plus tard Laurent et Gerhardt revinrent à la théorie de Berzy et montrèrent par de
leurs expériences et de leurs analyses que la chaleur dans la première action sur l'acide
tartrique ne lui enlevait pas deux de ses éléments et le transformait simplement
en acides isomères.
1°. Chauffé au bain d'huile à 170°, l'acide tartrique entre en fusion et donne un
liquide épais, gommeux qui se prend en masse par refroidissement, le corps
incristallisable a été appelé acide métatartrique, cette réaction se fait dans une
capsule en porcelaine et si l'acide tartrique employé est bien sec, on peut
constater par des pesées faites avant et après le chauffage qu'il n'y a pas la
moindre perte de poids, ni par perte d'eau. Cet acide forme des sels plus solubles

©BTUP

©PTUB

198

que les tartrates correspondants et le bitartrate de potasse ne précipite pas le Ca Cl ce qui le distingue de l'acide tartrique.

2. Maintenu pendant quelque temps entre 170 et 180° l'acide tartrique éprouve une nouvelle modification et devient de l'acide métatartrique qui ne diffère de l'acide tartrique qu'en ce qu'il est non cristallisable, sa formule rationnelle est la $C^8 H^5 O^{10}, H O^2$ par la même raison les métatartrates neutres ont la même formule que les tartrates correspondants.

L'métatartrate de chaux est insoluble, mais soluble quand on fait bouillir sa solution aqueuse, il se transforme en bitartrate de chaux.

3. Chauffé longtemps entre 190 et 200° et maintenu quelque temps à cette température l'acide tartrique fond, se boursouffle, perd 2 H O et se transforme en acide ambique $C^8 H^4 O^{10}$.

Lorsque refroidi, cet acide ambique présente l'indification des cristaux, il peut être obtenu et insoluble dans l'eau, l'acide étant pur la méthode ordinaire est insoluble pour obtenir l'acide insoluble il faut le chauffer, l'acide ordinaire donne une étuve à 150° ou à 180°. Cet acide ambique retient toujours de l'acide tartrique, on le purifie en traitant la solution rapprochée à froid par l'alcool qui dissout l'acide ambique et précipite par l'acide ordinaire ambique et la solution rapprochée à froid donne de l'acide ambique pur.

L'acide ambique soluble peut entre en échange un équivalent d'H contre les métaux ainsi il précipite les sels de chaux et donne un corps qui a pour formule $C^8 H^3 Ca O^{10}$, les sels de plomb et donne le composé $C^8 H^2 Pb^2 O^{10}$. M. Jacquemin pour rappeler la formation de ces composés propose d'appeler à l'acide tartrique ambique le nom d'acide tartrique, il serait alors l'homologue de l'acide malique, il serait bibasique d'après cette théorie, le tartrate de chaux serait un sel acide le tartrate de plomb un sel neutre.

4. Chauffé brusquement au dessus de 200°, l'acide tartrique donne de l'acide pyruvique $C^4H^6O^{12} = H^2O^2 + C^4H^4O^6 + C^2O^4$. L'acide pyruvique lui-même se dédouble à une température un peu plus élevée et donne de l'acide pyrotartrique $2C^4H^4O^6 = C^2O^4 + C^6H^8O^8$.

Tartrates.

De l'acide tartrique bibasique il y a lieu à considérer deux différentes classes de sels. 1. Les tartrates acides dans lesquels un H seulement est remplacé par un métal quelconque et qui ont pour formule $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\H.M\end{matrix}\right\}O^4$. 2. Les tartrates neutres dans lesquels 2H sont remplacés par 2 eq. du même métal. Leur formule est $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\M^2\end{matrix}\right\}O^4$. 3. Les sels doubles qui renferment 2 eq. de 2 métaux différents et qui ont pour form. $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\M.M'\end{matrix}\right\}O^4$ ou sel de seignette. 4. Les tartrates c.à.d. les sels dans lesquels un H est remplacé par un métal et l'autre par un radical composé d'un oxide métallique. Tartrate ordinaire $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\K.SbO^2\end{matrix}\right\}O^4$. Tartrate de fer $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\K\\Fe^2O^2\end{matrix}\right\}O^4$. Ce sont les tartrates basiques viennent ensuite les tartrates ~~basiques~~ doubles lorsque un H est remplacé par un métal et l'autre par un radical simple aide. Par ex. la crème de tartre soluble, tartrate de potassium et de bore. $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\K.BO^2\end{matrix}\right\}O^4$.

Tartrate neutre de potasse. $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\K^2\end{matrix}\right\}O^4$. Il est peu usité. Il est un accident ou plutôt un intermédiaire de la préparation de l'acide tart. par la crème de tartre.

Crème de tartre. $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^8\\K.H\end{matrix}\right\}O^4$. La crème de tartre a de grandes applications elle est la matière première de la préparation de l'acide tartrique et des tartrates. Il est rare qu'elle dans la teinture de laines où elle est consommée de telles quantités qu'on a cherché à en varier de la remplacer par un autre corps. Elle existe dans le vin et le dépose sous forme d'une croûte blanche ou rose qui adhère à la surface du vin, le tartre brut pour être amené à l'état de tartre cristallisé

©PTIIR

©RTUB
212

est ensuite à l'opération du raffinage, on le dissout dans de grandes eaux bouillantes, on
l'additionne d'argile ou de noir de fumée destiné à clarifier la liqueur, on filtre
bouillant et on obtient par refroidissement les cristaux de tartre blanc, plus volumineux
qu'on avait reçu de grandes masses, on les dissout une 2e fois, on filtre, on évapore et on
cristallise. Les eaux mères qui sont abondantes de sel de tartre acidulé, plus à dissoudre
de nouvelle quantité de tartre brut et la décoction recommence indéfiniment quoi
d'ailleurs et par refroidissement, de sorte que une eau ayant servi à une première
cristallisation pouvait faire cristalliser et raffiner des quantités considérables de
tartre brut sans qu'il y ait plus aucune perte. Quand on a vu que la solution était
plus partie le plus pour faire cristalliser régulièrement, on vient le sel de tartre
avec à peu et mêlée à la surface sous forme de crème, qui est à nouveau
cristallisé sous forme, et là le nom de crème de tartre donné au tartre raffiné.
Cependant la crème de commerce est le plus souvent du cristaux de tartre pulvérisé.
Elle cristallise sous forme de cristaux prismes obliques à base rhomboïdale, ses cristaux
sont durs et craquent sous la dent, elle est une acide à chaud peu peu
jusqu'à 200 environ, elle fonctionne par donner de l'acide pyratartrique, chauffés
fortement au dessus de 200 elle dégagent une odeur de caramel et laissent
un résidu charbonneux de K2CO3. Abandonné à lui-même dans un air humide
il fermente et donne un acide que M. Pelouze a appelé métatartrique et auquel il a donné pour formule $C^4H^3O^5$ mais depuis cette formule est devenue $C^8H^6O^{10}$
qui se confond avec la formule de l'acide paratartrique, on appelle flux noir
le produit de la calcination de la crème de tartre c'est un mélange de KO, CO^2 et de C.
Le flux blanc est le produit de la calcination d'un mélange de 2 p. de nitre
avec 1 de tartre, il est détonant.

Le tartrate de soude $C^8H^4O^8 / Na^2$ } est le seul tartrate neutre employé en pharmacie, il s'obtient en traitant le bitartrate de potasse sous forme pâteuse et en versant la liqueur alcaline dans la solution des plus grosses et des plus belles parties de purgatif, du reste, son effet purgatif est aussi peu violent et ne saurait en aucun cas comparable à celui des autres purgatifs salins.

Le sel de Seignette $C^8H^4O^8 / K.Na$ } est un autre purgatif assez employé. On le prépare en faisant bouillir la crème de tartre dans l'eau bouillante et en la saturant par du CO^2NaO, on filtre et le refroidissement donne beaucoup de fort beaux cristaux prismatiques assez grands qui finissent par devenir massifs et ressemblent à de la chrysolithe.

Le tartrate ferrico-potassique $C^8H^4O^8 / Fe.K$ } est connu sous le nom de tartre de Vienne, on l'obtient en saturant de la crème de tartre en dissolution dans de l'eau bouillante par du Fe^2O^3 récemment précipité, on filtre la liqueur, on concentre à consistance sirupeuse, on l'étend sur des assiettes pour faire sécher à l'étuve. On obtient ainsi des paillettes d'un aspect cristallin qui, prises en masse, paraissent brunes et que la lumière transmise fait paraître rouges.

L'émétique $C^8H^4O^8 / SbK^2O^2$ } est un des médicaments les plus anciennement connus du XVI siècle on en connaissait les propriétés et sa préparation, pour l'obtenir on part de la crème de tartre qu'on dissout dans l'eau, on y ajoute l'oxyde d'antimoine et on maintient le mélange à une température inférieure à 100° on y remue de temps en temps, au bout d'un temps assez court, la réaction est terminée, on filtre la solution, on évapore et par refroidissement,

206 $C^8H^4O^{10}, 2HO.$ $|SO^3.HO|$

$$\left.\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ H \end{array}\right\} O^4 + \left.\begin{array}{l} SO^2 \\ H \end{array}\right\} O^2 \\[2ex]
\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ H \end{array}\right\} O^4 + \left.\begin{array}{l} SO^2 \\ H \end{array}\right\} O^2 \\[2ex]
\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ H \end{array}\right\} O^4 + \left.\begin{array}{l} SO^2 \\ H \end{array}\right\} O^2
\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ SO^2 \end{array}\right\} O^4 + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O^2 \\[2ex]
\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ SO^2 \end{array}\right\} O^4 + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O^2 \\[2ex]
\left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ H \\ H \end{array}\right\} O^4 + \left.\begin{array}{l} K \\ SO^2 \end{array}\right\} O^2
\end{array}\right.$$

$$3(C^8H^4O^{10}.KO.HO) + 3(SO^3.HO) =$$

on a ajouté au bicarbonate, la réaction est assez compliquée, pour mieux la comprendre nous supposerons que 3 molécules d'acide tartrique hydraté se trouvent en présence de 3 molécules d'antimoniate de potasse.

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K\,H \end{array}\right\}O^4 \quad \left.\begin{array}{l} Sb^2O^2 \\ H \end{array}\right\}O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K\,H \end{array}\right\}O^4 \quad \left.\begin{array}{l} Sb^2O^2 \\ H \end{array}\right\}O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K\,H \end{array}\right\}O^4 \quad \left.\begin{array}{l} Sb^2O^2 \\ H \end{array}\right\}O^2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K\,Sb^2O^2 \end{array}\right\}O^4 + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K\,Sb^2O^2 \end{array}\right\}O^4 + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ H\,H \end{array}\right\}O^4 + \left.\begin{array}{l} K \\ Sb^2O^2 \end{array}\right\}O^2 \end{array}\right.$$

Le Sb^2O^3 s'hydrate d'abord, puis se trouvant en présence de la crème de tartre et de l'eau, il forme d'abord du tartre stibié et de l'eau, mais bientôt sous l'influence du nouveau mélange de l'acide tartrique déjà formé, la réaction change de nature et il en résulte de l'antimoniate de potasse insoluble et de l'acide tartrique libre, cet acide se combine ensuite avec une 3e portion de la crème de tartre et donne de l'acide tartrique acidulé, de l'antimoniate insoluble, l'antimoniate et le surplus de la liqueur filtrée abandonne en beaux cristaux le tartre stibié qui peut être purifié par une 2e cristallisation, les eaux mères retiennent l'acide tartrique libre, forme un acide tartro-stibique soluble et un tartrate stibié insoluble dans l'alcool et qu'on sépare par filtration, on le purifie encore par cristallisation dans de l'eau distillée.

Propriétés. Il cristallise en beaux cristaux blancs, transparents qui durcissent bientôt blancs, opaques au soleil et inaltérables, il a des propriétés vomitives bien connues, à haute dose il est vénéneux, à moindres doses il est purgatif à haute dose, il est utile de contre-poison en provoquant l'évacuation de la matière toxique.

Il est soluble dans l'eau, 1 partie d'émétique se dissout dans 24 p. d'eau froide et dans 14 p. à la température ordinaire, il est insoluble dans l'alcool.

Les acides précipitent les dissolutions de tartrique et empêchent les sels barytiques peu connus, précipités qui se dissout dans un excès de précipitant ou d'acide tartrique.

L'hydrogène sulfuré les colore en jaune brun ne donne de précipité que par addition d'un acide, voilà pourquoi l'antimoniate prononcé d'une cristallisation acide retenant par conséquent un antimoniate acide, précipite graduellement en jaune par H2S et sous l'addition d'un autre acide. Le AgCl précipite l'antimoniate en blanc, le précipité se forme très lentement et n'est autre chose que du calomel provenant de la réduction du sel blanc.

Les sels de Ba, de Sr et Ca donnent avec l'antimoniate un précipité très-lent à se former, précipité blanc d'antimoniate barytique, strontique ou calcique.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^8 \\ Sb^2O^2, K \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} Ba \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^8 \\ Sb^2O^2, Ba \end{matrix}\right\} O^4$$

Le tannin précipite les dissolutions antimoniques abondamment, aussi le tannin et les corps tannigènes sont-ils que cas, avec et chez ont-ils été proposés comme contre-poison du tartre stibié.

Chauffé à 100°, l'antimoniate perd H2O mais si on élève la température à 220° 240 disparaissent la formule et il reste un sel qui a pour formule $\left.\begin{matrix} C^4H^4O^6 \\ Sb^2O^3, K \end{matrix}\right\} O^4$ et qui n'est autre chose que du tartrate double de potasse et d'antimoine. Calciné à la dessiccation complètement, donne du charbon, de l'H2O, du Sb2O3, du CO2 et du K, le produit de cette calcination est enflammé au contact de l'air, cette propriété est due à la présence du Potassium.

La Crème de tartre soluble $\left.\begin{matrix} C^4H^4O^8 \\ BO^2, K \end{matrix}\right\} O^4$ s'obtient en chauffant 1 partie d'acide tartrique avec 2 parties de crème de tartre dissoutes dans 24 p. d'eau, la réaction se produit assez facilement, il se forme de l'eau et du bitartrate de potasse. Pour obtenir un produit ayant une apparence cristalline on évapore peu à peu le produit de la réaction, on fait fondre et on refroidit lentement.

Le tannin ppte l'émétique
L'ammonia ppte non l'eff. l. l. Malum.

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ H \end{array}\right\} O^4 \\ \left.\begin{array}{l} BO^2 \\ H \end{array}\right\} O^2 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C^8H^4O^8 \\ K \\ BO^2 \end{array}\right\} O^4 \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O^2. \end{array}$$

©BIUP

Acide tartrique gauche.

M. Pasteur a obtenu cet acide de la manière suivante. Il savait que sur les cristaux de racémate double de soude et d'ammoniaque, il se trouvait de 2 sortes, que les uns avaient leurs facettes hémédriques à droite et les autres à gauche, et qu'il y avait donc un triage en cristaux, et à l'acide contenu dans chaque sorte. Les cristaux ayant la facette à droite lui ont donné l'acide tartrique droit, les autres lui ont donné l'acide gauche, les cristaux étant alors lumineux et identiques aux cristaux de l'acide droit portant la facette à gauche, ce nouvel acide ne diffère de l'acide droit ni par la composition, ni par les propriétés ni par l'action de la chaleur, il n'en diffère que par la position relative de la facette hémédrique et par une action différente sur la lumière polarisée. Il ne rend alors pour les lumières gauches.

Quand on mélange des solutions égales d'acides tartriques droit et gauche il y a élévation de température, combinaison des 2 acides et formation d'un acide neutre et inégal par action sur la lumière polarisée, cet acide appelé jusqu'à ce jour acide racémique a été retrouvé par M. Pasteur.

Acide Racémique ou paratartrique

Cet acide a été découvert postérieurement par M. Kestner de Thann qui lui a donné le nom d'acide thannique voici comment il l'a obtenu, cet acide existe à l'état de racémate double de potasse dans le tartre des vins, on ne sait pas si cette double sel que le bitartrate est dédoublé par le raffinage du tartre brut, le bitartrate cristallise facilement, le racémate reste dans les eaux mères. De plus comme les mêmes eaux servent au raffinage de quantités considérables de tartre brut elles retiennent nécessairement vers à la fin les mères du tartre raffiné, tout en la presque totalité du racémate y contenu. A l'état de ces eaux mères que l'on

avait achetées pour avoir la crème de tartre qu'elles contenaient et les retirer
de l'acide tartrique. Il en résulte que le produit en question n'est pas un nouvel acide mais l'acide
racémique. Les cristaux de ce sel double de soude tartrique et d'ammoniaque, l'absence de facettes hémiédriques
enfin le résultat de leur action sur la lumière polarisée ont déterminé M. Pasteur
à le considérer comme un acide nouveau. Depuis les premières recherches de plus
obtenu faute de se trouver dans les mêmes circonstances. Enfin M. Pasteur
l'a retiré et l'a appelé acide racémique ; il l'a retiré d'abord de ses mères
eaux mises de la crème de tartre des lignes en la traitant par du NaO, CO², qui lui
donne du sel de Seignette facilement cristallisable et de racémate double de KO et NaO
qui est difficilement soluble dans les eaux mères, séparer les cristaux et
traiter les eaux mères par un acide. M. Pasteur a obtenu les cristaux d'acide racémique.
Il l'a depuis obtenu artificiellement en chauffant à 170° le tartrate de protoxyde
de cinchonine, à cette temp. l'acide tartrique se transforme en acide racémique.
Traitant la solution chauffée par du CaO, il se dépose du précipité de racémate de
chaux par 80 p. 100. La solution CaO, SO³ est l'acide racémique. Il faut
concentrer le liquide bouillant et refroidir pour obtenir les cristaux indiqués.

Propriétés. Les cristaux mis des prismes obliques à bases rhomboïdales, avec facettes hémiédriques
ils sont efflorescents, retiennent 2 H²O et sont solubles dans leur poids d'eau froide
ils ne font pas action sur la lumière polarisée. Mais si on acidifie cette solution
par du NaO et du AgO, NO⁵ on obtient du racémate double dont la cristallisation
donne des cristaux de 2 sortes, les uns ayant les facettes droites, les autres gauches
si on fait les cristaux avec une seule espèce, on obtient une pâte tartrique droite, de l'autre l'acide gauche, d'où les

Acide Racémique (Moins)
Acide tartrique cristl. 500.
Cinchonine pulvérisée sèche 1000.
100. g.
tout se dissout au bain-marie. Filtrer. Cristallisation
prompte par refroidissement. Les cristaux mêlés au M.M.
Mettre 6 heures dans un tubulure à 3 K. bien sec.
Chauffer au bain d'huile à 170° de 7–10 heures
Reprendre par 10 lit. eau bouillante et filtrer. Laisser refroidir
et déposer cristaux. Peser. Puis par 1000 g. entier l'acide cinchonique
Jeter mère. Jeter les cristaux sur [illegible] pour enlever [illegible] en
solution bouillante se [illegible] 2 fois de [illegible]

X. L'Office tartrique a donné le même résultat à M. Partheil.

Jeter mère, prendre cristaux
Décomposer par 80 g. SO4 H2 1500 g. de racemate de chaux.
Filtrer et [illegible] à sec au bain-marie.

On obtient l'acide racémique et l'acide tartrique en
ne le premier chauffe fond et bouillit après que
l'acide tartrique opère les mêmes conditions que
précédemment. (Partheil et Wahn). Lemo à Wiesbaden 18. Juin 81.

©BNUS

216

combiné que l'acide racémique est une combinaison de 2 acides tartriques.

Cet acide précipite le sel de chaux, même une eau contenant de SO^3 ou CO^2, la précipitation se fait lentement, mais comme le racémate de chaux est insoluble le précipité finit toujours par se former contrairement à ce qui a été.

Acide tartrique inactif. Il est, M. Pasteur l'a obtenu comme produit accessoire de la préparation de l'acide racémique. Une eau chauffant à 170° la partie de qui entre en ébullition du racémate qui traité par lait d'ammoniaque du racémate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque. Après séparation du racémate de chaux, on a condensé les eaux mères contenant 24 h à elles-mêmes, elles déposent bientôt des cristaux grenus de tartrate de chaux inactif qui traités par un acide donnent alors l'acide tartrique inactif. Cet acide de même que l'acide racémique n'agit point sur la lumière polarisée, mais il est point comme ce dernier, une combinaison des 2 acides tartriques droit et gauche.

$C^{12}H^{10}O^{14}.3HO$. Acide citrique $C^{12}H^{5}O^{8}\left.\begin{matrix}\\ H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} = C^{6}O^{4}\left.\begin{matrix}\overline{H}\\ C^{6}H^{4\,III}\\ H^{2+}\end{matrix}\right\}O^{8}$

L'acide citrique est un acide tribasique. Découvert par Scheele en 1784, il existe à l'état libre dans les citrons, les groseilles, les mûres, les oranges, les ananas. Voici comment on le retire du jus de citron. Le suc est d'abord clarifié, puis évaporé en bain en chauffant pendant quelque temps afin de coaguler l'albumine végétale qui entraîne ainsi les matières mucilagineuses ou bien on l'abandonne à une fermentation spontanée, fermentation qui a aussi pour effet de séparer tout ce qui est mucilagineux ou visqueux. La sérosité après de la crème le suc clarifié ordinairement on neutralise par la craie ou par la craie, dans quelle forme un sel large de citrate neutre et de citrate acide de chaux. Ce dernier est soluble,

le mercure de précipité, pour ne pas perdre l'acide citrique du citrate acide on prend ordinairement 15 p. de craie pour 16 p. de acide citrique, quand l'acide de craie est décomposé on ajoute du lait de chaux jusqu'à ce que le mélange soit bien fait mêlé avec le sulfate de chaux. On chauffe et on filtre bouillant encore, on obtient une liqueur que le citrate de chaux est assez soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'eau bouillante. On lave le précipité sur une toile et à l'eau bouillante, on décompose ensuite le précipité par SO^3 100 d'acide qui élimine l'acide citrique en formant du sulfate de chaux peu soluble dans l'eau à froid, insoluble à chaud, on fait bouillir, on filtre bouillant, on évapore la solution d'abord à feu nu, au bain marie ou bien dans une chaudière en plomb à double fond chauffée à la vapeur, on continue l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse et on verse la solution dans des cristallisoirs. Les premiers cristaux sont ordinairement jaunâtres, pour obtenir des cristaux blancs, on fait cristalliser 2 ou 3 fois de suite ou bien on fait bouillir la solution avec du charbon animal qui agit comme décolorant. M. Jaquemin pense que la couleur jaune provient du chauffage à feu nu ; dès lors le type excès d'acide sulfurique agirait sur l'acide citrique à la température de l'ébullition et en décomposerait une partie.

M. Phylly de Dijon a proposé de retirer l'acide citrique du suc de groseille à maquereau. Il commence d'abord par le faire à la fermentation, il distille pour en retirer l'alcool puis sature le résidu par la craie et décompose ensuite le citrate de chaux par SO^3. 100 parties de groseilles donnent ainsi 10 p. d'alcool à 92° et 1 p. d'acide citrique.

Propriétés. Cet acide cristallise dans le système rhombique et avec 2 H_2O, il rougit à 2 m quand on le chauffe à 100. Il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther. La solution aqueuse rougit le tournesol bleu, elle se altère à la longue

©BTUP

217

©BNUS

218

Acide arsenieux

et moisit. Chauffé vers 150° en présence de la pierre ponce il se détruit complètement, attaque le bouchon de liège et donne de beaux vapeurs de CO^2. Chauffé directement à 175° il fond, donne des vapeurs blanches qui se condensent dans le col de la cornue et dans le récipient. Il pèse 240 baryges et laisse comme résidu l'acide aconitique $C^{12}H^3O^{12} = C^{12}H^6O^{12} + H^2O^2$ ou $C^{12}H^3O^8 \left.\begin{matrix} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + C^{12}H^3O^6 \left.\begin{matrix} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$. Chauffé au dessus de 175° il donne des vapeurs huileuses qui se répandent dans le col de la cornue et sur les parois du récipient où elles se condensent. Cette matière huileuse constitue l'acide itaconique et l'office de l'acide aconitique moins 2 eq de CO^2; sa formule est $C^{10}H^6O^8$; l'acide itaconique est bibasique sa formule rationnelle est $C^{10}H^4O^4 \left.\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$. Les vapeurs accompagnant une matière huileuse qui ne se solidifie pas immédiatement et constitue l'acide citraconique et est le résultat par suite de la décomposition partielle de l'acide itaconique qui a perdu de l'eau barique pour former l'acide citraconique anhydre $C^{10}H^4O^6$; cette matière huileuse s'hydrate facilement au contact de l'air et de l'air humide et donne l'acide citraconique hydraté, isomère de l'acide itaconique.

Les agents oxydants détruisent l'acide citrique en formant de l'acide aconitique souvent accompagné d'acide formique, l'acide nitrique convertit le détruit aussi. L'acide sulfurique charbonne l'acide citrique et donne de l'acide de carbone et un acide sulfureux peu connu et peu étudié. Il se forme en outre de l'acide citrique, acide aconitique et acide formique

Réactions Les réactions de l'acide sont toutes négatives: ainsi il ne forme pas de précipité dans les solutions concentrées des sels de potasse, il forme pas de précipité avec l'eau de chaux, il est pour ce virtue contient pas d'acide citrique. Le citrate de chaux insoluble à froid devient insoluble par l'ébullition et un précipité se dissout.

Usages.

On emploie ce corps pour faire des couvertures de fraisiers, on emploie l'oxyde d'étain de magnésie, magnesia doux, donne un vert agréable. On en consomme une de grandes quantités en teinture et impression. Avant la découverte de la fuchsine le rouge de Carthame était fixé sur les toiles avec de l'acide stannique. Cet acide donne de plus avec la cochenille une plus belle teinte de rouge pourpre que l'acide métastannique. Nous allons parler maintenant de certaines substances intermédiaires entre les acides et les corps neutres, de ces l'acide quinique et l'acide urique.

Acide quinique. $C^{28}H^{22}O^{22}$.

Cet acide est diatomique et aura pour composition pour formule $\left.\begin{matrix}C^{28}H^{20}O^{18}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, il peut se rattacher à ceux déjà connus par les produits de décomposition résultant de l'action de la chaleur sur le corps.

Il existe dans les écorces de Cyna, combiné avec la quinine et la cinchonine, on le retire en faisant une décoction de quinquina qu'on additionne de lait de chaux, il se forme des quinates de chaux insoluble, la quinine et la cinchonine se précipitent, on filtre, on traite la solution par précaution, on la chauffe pour séparer tout le sulfate de chaux et on filtre bouillant, on traite ensuite la solution qui donne des prismes obliques à base rhombe d'acide quinique. Ces cristaux sont incolores quand ils sont purs, sans poussière, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Chauffés à 155° ils fondent en 2 H O de cristallisation. Chauffés au-dessus de 182° ils se décomposent donnent de la benzine de l'acide benzoïque, de l'alcool phénique de l'hydrure de carbone, de l'eau, du CO^2 et du charbon puis enfin de l'hydroquinone incolore.

Acide Muriatique $C^{12}H^{10}O^{16}$

Prép. Intimité 1 p. de gomme ou de sucre de lait par 3 p. d'acide nitrique; il reste dans la cornue l'acide muriatique pur. Transformation de l'urée en sel ammoniacal qui est ensuite par NO5. HO. Corps jaune, sol. dans l'eau, long temps bouilli avec HO il devient acide paramuriatique plus sol. dans l'eau.

Acide Sacchanique $C^{12}H^{10}O^{16}$

On traite le sucre (2 p.) par NO5. HO (7 p.) on chauffe dans une cornue et dès que les vapeurs rouges paraissent on arrête l'action de la chaleur au maintenant l'appareil à 60°. On isole l'acide sacchanique en le transformant en hydrate de chaux presque insoluble et on décompose ensuite par le chlorure de cadmium. Sol. de sacchanate de cadmium décomposé par HS. Corps incol. dans l'éther, sol. dans l'alcool, déliquescent.

©BTUP

222

Soumis à l'action prolongée de l'acide nitrique et d'un mélange de l'acide azotique plus un acide monobasique et par réduit. Soumis à un agent oxydant tel que SO^3HO et MnO^2 il se transforme en un nouveau produit le quinone, de l'eau et de l'CO^2. $C^{28}H^{12}O^{12}+O^8=C^{24}H^8O^8+H^4O^4+C^4O^8$.

Quinone. Elle cristallise en aiguilles jaunâtres volatiles mais fusible, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, se sublime quand on élève la température au dessus de 100 jusqu'à 200. Soumis à l'action de H elle donne un corps cristallisé de deux nos de l'hydrogène et de même forme, l'hydroquinone moléc $C^{24}H^8O^8+H^2=C^{28}H^{10}O^8$; il se fait par l'action de H sur la quinone.

Si on prend des quantités égales de quinone et d'hydroquinone moléc, si on dissout le mélange dans l'eau bouillante, on obtient par refroidissement de l'aiguilles d'hydroquinone vertes d'une couleur appelée bleu cuivre de métaux métalliques et noirâtre cristallisé de formule $C^{24}H^{10}O^8$.

Acide méconique $C^{14}H^4O^{14}$.

Cet acide existe dans l'opium et les pétales de pavot combiné avec la morphine et la codéine. On le prépare en faisant une infusion d'opium, on la filtre et on la précipite par du chlorure de calcium, il se forme du méconate de morphine et de codéine insoluble et du méconate de chaux insoluble, on filtre, on traite le précipité par SO^3HO dans BaO,SO^3 insoluble et l'acide méconique soluble, on filtre et on fait évaporer.

La formule rationnelle est $C^{14}H^3O^8,HO^6$, il cristallise en même temps que la morphine et retient 9 H0 de cristallisation, malgré cette grande quantité d'eau il cristallise en belles paillettes, nacrées, inaltérables, moelleuses, plus soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ne coagule pas l'albumine et ne précipite pas les sels de fer.

Chauffé directement ou mis en ébullition avec des dissolutions aqueuses, il se détruit et se transforme en un acide qui paraît être apo méconique et qui a H après combustion $C^{13}H^4O^{10}$. Il ne paraît intervenir que par son mode de formation, mais aucune preuve à cette

de sa composition chimique et d'autres importantes. En admettant en effet que cet acide appartient à une série quelconque, en ajoutant à la formule son plusieurs fois C^2H^2 on devra arriver à un acide connu. En ajoutant C^2H^2 à $C^{14}H^6O^{10}$ on arrive à la formule $C^{16}H^8O^{10}$ qui n'est autre chose que l'acide gallique. Il est calculé en rouge, sous par les mots français cette réaction hypothétique mérite une solution très attendue.

Tannins.

Ce sont des principes astringents, très répandus dans le règne végétal. Il y a des tannins dans la noix de galle, dans les écorces de chêne, de saule, dans le sumac, le cachou, le café et autres végétaux. Les différents tannins n'ont ni la même composition ni les mêmes réactions chimiques. Cependant ils ont cependant entre eux des liens de parenté très étroits, des rapports de similitude dans leurs propriétés et applications.

$C^{54}H^{22}O^{34}$. **Acide Gallo-Tannique** ou acide tannique ordinaire. C'est acide se forme parmi ces éléments sous de glucose et d'acide gallique, soumis à l'action d'un ferment acide SO^3HO par concentration, il se dédouble pour en glucose et acide gallique. On prépare cet acide avec la noix de galle. Il se pulvérise finement, on l'arrose d'éther du commerce ou d'éther pur et la fermentation achevée on sépare l'éther pour décanter. Il se forme tannique en la laisse exposée dans un appareil à déplacement. Le liquide agité avec fraîches la noix de galle tombe dans le récipient où elle se divise en 2 couches distinctes: la couche inférieure très peu épaisse contient presque tout le tannin, la supérieure est la couche aqueuse contenant très peu

©BNUP

225

©RTUB
226

du tannin et presque incolore. On dans le cette dernière et on fait digérer le produit
insoluble avec des potasses l'étendue, ainsi obtenu, il est rigoureux d'un jaune légèrement foncé
et tout fois en avant soin de noir de galles entier, car pour peu qu'on emploie de noir trouvé
l'acide obtenu est coloré en jaune grisâtre.

Le produit a donné donne 60 % de tannin, 38 d'après M. Pelouze on prend 20 p. d'éther
anhydre et 1 p. d'alcool à 60° cent., on obtient jusqu'à 69 % mais le produit est
moins pur, en faisant macérer la noix de galle pendant 24 h. dans de l'éther alcoolisé
exprimant et rapprochant.

C'est une poudre d'apparence avec la blanc, mais pas forme de cristaux blanchâtres, il est
inodore, sa saveur est astringente, il est soluble dans l'eau, l'alcool, peu soluble dans
l'éther. Si l'on soumet à dissolution à l'action d'agents oxydants, il se dégrade
rapidement et dégage du CO^2 et donne bleu et une formation d'acide gallique. Soumis à l'action
des ferments ou de SO^3HO très étendu d'eau, il se dédoublera en glucose et en acide
gallique en absorbant de l'eau. $C^{54}H^{22}O^{34} + HO^{8} = C^{12}O^{12}H^{12} + 3(C^{14}H^{6}O^{10})$.

Comme le prouve cette réaction, l'oxygène n'est pas nécessaire à la formation de l'acide gallique
ou en d'autre termes il n'agit pas directement sur l'acide tannique pour le décomposer,
il n'est là que pour enlever la vie des ferments et contrarier son action ingénieuse
sur l'acide tannique. Les acides sulfurique, chlorique, chlorhydrique, tous les acides
minéraux et la magnésie précipitent le tannin de sa dissolution aqueuse. On
croyait autrefois que la proportion de $C^{54}H^{22}O^{34}$ que le tannin forme ici avec la base
est forme avec les acides dont les bases insolubles, on n'est pas fondé sur cette action
des acides pour considérer le tannin comme un corps neutre. Or nous avons aujourd'hui
que les acides précipitent le tannin parce qu'il est insoluble dans leurs dissolutions

aqueuses et le précipité est du tannin et non un sulfate, un phosphate, enfin un sel de tannin. Le tannin se dissout dans SO^3 concentré, cette dissolution d'abord d'un beau rouge, noircit en s'agitant au bain de sable et lorsque qu'on transforme en SO^2. Le résidu noir n'est plus facilement soluble dans SO^3 concentré, il porte le nom d'acide métagallique et bien mal à propos le transforme

Acide pyrogallique. $C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^6O^6 + 6O^2$. L'acide pyrogallique à 150 perd encore 2 at d'eau en acide métagallique $C^{12}H^6O^{10}$ corps noir et fixe. Seulement l'acide pyrogallique est blanc et volatil. On obtient directement l'acide métagallique en chauffant l'acide gallique à 250°.

L'azotine modifie en outre l'acide gallique en formant un corps brun ou noir et dégageant de CO^2. Le chlore dissout aussi l'acide gallique mais on ne connaît pas encore les produits de cette destruction. L'acide gallique concentré produit avec l'acide gallique quand on le chauffe

en acide oxalique. L'acide tannique forme difficilement de la gomme la base est soluble dans l'eau, le tannate de chaux, le tannate de baryte, facilement, si au contraire la base est insoluble, le tannate est plus fixe et se détruit moins rapidement. Les tannates sont généralement solubles. Mais les tannates de K O et Az H⁴ O donnent dans l'eau bouillante une coloration rouge, les tannates de CaO et BaO une coloration d'un vert sale. Les sels ferriques précipitent le tannin en bleu noir (encre de Lemery). Les sels de plomb et d'antimoine le précipitent en blanc. C'est cette propriété que possède le tannin de précipiter les sels d'antimoine qu'on a mise à profit pour employer le tannin comme antidote du tartre stibié. Enfin le tannin précipite les alcaloïdes

Réaction

©BIUP

©BTUP

230

de ces solutions telles que la quinine, la morphine, la brucine etc. Il précipite un grand nombre de matières colorantes, les solutions albumineuses, gélatineuses, les eaux contenant de l'amidon en suspension.

Comme le tannin précipite l'albumine il est employé comme hémostatique ou l'emploie aussi pour guérir la maladie des vins et précipite dans ce cas la gélatine matière mucilagineuse qui rend les vins gras. Le précipité bleu noirâtre que forme le tannin avec les sels ferriques a été mis à profit dans l'encre, mais l'encre est joint au précipité de la gomme destinée à tenir le précipité en suspension dans la liqueur. Voici une recette d'encre ordinaire. Prenez 1 kilo de noix de galle, faites une décoction avec 15 litres d'eau, ajoutez à la décoction 500 gr de SO^{4}Fe, 500 gr de gomme arabique, il se forme du tannate ferreux qui précipite l'on précipite ensuite avec un excès de chaux et donne du tannate ferrique d'un bleu noir.

Les différentes couleurs de ses précipités ont été mis à profit dans la teinture en noir des étoffes et de la laine et dans l'impression des tissus, en finissant à préparer le cuir, cette préparation est fondée sur la propriété que possède le tannin de former avec la gélatine un corps insoluble, imputrescible et inattaquable. Les peaux sont préalablement soumises à l'action d'une eau de chaux qui prépare la peau à recevoir l'action du tannin et qui facilite l'enlèvement des poils. On les retire ensuite après d'enlever les poils, on les lave dans l'eau courante qui entraîne la chaux qu'elles ont pu retenir. Après ces opérations préliminaires on les expose au tan pulvérisé, on les entasse dans une fosse sur un lit de tan, on recouvre d'une couche de tan et on laisse dans de l'eau. La gélatine contenue dans la peau absorbe peu à peu le tan (tannin et résine de chêne) en formant le cuir ou tannate

Tannage.

de gallique. L'opération exige au moins 8 ou 10 mois pour être terminée pour les cuirs forts il faut de 12 à 18 mois. Le hâteur de cette opération provient de ce que la partie du liquide au contact immédiat avec les peaux étant épuisée de tannin il faut un certain temps pour que le mélange du liquide se fasse. M. Hardouin a cependant avec raison que le repos des cuves de tannage était la principale cause de cette lenteur. Il est donc mieux de mettre les peaux et le tan dans le tonneau. Il est préférable de mettre en mouvement afin de maintenir toujours l'homogénéité de l'eau de tannage, et l'acide tannique à l'état de 1/100. Le cuir est au bout de 3 à 6 semaines.

Acide gallique $C^{14}H^{6}O^{10}$

L'acide gallique est un acide tribasique, peut se combiner avec les bases et former des sels, mais ces sels sont difficiles à obtenir purs. L'acide gallique est un acide artificiel, car nous l'avons vu, n'est un produit de transformation de l'acide tannique. Il est donc plus un acide naturel, car il existe tout formé dans les fleurs de vernis, dans certaines racines ou écorces (pommier).

Préparation. 1. L'acide est d'abord un produit d'oxydation du tannin au contact de l'air cette oxydation est très peu lente. $C^{54}H^{22}O^{34} + O^{16} = 3(C^{14}H^{3}O^{7},3HO) + 12CO^{2} + 4HO$.

2. Le corps a été découvert par Scheele puis son procédé. On pulvérise la noix de galle on l'humecte et on l'expose à l'air pendant quelque temps à une temp. de 25 à 30°, la matière animale que contient la noix de galle se décompose, bientôt elle se transforme en un ferment qui agit sur le tannin en présence de l'eau pour le changer en acide gallique. Quand la fermentation est terminée, on traite la masse par l'eau bouillante

©BIUP

©BTUP

234

ou filtre bouillant après y avoir dissous du noir de fumée, destiné à décolorer la solution par spécialement la lignine abandonne des cristaux d'acide gallique. Scheele croyait que l'acide gallique préexistait dans la noix de galles et que l'opération des noix de galles à l'air avait pour but de détruire une matière azotée qui s'opposait à la séparation de l'acide gallique. Mais il est bien démontré aujourd'hui que l'acide gallique ne préexiste pas, qu'il est le résultat de la transformation du tannin au contact du ferment.

3. Le procédé de Pelouze consiste à faire bouillir le tannin avec de l'eau acidulée de SO^3,HO. On croyait que SO^3,HO agissait dans ce cas par sa présence, mais M. Jacquemin démontre par les actions de présence, il suppose qu'il y a une double décomposition, mais d'après ce connaît pas les termes. Voici l'action de l'eau sur le tannin avec l'influence de SO^3,HO et des ferments. $C^{34}H^{22}O^{34}+8HO=C^{14}H^{12}O^{12}+3(C^{14}H^6O^{10})$

Considérons certains cas où peut avoir à extraire l'acide gallique d'une plante ou d'une partie de plante. Dans ce cas on fait une infusion du végétal. Comme l'acide gallique est très souvent accompagné d'acide tannique et que l'acide gallique ne précipite pas la gélatine on ajoute à l'infusion une solution de gélatine qui précipite l'acide tannique, on filtre, on fait évaporer à sec et on traite le résidu par l'alcool qui dissout l'acide gallique et précipite la gélatine. La solution alcoolique évaporée donne des cristaux d'acide gallique et la gélatine peut être remplacée par une mousse de peau.

L'acide gallique est blanc, inodore, il cristallise en longues aiguilles formées par de petites aiguilles prismatiques parfaites, d'une saveur astringente, peu sucrée, il rougit légèrement le tournesol bleu, il est soluble dans 100 p. d'eau froide et 3 d'eau bouillante, il est très soluble dans l'alcool, peu dans l'éther.

Chauffé à 100° il perd 2H0 de cristallisation; chauffé à 200° il y a décomposition avec produit jusqu'à présent. Le produit de cette décomposition traité la solution de gélatine à une température un peu plus élevée l'acide gallique se transforme en acide pyrogallique $C^{14}H^{6}O^{10} = C^{12}H^{6}O^{6} + C^{2}O^{4}$. L'acide pyrogallique à 250° perd encore 2H0 et donne un acide métagallique $C^{12}H^{4}O^{4}$ corps noir et fixe tandis que l'acide pyrogallique est blanc et volatil. On obtient directement l'acide métagallique en chauffant l'acide gallique à 250°.

L'oxygène ne agit ou plutôt détruit l'acide gallique avec formation d'un corps brun ou noir et dégagement de CO^{2}. Le chlore détruit aussi l'acide gallique mais on ne connaît pas les produits de cette destruction. L'acide gallique sulfuré converti produit avec l'acide gallique quand on le chauffe modérément, une coloration rouge, il se forme donc une matière colorante qui a été appelée acide rufigallique $C^{14}H^{6}O^{8}$ qui diffère de l'acide gallique par 2H0. Cet acide jouit de propriétés analogues à celles que possède l'alizarine dans la garance. Avec un mordant d'alumine il donne seulement les propriétés du mordant les différentes teintes du rouge; avec les mordants de fer les teintes du violet. Seulement ces couleurs sont moins solides que celles de l'alizarine, il est là un désavantage mais en étudiant ce corps d'une manière plus approfondie on arrivera peut-être à donner de la solidité à ses couleurs.

L'acide métagallique donne l'acide gallique ou acide oxalique.

Les alcalis forment avec lui des gallates difficiles à obtenir pour les solubles rapidement au contact de l'air, elles absorbent l'oxygène et rougissent, puis brunissent et se transforment en ulmates alcalins. L'action de l'air varie avec la

©DIUP

©BNUS

238

N'agit pas sur les couleurs végétales

nature de la base. Le NO et AgO noircissent puis brunissent avec l'acide gallique; la chaux et la baryte donnent une coloration bleue dont la teinte varie du bleu au violet.

Réactifs. Il précipite les sels ferriques en bleu noir. Depuis M. Barreswil l'acide gallique réduisait l'oxyde ferrique et le transformait en un oxyde bleu Fe^3O^4 composé analogue au cyanure bleu ou bleu de Prusse. Cf. Fel. Depuis M. Pouzin, quand il y a oxydation de l'acide gallique, réduction du sel ferrique à l'état de sel ferreux. Il réduit les sels d'or et d'argent; ne précipite pas la gélatine et les solutions des alcaloïdes.

Acide Pyrogallique. $C^{12}H^6O^6$.

Pour obtenir ce corps, on commence par concasser la noix de galle en thumate, on fait fermenter pendant 8 à 10 jours à une température environ de 20°, on filtre et on exprime à consistance d'extrait, on décompose ensuite cet extrait en le chauffant entre 180° et 200° dans un appareil semblable à celui qui sert pour préparer l'acide benzoïque. Il se condense en beaux cristaux blancs. Il est très soluble dans l'eau. Il serait plus rationnel de le considérer comme un corps neutre, mais nous lui conservons le nom d'acide pyrogallique. Odeur, saveur astringente, réactif. Il résiste au contact de l'air et de l'alcool. En absorbant l'oxygène de l'air il se transforme en un produit brun noir, la rapidité avec laquelle se fait cette absorption permet de l'employer dans l'analyse eudiométrique de l'air.

Il forme avec l'ammoniaque et l'eau un brun. L'acide pyrogallique à la chaux, la baryte donnent une belle coloration pourpre qui brunit à mesure que l'oxydation avance. L'acide pyrogallique colore les sels ferreux en bleu; l'acide gallique ne colore pas les sels ferreux et colore en bleu les sels ferriques; il donne avec les sels ferriques une coloration bleu qui brunit ensuite.

Pour en avoir le procédé de l'extrait.

Nitrate à froid les sels de Pt et Pd et précipite le métal dans un état de division extrême, l'iodure à une température peu élevée les sels de platine, la précipitation de platine est précédée d'un phénomène remarquable, il se forme des stries d'un rouge magnifique dans la liqueur qui se rassemble peu à peu. Ce phénomène se présente aussi dans la réduction du sulfure ou chlorure double de platine et dans celle du nitrate mercureux avec le protoxide forme un précipité d'Hg métallique. Ce corps a de nombreuses applications en photographie et dans la teinture des cheveux en noir.

Acide ellagique ou Bézoarique $C^{28}H^{6}O^{16} + 4HO$.

Cet acide se forme en même temps que l'acide gallique dans la fermentation du tannin, il se trouve également dans [illegible] et dans [illegible] et bouse de vaches.

Acide quercitannique.

C'est le tannin de l'écorce de chêne, le tannin qui sert au tannage des peaux comme le tannin de la noix de galle il forme avec la gélatine un corps imputrescible et avec les sels ferriques un précipité bleu-noir.

Acide mimotannique $C^{30}H^{12}O^{12}$ ou Cachoutique = catéchique

Cet acide est bibasique, il n'a aucune analogie de composition ni de propriétés chimiques avec le tannin ordinaire. Il existe dans le cachou, son [illegible] comme en retire le tannin de la noix de galle. La solution étendue est incolore et le produit de cette évaporation est dissous dans l'eau bouillante puis par refroidissement abandonne des cristaux d'acide cachétique, pour les convertir blancs il faut les dissoudre à l'abri de l'air dans un flacon bien bouché.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. Il coagule au contact de l'air et se colore rapidement

Acide altérable,

Il diffère du tannin de la noix de galle en ce que par fermentation il ne se décompose pas en acide gallique

©BNUS

242

Il ne [illegible] l'imitation

en rouge en produisant l'acide catéchurique. Il colore les sels ferriques en vert; les ni monotannates sont peu solubles. Le mélange de SO^3 et de bichromate de potasse donne avec l'acide catéchurique un précipité noir soluble, le même mélange donne avec le tannin un précipité bleu qui disparaît rapidement.

Acide castotannique : $C^{70}H^{38}O^{34}$.

Cet acide est voisin avec l'acide gallotannique rare il en diffère : $C^{14}H^{10}O^{9}$ à la formule du tannin on ajoute une formule de l'acide castotannique.

Cet acide s'extrait des infusions de castonnille, on fait une infusion alcoolique de castonnille en l'étend d'eau et on la fait bouillir. Il se sépare une matière jaune on filtre et on précipite par l'acétate de plomb la liqueur filtrée, on filtre de nouveau on sèche le précipité bien lavé mis en suspension dans l'eau et qu'on décomposé par un courant de H^2S. Il se forme du PbS et de l'acide castotannique qui s'obtient par évaporation et refroidissement de la liqueur.

Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, il fournit une odeur aromatique de castonnille quand on le grille. Chauffé avec un agent oxydant il se détruit et parmi les produits de la décomposition on trouve le quinone et le résorcine que nous avons rencontrés parmi les produits d'oxydation de l'acide quinique.

Il colore en vert les sels ferriques, réduit à chaud les sels d'argent, il diffère du tannin ordinaire en ce qu'il ne précipite pas ni la gélatine, ni les sels d'antimoine, mais précipite les alcaloïdes.

Acide Morintannique : $C^{36}H^{16}O^{20}$

Le bois de Cuba ou bois jaune (Morus tinctoria Chat) renferme une matière analogue au tannin l'acide morintannique encore peu étudié et partant peu connu. Il se rencontre

dans le bois jaune à l'état libre et y forme avec les différents corps unis et alc.
Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il nécessite à l'ébullition de la chaleur, il se décompose
vers 270°, donne de l'acide carbonique, de l'acide phénique et de la pyrocatéchine.
Un mélange de 40 S° et de NaO² le transforme en acides formique et oxalique.
L'acide morintannique précipite en noir les sels de fer, en bleu les sels d'antimoine,
l'émétique et dissolution de gélatine. Il est soluble dans 50 p. 100 concentrée; mais la
dissolution abandonne par la dilution d'eau un corps d'une cristallisation magnifique
qui est l'acide Rufimorique, qui se trouve aussi en France dans l'acide
morintannique aussi. Cet acide est l'analogue de l'acide rufimorique C¹⁶H⁸O⁸
acide rufigallique. On peut le faire rentrer dans le série des acides (C¹⁶H⁶O⁸
acide rufimorique C¹⁶H⁶O⁸ acide rufigallique) dérivés médiats par l'acide rufigallique.
L'acide rufimorique est soluble dans l'eau chaude, moins soluble dans
l'eau froide. Il forme une laque avec la chaux et l'ammoniaque et
fournit un produit analogue à l'acide carminique et qui, dégagé
par Wagner lui serait identique.

©BIUP

+ qui vire au pourpre par action de l'Ammoniaque

©RTUP

246

Corps neutres

Les corps neutres sont la cellulose, les amidons, la gomme, le sucre etc. On les appelle de ce nom parce qu'ils n'ont pas de actions sur les couleurs végétales que leur réaction n'est ni acide, ni alcaline. Cette neutralité n'est qu'apparente, car il peut arriver très souvent qu'une de ces prétendus corps neutres se comporte comme base ou un acide ? Ces corps ne sont neutres qu'à la façon de l'eau, d'ailleurs on les place au centre de la série parce que suivant la nature des réactifs employés, ils se transforment en produits acides ou négatifs ou en produits alcalins ou positifs.

Cellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ 1

L'élément phytologique remplissant tout d'abord la cellulose qui forme comme un dérivé la charpente du végétal et qui se rencontre dans toutes les plantes avec la même composition chimique et les mêmes propriétés. On la trouve même dans les êtres inférieurs du règne animal, elle constitue de transition entre les règnes animal et végétal. Elle constitue en grande partie le vieux bois, la charpie, le papier, la moëlle de sureau, le papier Bristol qui est de la cellulose presque pure. On obtient la cellulose pure en traitant ces différents corps ou un végétal quelconque 1° par de l'eau jusqu'à ce que l'épuisement des matières solubles dans l'eau soit complète, on traite ensuite par KO,HO étendu et bouillant qui n'agit pas sur la cellulose et dissout la matière incrustante. La cellulose n'est pas encore suffisamment blanche, on la décolore avec du chlore, enfin elle contient encore des principes azotés échappés à l'action du Cl et de la potasse, on fait bouillir successivement dans l'alcool et dans l'éther.

La cellulose pure est blanche, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther

dans les acides forts et volatils, sa densité est 1,525. La cellulose des jeunes végétaux dans lesquelles l'organisation est peu avancée, et dont la complétement et remplie de vésicules étant en grand état de division dans le liquide. La cellulose pure ne s'altère pas au contact de l'air; mais quand elle est accompagnée de matières azotées comme dans le bois, elle s'altère, fermente, et putrifie, tout-fois quand elle est en présence de l'eau et à une certaine température. Dans ce cas la matière azotée entre d'abord en putrifaction au contact de l'air, par sa nature des tissus elle devient alors un ferment et se comporte comme dès à l'égard de la cellulose qui à son tour se putrifie et s'altère lentement.

L'ebullition agit différemment sur la cellulose suivant les conditions dans lesquelles elle se trouve. De la cellulose plongée dans de l'eau ébullante sans être au contact de l'air, se détrite si elle est colorée, mais ne se détruit pas; vice versa étant imbibée d'eau chlorée, elle se trouve en contact avec l'air elle se détruit, est brûlée, comme.

L'iode colore la cellulose en bleu comme l'amidon quand elle a été préalablement traitée par 80°,10 concentré, il colore aussi la cellulose rudimentaire des plantes cryptogames parce que elle est peu avancée.

Du 80°,10 marquant 66° Baumé modifie énergiquement la cellulose pourvu que toutefois après l'avoir plongée dans cet acide, on la lave ensuite dans une grande quantité d'eau; il se forme alors une sorte de papier dure appelé papyrine. Si l'on prend 10 p. de coton qu'on met longtemps avec 14 p. de 80°,10 concentré, le coton se trans forme d'abord en matière gommeuse puis se dissout complétement et tout de la cellulose pure dans solution, aux colorations brune il se transforme de la matière insaisissante. Le produit de cette réaction est le plus soluble dans l'eau.

©BIUP

©BIUP

250

M. Braconnot avait déjà donné que la cellulose éprouve une transformation ultérieure et donne du ligneux soluble. Il a étudié l'action de cette réaction, puis il fait bouillir pendant plusieurs heures, il se produit d'abord, et toute les substances se trouve être transformée en glucose : $C^{12}H^{10}O^{10} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12}$. Pour retirer le glucose il suffit de saturer la solution après l'ébullition par de la craie, pour faire disparaître l'excès de SO^3, on filtre et on fait évaporer, on obtient ainsi un sirop, glucose absolument le même que le sucre des diabétiques, que le glucose des fruits. La fermentation du glucose donnant de l'alcool, on peut retirer ce dernier de la sciure de bois en faisant un mélange intime de sciure et de SO^3,HO concentré froid, puis on détend le produit de cette réaction dans une grande masse d'eau, on fait bouillir, on retire vers la craie, on décante, par ébullition on obtient le glucose qui par fermentation donne de l'alcool. Cet alcool obtenu par cette méthode retient toujours une odeur de caramel et de bitume due à la présence qui s'est produite pendant cette fermentation. On a constaté dans le produit de SO^3 sur la cellulose un acide particulier qui est un acide sulfo-glycique. Quand on a transformé les éléments de la cellulose avec SO^3,HO. Depuis M. Jacquemin a montré que SO^3 ne venait pas une action alcoolique mais bien une action chimique. Il y a un acide hydrocarbure et l'acide sulfo-glycique serait en forme intermédiaire de cette décomposition.

L'acide nitrique ordinaire transforme la cellulose dans une bouillie amylacée, l'acide nitrique chauffé avec la cellulose l'attaque et la transforme en acide oxalique. Abandonnée enfin dans l'acide nitrique fumant, la cellulose éprouve une transformation complète, se combine avec les éléments de l'acide nitrique et se transforme en pyroxyline comme tout fois chargée de forme des de coulée.

La potasse étendue n'exerce aucune action sur la cellulose. Il en résulte le même
non sur un volume de potasse solide et pour l'humecter chaque fois depuis de l'hydrogène
de l'esprit de bois et il reste dans la cornue un mélange d'acétate, de formiate et d'oxalate
de potasse. Si on fait fondre la potasse en présence de la cellulose, la destruction
est plus profonde. Le résidu de la cornue est un mélange d'oxalate et d'humate de
potasse. L'acide oxalique est l'acide qu'on rencontre dans le tonneau. La
dissolution de cuivre ammoniacal ou oxyde de cuivre ammoniacal dissout certaines
cellules et n'a pas d'action sur certaines autres. (Mailhe Schweizer)

Matière incrustante.

La cellulose est le plus souvent imprégnée intérieurement de matière incrustante
et constitue dans ce cas le bois; dans le bois dans il y a plus de matière incrustante que dans
le bois lignifié. M. Payen et d'autres chimistes ont établi la nature de la matière incrustante
et sa composition, il est parvenu par une méthode particulière à en extraire des différents
principes immédiats ce sont 1. la lignose insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther,
soluble dans la potasse. 2. la lignone
soluble dans AgH^3 et HO. 3. la lignine ——— et l'éther, soluble dans
l'alcool et l'acétate. 4. la lignière insoluble dans l'eau, soluble dans tous les
autres véhicules. Mais M. Payen et autres ont fait de simples observations et
dans ces notes il n'est aucun détail, qui leur dit d'ailleurs que ces principes supposés
immédiats ne sont pas une combinaison ou un mélange de ces différents principes
immédiats. En d'autres termes la découverte de M. Payen ne nous avance
pas dans l'étude de la matière incrustante, nous ne la connaissons pas ~~mieux~~
ce que nous savions par cela qu'elle est un mélange de principes immédiats dont nous
ne connaissons ni la nature ni les propriétés

©BIUP

453

©BNUS

2 fb.

Le bois vert renferme jusqu'à 45 % d'eau, le bois sec à 16° dans une étuve, en retient encore 25 %, enfin quand on le chauffe à 100° il perd toute son eau, mais au contact de l'eau il reprend de suite 10 à 12 % d'eau.

Le bois est formé de cellulose, plus de la matière incrustante et il y a plus un certain nombre de principes immédiats, nombre qui varie avec chaque espèce de plante, voir même avec chaque individu, il est impossible de fixer la composition du bois, il lui donne une formule. Le bois est plus dense que l'eau puisque la cellulose et la matière incrustante sont toutes deux d'une densité supérieure à l'unité, il flotte néanmoins à la surface de l'eau, ce phénomène est dû aux gaz et à l'air contenus qui renforment toujours les cellules du bois.

Le bois soumis à l'action de la chaleur se décompose et commence à s'altérer vers 140°, la distillation du bois donne lieu à un dégagement de vapeur d'eau, d'esprit de bois, d'acétone, d'acétate de méthyle, d'acide acétique et d'éther acétique, il reste dans la cornue une matière goudronneuse et le charbon. Le bois ou le charbon en brûlant à l'air libre dégagent de CO_2, de l'oxyde de carbone et laissent comme résidu des cendres, les cendres ne sont autre chose que des substances minérales fixes qui ont transformé le bois et qui ont été extraites par la circulation de la sève. La proportion des cendres varie avec les différents bois, elle varie même avec les différentes parties d'un végétal ainsi les feuilles et l'écorce des bois donnent plus de cendres que les troncs, les branches en donnent plus que le tronc.

Applications du Bois. Le bois est d'abord employé comme agent de la chaleur, cette application est fondée sur la dessiccation du bois, il y en a une autre non moins importante et qui a pour but la conservation du bois. Le bois contient une

matière azotée qui en se détruisant devient une véritable fermente et détermine la destruction du bois. Il y a donc intérêt à la destruction de cette matière azotée. Plusieurs auteurs concourent à la destruction de cette matière : ce sont l'hydrogène alternative de l'air et de l'humidité, la présence de certaines plantes cryptogames auxquelles la matière azotée est bon gré, les pigures de certains insectes auxquels elle est de nourriture.

1. L'hydrogène agissant démontré que les corps qui en forment un principe raisonnent sont une cause de dure comme l'hydrogène, le gaz, on a pensé à imprégner le bois d'un produit astringent qui possédant la présence de l'air et de l'humidité.

2. Les produits astringents ne satisfont à l'hydrate de potasse, aux chlorures, aux acides, qu'en tout cas ait dans le bois au moyen d'une forte pression. Mais ces moyens rendent la conservation du bois très coûteuse. 3) On a trouvé depuis que certains résolutions salines telles que l'acétate de fer, l'acides acétique, arsénieux, l'acétate de cuivre, certains silicates possédent la propriété de modifier la substance azotée et de la rendre indestructible. Cette découverte du Mr Boucherie a donné des résultats très satisfaisants. Il a imaginé différentes méthodes pour faire pénétrer dans le tissu du bois la liqueur préservatrice.

1. On emploie le tronc à conserver de organes d'eau. Dans une cuve de fer fermant chauffée et vaporisée, puis on en retire le tronc, on le porte dans un lieu froid en plongeant l'une des extrémités dans le liquide préservateur et en formant hermétiquement l'autre extrémité à l'air. La vapeur se condense, produit un vide dans l'intérieur des vaisseaux, d'où aspiration de la liqueur qui imprègne toute la partie intérieure du tronc.

©BTUP

©BTUP

258

2. On fait communiquer l'une des extrémités du tube avec le réservoir de préservatif, l'autre s'adapte dans l'ouverture d'un cylindre, puis on bouche dans l'intérieur du cylindre de l'étuve un morceau d'alcool; cette combustion absorbe tout l'air du tube et détermine par une sorte de vide le liquide à pénétrer dans l'intérieur du tube. 3. On peut, comme le fait M. Boucherie, tirer parti de la force ascensionnelle de la sève, si l'arbre à préservir est encore debout, en pratiquant au bas du tube un trait de scie circulaire et l'entourant d'une espèce de bassin contenant le liquide, celui-ci ne tarde pas à être aspiré en abondance; on peut aussi opérer sur des troncs d'arbre coupés, il suffit de mettre la section en contact avec le liquide pour l'absorber, et ce, quel que temps nouvelle que le tronc soit préalablement coupé. M. Jaquemin a constaté que le sulfate de cuivre convient mieux que les bois que l'arsenic et le fer, que même ce dernier favorise la décomposition du bois. M. Boucherie a conseillé d'appliquer son procédé à l'assainissement à la préservation des bois salubres, pour cela il suffit de faire aspirer successivement au tronc un liquide, un gaz et la sève du bois qui par double décomposition forment un précipité de la couleur désirée, c'est ainsi que des sels ferrugineux et des matières tannantes donnent une coloration d'un bleu noirâtre très-vif.

Le Cistre qui est de la collodion presque pure, a pour grande et principale application la confection des tissus, il peut à présence le salmiac en pyroxiline.

Pyroxiline.

Depuis longtemps Braconnot avait découvert une matière blanche, pulvérulente qu'il avait nommée xyloïdine, il l'avait obtenue en précipitant par l'eau de l'amidon dissout dans NO5,HO fait concentré. L'eau ne précipite l'amidon des dissolutions acétiques que quand elle est très-étendue, car au bout de

quelque temps cette action n'a plus lieu. La xyloïdine a été transformée d'abord en un acide dégénérant mucagène, puis en un acide oxalique. Pelouze a reconnu que la cellulose se dissout aussi à chaud dans NO⁵ concentré et que l'eau précipite de cette dissolution une matière analogue à la xylodéine de Pouillon. Mais si on ne fait que plonger la cellulose pendant quelque temps dans NO⁵ concentré, ce corps en lui de se dissoudre se transforme, si on le lave rapidement à grande eau, en une matière ayant les mêmes formes que la cellulose, matière très inflammable, de fort consistance avec la xylodine de Braconnot.

Pelouze vers 1846 et Schönbein en novembre qu'il avait trouvé une nouvelle poudre d'une force extraordinaire 7 à 8 fois supérieure à celle de la poudre ordinaire. Il la nomma poudre coton mais n'en indiqua ni la nature ni les propriétés. Plusieurs chimistes à force de travailler (car cette découverte a tout simplement excité l'admiration) parvinrent à savoir comme la poudre coton de Schönbein que cette prétendue xylodine, l'émission de cette opinion, et indépendamment de savoir la nature de cette substance inflammable, reconnurent qu'elle différait par sa composition et par ses propriétés de la xylodine de Braconnot et la nommèrent du nom de fulminate. Quelques mois après Schönbein publie un mode de préparation du coton-poudre, cette publication rétablit la priorité et les hypothèses de ces chimistes et la poudre coton fait dès lors le nom de fulminate ou poudre coton.

Préparation. 1. M. Wenzier donne les proportions suivantes pour la préparation: 3 vol. de NO⁵, HO fumant, 5 vol. de SO³, HO monohydraté et 66 Braconnot imprégné dans ce mélange une certaine quantité de coton, et le

©BIUP

©BTUP

262

mence fortement au sein du liquide pour faciliter la sortie de l'air, on le laisse digérer 105 à 15 minutes. Puis on lave fortement pour prendre le moins de NO5, HO possible en lavant à grande eau jusqu'à ce que la dernière eau de lavage ne rougisse plus le papier de tournesol rougi. Puis on sèche avec précaution et on obtient ainsi le fulminate ordinaire. N.B. SO3, HO agit dans ce cas en vertu de son affinité pour HO, il facilite la transformation de la cellulose et prolonge la formation d'une certaine quantité d'eau. M. Chambon avait déjà employé ce mélange pour préparer son coton poudre. Chr. 2e procédé consiste à plonger le coton dans un mélange de 20 parties de nitre, 30 de HO, SO3 à 66°; on prend dans ce cas 1 p. de coton qu'on plonge dans le mélange pendant qu'il est encore échauffé par la réaction, si on plongeait le coton dans le mélange déjà refroidi, on obtiendrait une pyroxyline analogue à celle qu'on obtient par le procédé ordinaire c.-à-d. de la pyroxyline ordinaire. De plus on laisse le coton en contact avec le mélange durant 5 à 8 minutes, on lave et on sèche.

Le produit qu'on obtient a une formule qui varie suivant les auteurs et aussi suivant le temps de réaction. Ainsi M. Pelouze qui a beaucoup étudié la pyroxyline y a quelque temps lui donne pour formule $C^{24}H^{17}O^{17}, 5AgO^5$ et la forme en vertu de la réaction suivante : $2(C^{12}H^{10}O^{10}) + 5(AgO, NO^5, HO) = C^{24}H^{17}O^{17}, 5AgO^5 + H^8O^8$.

Mais de quel nom appellera-t-on ce composé ? Ce ne sera un nitrate, non ce ne sera pas que ce soit un nitrate, il faudrait que $C^{24}H^{17}O^{17}$ fut une alcaloïde, en plusieurs chimistes me disent que ce n'est pas un alcaloïde du fulminate dû à l'action par certains agents réducteurs, ils ont obtenu non un alcaloïde mais bien le coton ordinaire. D'ailleurs peut-il exister un nitrate qui viendrait de dans ce cas $5AgO^5$ pour quoi non nous ne le supposerons pas complexe.

Telles sont les réflexions qui ont conduit M. Jacquemin à rejeter la formule de Pelouze.
D'autres chimistes ont analysé les produits obtenus dans différentes conditions. 1° Après un séjour plus prolongé, le nitro-cellulose se forme en vertu de l'équation suivante :
$C^{12}H^{10}O^{10} + \left.\begin{matrix}2NO^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^{12}H^8O^{10},2NO^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$. $C^{12}H^8O^{10},2NO^4$ telle serait donc la 1re formule obtenue par ces chimistes, et ce n'est autre chose que de la cellulose dans laquelle H^2 aurait été remplacé par 2 gr. du radical nitrique.
2° Après un contact de 15 minutes ces chimistes ont trouvé pour la formule de la nouvelle pyroxyline $C^{12}H^7O^{10},3NO^4$ qui ne diffère de la précédente que par 1 H en moins et 1 NO^4 en plus, l'action commence donc à continuer son effet et démontre le rejet d'une nouvelle molécule H et l'apport d'une 3e NO^4.
Il peut arriver cependant que suivant les conditions on arrête à un mélange de 2 sortes de pyroxyline, en supposant que ce mélange se fasse à parties égales on aura à la formule suivante. $C^{12}H^7O^{10},3NO^4 + C^{12}H^8O^{10},2NO^4 = C^{24}H^{15}O^{20},5NO^4$.
Enfin le fulminate dont l'analyse a conduit à la formule ci-dessus pouvait contenir une de ses propriétés en plus grande proportion que l'autre ce qui peut avoir conduit à la formule $C^{24}H^{17}O^{21},5AgO^5$.
Le coton a l'apparence du coton et la cellulose naturel puisque le coton a environ le même nombre de molécules d'eau que la cellulose, formation avec ce que 2 ou 3 H ont été remplacés à 2 ou 3 NO^4. Il ne diffère du coton que par un peu plus de rudesse et se distingue par les propriétés fulminantes. Il brûle avec une grande vivacité, cette combustion se fait très rapidement et avec un grand dégagement d'acide carbonique au point que un fulminate bien préparé doit brûler sur de papier sans l'enflammer et y laisser du résidu, il doit même brûler sur

©BNUS

il [illegible] à 140°

©BNUS

266

à la pinde de 8 onces sans déterminer l'explosion. Obtenu 100 pr. d'huile donnant environ 170 p. de pyroxyle. Les produits de la combustion sont NO_5, CO_2, CO et H_2O ; il ne se manifeste pas de vapeurs nitreuses à moins qu'on n'ait fait rougir la pyroxyle avant l'essai, ce qui a pour effet de calciner la combustion et de donner lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses assez sensibles. On dit communément que la pyroxyle quand elle est bien préparée ne doit pas dégager de vapeurs nitreuses par combustion, cependant que faire pour qu'elle soit, elle dégage presque toujours des vapeurs assez apparentes de NO_4 quand on la brûle dans un tube. La pyroxyle brûle et détone vers 140°. Il est évident que toute cellulose sous quelque état qu'elle se trouve doit donner de la pyroxyle quand on la traite comme il a été dit ci-dessus.

Le coton se convertit très facilement, et attire très peu l'humidité, on peut même le convertir dans un endroit très humide ; il reprend ses propriétés fulminantes quand on le sèche de nouveau. La pyroxyle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, cependant le produit détoné par le 2e mode est très soluble dans l'éther alcoolisé. Cette dissolution de fulminate dans l'éther alcoolisé constitue le collodion, le collodion par évaporation abandonne la pyroxyle sous forme d'une pellicule très mince, très adhérente. On se sert du collodion en chirurgie pour maintenir les appareils à fractures, on l'emploie aussi contre les gerçures du sein ; mais dans ce dernier cas on l'emploie moins à l'huile que sous cette précaution la pellicule de cellulose et l'évaporation du collodion en raison de son peu d'épaisseur s'opposerait aux moindres mouvements de la peau ; le collodion est encore employé en photographie.

Collodion

Si on veut le fulminate ou plutôt le collodion soluble à avoir des propriétés

industrielles plus nombreuses, tout ainsi qu'on pourra s'en servir pour fixer des couleurs sur un tissu, il suffira peut-être de délayer la couleur dans le collodion et d'imprimer sur la toile le collodion ainsi préparé, l'évaporation de l'éther va nécessairement abandonner la couleur sur la toile.

L'acide sulfurique concentré dissout le fulminicotine, cette dissolution est incolore.

L'acide nitrique fumant le dissout facilement à chaud, et l'eau ajoutée à cette dissolution précipite une poudre blanche qui est aussi inflammable et détonante. BO, PC^3 est absorbé en grandes quantités par le fulminicotine sans produire ni coloration ni destruction et sans développer de chaleur. Le phénomène de brûler pour servir à constater la pureté d'un fulminicotine ou le coton ordinaire qui absorbe BO, PC^3 se détruit et noircit.

La potasse dissout le fulminicotine, cette solution traitée par un acide quelconque ayant de NO^2 ou acide nitrique. Traitée par l'acétate de plomb neutre elle donne un précipité avec complexe et peu soluble, si on filtre la liqueur et qu'on traite les eaux mères par du $C^4H^3O^3, 3PbO$, on obtient un précipité de tritoxyde de plomb. Cette même solution a conduit M. Bertherand à faire une série de glycosies.

Comme M. Bertherand a pu regénérer le coton en partant du fulminicotine, c'est là un fait assez intéressant et rare en chimie organique, avec un produit. Il a cherché à connaître la véritable nature de la glycosine et s'est demandé si elle était mère ou un métal organique, il chercha à obtenir cette prétendue base organique, il traita donc la glycosine par des agents réducteurs. Il mit dans un ballon muni de son réfrigérant une certaine quantité de fulminicotine et remplit le ballon avec une dissolution de potasse, il plaça ensuite cette appareil sur une cloche pleine d'eau à bouts

©BTUP

©BIUR

270

et chauffe la dissoute au bain marie. Dès que l'eau fait bouillante, l'acide se dégage du ballon, l'oxyde nitrique, il bouche ensuite dans son ballon du sel gemme et le plonge extra ordinaire régénéré. $C^{12}H^{8}O^{10},2NO^{4}+H^{6}=C^{12}H^{10}O^{10}+N^{2}O^{4}+H^{4}O^{2}$.

L'eau qui vient en dissolution le sel gemme est décomposée, son oxygène sert à peroxyder le sel gemme en hydrogène sert à transformer le fulminate en cellulose, eau et un $N^{2}O^{4}$.

Nous avons déjà parlé de la principale application du fulminate, le collodion, comme force balistique, le fulminate n'a pas encore eu d'application, en effet malgré sa puissance balistique il ne peut être employé comme poudre de guerre, car il constitue une véritable poudre détonante et fait éclater l'arme. De plus le fulminate est 6 à 5 fois plus cher que la poudre, cependant ce prix était fortement compensé par sa force balistique qui est 2 à 3 fois plus forte que celle de la poudre, mais les dangers qu'il présente rendent son emploi totalement impossible. On a de plus essayé de l'employer comme poudre de mine à cet effet on a proposé de le fulminate pour le réduire en poudre mais ne le pulvérisant et dépressant, car la chaleur qu'il développe tout facilement peut le faire mettre en explosion formidable. Il n'est qu'en une masse un peu considérable, aussi a-t-on abandonné l'espérance de pouvoir mettre à profit sa force balistique.

Matières Amylacées.

On rencontre les matières amylacées dans tous nos végétaux ou plantes, elles se reconnaissent à des caractères, elles ont une structure organisée qui est visible par le microscope. Elles sont insoluble complètement insolubles dans l'eau froide, se gonflent considérablement dans l'eau chaude au dessus de 55°, elles se colorent en bleu sous l'influence de l'iode, l'acide sulfurique les transforme en dextrine puis en glucose, les ferments les transforment aussi en acides lactique et butyrique.

Ces matières sont tantôt dans les régulières, on les recouvre tantôt dans les racines, tantôt dans les semences, tantôt dans les bulbes; la semence de la belle de nuit la contient presque chimiquement pure. Par suite de cette localisation l'extraction en faite nous allons commencer par l'amidon du matière amylacée des racines.

Amidon

L'amidon de la farine des céréales se trouve mélangé à du gluten et de la cellulose. Il suffit d'une pâte ferme de la séparer du gluten; 2 procédés principaux y conduisent. Le 1er le plus ancien est encore employé dans l'intérieur de la France, il consiste à exposer les farines à une longue fermentation qui entraîne la destruction du gluten. On délaie la farine dans des cuves d'eau qui est déjà aussi à de nouvelles opérations, et qui, renfermant une matière azotée en décomposition ne tardant pas à déterminer la fermentation du gluten et de la farine; le gluten se putréfie, devient soluble et laisse l'amidon se déposer tout seul. Au bout de 8 à 15 jours de contact, on décante les eaux et on les remplace par des eaux fraîches; après nouveau dépôt de l'amidon, on décante à nouveau et on continue ainsi à laver jusqu'à ce que les eaux de lavage soient pures. Ensuite on jette l'amidon sur des paniers garnis de toile et on le soumet à un filet d'eau qui entraîne l'amidon et laisse sur la toile le son et les substances étrangères; elles ne recueille dans des cuves basses bientôt dépose l'amidon. On décante à nouveau et on recueille l'amidon sur une toile beaucoup plus fine. L'eau étant pressée, on la porte en dessous à aire de plâtre; après un séjour de quelque temps sur cette aire, on continue de l'arrêter d'abord dans un réchaud à air libre, ensuite dans une étuve dont on élève progressivement la température de 50 à 80°, si on chauffait à 100° on risquerait de transformer une partie de l'amidon en empois.

Ce procédé fournit de 28 à 30 kil. l'amidon 1re qualité et de 12 à 15 kil.

©BTUP

©BIUP

274

dextrine bis; l'amidon ainsi obtenu est bien supérieur à celui qui est obtenu par le procédé ordinaire, mais aussi le rendement est inférieur, et la production ne se que une partie de l'amidon est transformé en dextrine sous l'influence des substances agissantes. Dans le Midi on emploie un procédé différent, on brise grossièrement les grains et on les délaye dans de l'eau à 60° qui dissout le gluten p. e. d.; on emploie ensuite de l'eau de chaux pour enlever le l'amidon le reste du gluten on agrait avec d'eau à l'abri de l'air puis on le lave et on le traite comme ci dessus.

2. Ce procédé consiste à délayer la farine dans 40% d'eau, à la former ainsi une pâte qui est pétrie pour la rendre homogène, on la soumet ensuite à un délayage mécanique qui se fait dans une sorte de pétrin vertical composé par l'intermédiaire de 2 bras métalliques par lesquelles l'amidon peut se séparer la pâte y est soumise à l'action de filets d'eau formant gerbe, tandis qu'un cylindre central, animé d'un mouvement de va et vient fait rouler la pâte contre les parois, l'eau entraîne l'amidon et laisse le gluten sur la toile métallique, et le lavage circulé dans l'amidon.

100 kil de farine donnent environ 40 à 42 kil. d'amidon et 3 gros lots et 18 à 20 kil d'amidon bis.

Fécule. La fécule ou matière amylacée des pommes de terre s'extrait aussi par des opérations mécaniques, on la retire des pommes de terre.

Avant d'être employées, les tubercules sont d'abord débarrassés de la terre qui les recouvre par un lavage à la main ou mieux par un lavage mécanique; ils sont ensuite soumis à l'action d'une râpe; le râpage se fait dans un cylindre en bois garni extérieurement de lames parallèles à l'axe et très rapprochées l'une de l'autre.

Ce cylindre se meut rapidement sur un axe peint de bois et de laquelle la pulpe

produit du rapage. Elle est dans la pétrie hermétique, dans cependant on met un cylindre en bois qui, uniquement en action à celle d'un mouvement d'eau avec mouvement, expose la plante des substances qui l'accompagnent dans la pomme de terre, la détache dans l'eau et la chasse au travers des trous métalliques du pétrin. Ces trous sont disposés de manière à ne laisser passer que la fécule et à ne pas donner passage à l'enveloppe des tubercules. L'eau chargée de fécule se rend dans des cuves où la fécule se dépose, l'eau retenant en dissolution les sels et autres matières solubles de la pomme de terre.

Comme cette fécule retient toujours un peu de matière, quelque soin qu'on ait apporté au lavage, on la fait passer à travers une toile très fine qui retient la matière et ne laisse passer que la fécule, c'est le décollage; après cela on la remet à des lavages répétés, enfin on la passe de bord sur une aire à plâtre, ensuite dans une étuve chauffée peu à peu de 40 à 70° ou 80°. Quand aux eaux de décantation elles peuvent servir à engraisser les porcs ou encore on peut utiliser la fécule qu'elles contiennent en la transformant en glucose, suivant ce dit. Quant à la pulpe elle sert de nourriture aux bestiaux. Pour obtenir l'amidon en bâtonnets on pétrit l'amidon avec les pieds avant de le mettre à l'étuve; l'humectant du pied ne suffit pas pour faire une espèce de pâte à laquelle on peut donner la forme qu'on veut.

Huile de ricin. On donne le nom d'huile de ricin à l'huile qui est extraite des racines d'igname et des patates; cette huile s'extrait de la même manière que la fécule des pommes de terre, on l'emploie à la fabrication du lipsica, à cet effet pendant qu'il est encore humide on le fait passer à travers une plaque percée de trous et où le ricin est mis plaque métallique réchauffée.

Sagou. Le sagou s'extrait du saga, ses grains sont plus gros que ceux du lipsica

©BIUP

©BIUP

278

et l'eau comme le liquide d'abord. Cependant dans le commerce ces substances ne sont pas de l'amidon pur et du gluten mais simplement de la farine de blé pétrie et surchauffée.

Salep. Propriétés physiques.

Comme aux faux fruits nous avons le salep que fournissent les tubercules des orchidées. Les matières amylacées ont une structure organisée, on savait autrefois que le grain d'amidon était formé d'une enveloppe solide renfermant à son intérieur un liquide gommeux; la transformation de l'amidon en dextrine, le gonflement de cet amidon sous l'influence de la chaleur et la formation de l'empois n'en étaient être autant de preuves de la théorie de Raimbourg. Mais M.rs Payen et Bibb en poursuivant plus loin l'examen microscopique de l'amidon, sont arrivés à considérer le grain comme formé de couches concentriques rattachant à un point commun appelé hile mais non d'une manière régulière. Quand on prend le grain entier et lance de l'eau le grain se brise, se déchire et laisse voir son intérieur; quand on plonge dans l'alcool des grains d'amidon chauffés à 180° environ, l'alcool dissout partiellement l'enveloppe, le grain s'applatit, s'unit comme une feuille et montre nettement ses différentes couches concentriques.

M. Biot en observant l'action de la lumière polarisée sur les matières amylacées a remarqué une croix noire qui passe par le hile, cette croix noire, microscopique n'apparaît que dans la feuille qui permet de reconnaître facilement la fente et la structure des amidons; il a de plus reconnu que les molécules concentriques du grain d'amidon étaient formées par la superposition de grains d'une ténuité extrême; on a observé toutefois que mis à l'action de l'eau chauffée à 150° dans une marmite de Papin, l'amidon se désorganise aussi, sa construction se détruit, et il forme une masse opaque composée d'une multitude de petits grains dont le diamètre ne dépasse pas 0,000002

de mêche graisse de fagne lain) Enfin ces couches concentriques sont recouvertes par une enveloppe extérieure jaune, microscopique au point de ne point influer à la composition de l'amidon, et cependant cette enveloppe est de nature azotée, car la fécule est brûlée dans un de ses lobes et l'amidon avec de la potasse y donne un dégagement d'ammoniaque.

Lorsque chauffé l'amidon à 200°, il éprouve une modification complète, devient quelquefois et se transforme en un corps soluble qu'on a nommé dextrine, ce corps rougit par la teinture d'iode et possède toutes les propriétés des gommes. Chauffé au delà de 200° il éprouve une véritable destruction, se transforme d'abord en une matière ~~noire~~ brune ou noire qui en diffère peu de chaux, puis dégage du CO, du CO² des hydrocarbures et laisse pour résidu du charbon.

Chauffé au contact de l'eau il commence à se gonfler vers 55°, le liquide change de consistance, devient gluant, mucilagineux, l'empois commence alors à se former et augmente successivement de 7 à 100°. En examinant l'empois au microscope on voit que les grains de fécule sont tous gonflés, les cellules intérieures n'apparaissent comme des globules, les grains de fécule ont augmenté de 3 fois leur volume et comme ils ne peuvent pas se gonfler librement, ils adhèrent les uns aux autres et forment une masse gélatineuse. L'empois se forme quand on prend 1 p. d'amidon sur 15 p. d'eau, mais si on fait bouillir l'amidon dans une grande masse d'eau, il se produit un phénomène de dissolution apparente, car la liqueur filtrée à travers un filtre de papier se colore en bleu par l'iode, d'après ce phénomène on pourrait considérer l'amidon comme également soluble dans l'eau?

Voici si dans cette eau on fait exposer du plâtre, l'amidon gélatiné coagule mais pas

©BIUP

©BNUS

282

abrité par le crystal, ce qui aurait lieu s'il y avait dissolution de celle, il viendrait se déposer au fond des radicelles, ou dans les qui se mettent sous forme de poire à l'amidon, d'une l'amidon est seulement en suspension dans l'eau sous forme de graines excessivement ténues qui traversent le papier gris. De la pâte d'amidon chauffée à 170 tous un tube en cuivre se transforme en dextrine sous l'influence simultanée de l'eau et de la pression.

L'oxygène de l'air n'exerce aucune action sur l'amidon sec, ce qui prouve la nullité de cette action en Chimie. MM. Pasteur et Bouchardat signalent des matières amylacées jusque dans la première des appartements. Elles contiennent l'amidon au contact de l'air et d'huile et deviennent liquides, déjà ici il y a décomposition du contact de l'air et leur gaz acide et un mouvement de fermentation. L'Iode colore les matières amylacées en bleu intense, on a essayé d'expliquer la formation de cette couleur bleue, on a prétendu qu'elle était dû à la vapeur d'iode qui imprégnait l'intérieur des grains d'amidon, quoiqu'il en soit on a donné à ce composé bleu le nom d'Iodure d'amidon, cet iodure n'est pas un composé proportionnel définis. D'autres chimistes contestent l'existence de l'iodure, ils ne fondent que sur ce que les réactifs qui détruisent l'iode détruisent aussi l'iodure d'amidon.

Iodure d'amidon.

On prépare l'iodure d'amidon en chauffant dans un ballon et au bain de sable 15 iode et 95 d'amidon qui doit être pris à l'état humecté, on ajoute de temps en temps le produit qui doit être extrêmement soluble, puis on lave à l'alcool pour dissoudre l'iode non combiné. Y. On l'obtient encore en traitant par la teinture d'iode la solution d'amidon. L'iodure d'amidon partage avec d'autres matières colorantes insolubles la propriété de se précipiter par l'eau salée.

L'urée lamidée chauffée à 65° se dissout quand elle est divisée dans l'eau.
La couleur bleue apparaît par refroidissement de la liqueur, on peut renouveler les plaisirs
fait de cette expérience, mais à chaque refroidissement, la couleur prend de son
intensité jusqu'à disparaître totalement à la température de l'ébullition.
L'acide arsénique étendu dissout rapidement l'urée et la transforme en dextrine
et puis en glucose. L'acide arsénique concentré lui fait prendre une modification
isomérique et la transforme en fécule soluble, on emploie dans ce cas 5 p. de
fécule sur 2 de SO³,HO. Cette modification de la fécule est très soluble dans l'alcool
ce qui permet de séparer facilement la fécule soluble de SO³ qui a servi à la former,
on injecte de l'alcool à la solution sulfurique, après repos on décante, on précipite avec
du nouvel alcool et on finit par obtenir une poudre blanche parfaitement soluble
dans l'eau. Elle jouit de toutes les propriétés de matières amylacées, agit sur la
lumière polarisée, elle dévie à droite plus encore que la dextrine. Quand on évapore à sec
sa solution sulfurique, on n'obtient point une masse amorphe, mais précipitée par
l'alcool elle se présente sous la forme des globules cristallins avec apparence spongieux.
L'acide nitrique ordinaire convertit la fécule en acide oxalique, l'acide nitrique
étendu la convertit en dextrine entre 150° et 270°. L'acide nitrique fumant
forme avec elle une combinaison analogue à celle qu'il forme avec la
cellulose; on l'obtient en précipitant par de l'eau la dissolution sulfurique de fécule
ou bien en précipitant à l'eau froide et en desséchant avec précaution (exsiccator).
Les autres acides agissent à peu près avec action sur les matières amylacées, cependant
l'acide arsénique forme avec elles de la cellulose artificielle. Chez M. Bolamy
qui est arrivé à ce résultat en chauffant de l'amidon avec de l'acide arsénique à

©BIUP

©BNUS

286

Am

©BIUP

dépôt dans un tube recourbé à la lampe. M. Jaquemin croit devoir attribuer cette action à l'eau contenue dans l'acide acétique et à la pression qui se développe. Le Tannin précipite la fécule de sa dissolution réelle ou apparente. L'acide sulfurique charbonne les matières amylacées comme température peu élevée. La cytoblastème gelée obtenue en précipitant par l'eau une dissolution aqueuse de fécule brûle avec facilité mais avec scintillation et en laissant un résidu de charbon; il semblerait donc que ce corps, obtenu depuis le procédé de Braconnot, n'est pas pur et retient de la fécule non modifiée qui donnerait lieu à ce résidu de charbon. L'acide acétique monohydraté est sans action sur la fécule. Les agents oxydants détruisent la fécule en formant de l'eau, du CO^2 et de l'acide formique. $C^{12}H^{16}O^{10} + O^{16} = H^2O^2 + C^2O^8 + 4(C^2H^2O^4)$. La potasse caustique à la temp. ordinaire dissout complètement les matières amylacées qui augmentent, sans accroissement, de 30 fois son volume et donnent une colle d'empois. Si on chauffe la fécule avec de la potasse très concentrée, on remarque un dégagement d'hydrogène et il se forme un acétate neutre de potasse.

Amidonates. Les bases peuvent quelquefois contracter avec les matières amylacées des combinaisons analogues aux sels, c'est grâce à elles que des amidonates de plomb, de chaux, de baryte en précipitant la fécule solubilisée dissoute dans l'eau par les sels solubles de plomb, de chaux ou de baryte. Formule générale $C^{12}H^{10}O^{10}, MO$.

Action de la diastase. La diastase est une substance azotée qui se développe pendant la fermentation de l'orge, et dégénère rapidement lorsque à la température de 70° environ, elle devient insoluble, puis coagulée, et se comporte alors comme une matière inerte. Elle peut opérer la dissolution de plus de 2000 p. d'amidon. Les anciens chimistes avaient déjà remarqué la propriété de ce corps et lui avaient donné le nom de diastase.

Pagin et Bourg ont lavé les dentes à cet effet, elles ont préparé et vendu la diastase, ce qui n'avait pas encore été fait. Voici leur procédé. On traite l'orge germée par de l'eau à 30° ou 35° qui dissout la diastase plus la dextrine et gélatine; on porte ensuite la liqueur à 70° afin de coaguler l'albumine. Puis on filtre. La liqueur filtrée qui contient la diastase est précipitée par l'alcool. Le précipité est recueilli sur un filtre, séché sous la cloche de la machine pneumatique, on obtient ainsi une poudre jaunâtre possédant les mêmes propriétés que l'orge germée et qui paraît être une autre en dessine des mêmes l'amidon. Chauffée à 100 la diastase éprouve une modification isomérique, tout les propriétés le ferment et ne peut plus dissoudre les matières amylacées. La diastase préparée industriellement est non analyse et très difficile à obtenir complète, d'autant qu'elle tout à fait inactive à l'ébullition, sa composition, l'enfer le savoir qu'elle est une matière azotée y [illegible] comme ferment.

Action des ferments protéiques. Les ferments protéiques agissent de toute une autre façon. Il suffit d'ajouter mis en contact de la fécule ou de la cellulose, soumis à une température de 30 environ, se transforme assez rapidement successivement en amidon lactique qui lui-même sous l'influence du ferment se transforme en acide butyrique.

Composés de l'amidon.

On donne ce nom à des principes immédiats qui ont la même composition que l'amidon $C^{12}H^{10}O^{10}$ mais qui en diffèrent par leurs propriétés et sont:

1. L'Inuline. se rencontre principalement dans les tubercules de Dahlia du topinambour, de l'inula helenium. Pour la retirer des tubercules de dahlia on les rape en une pulpe épaisse et la pulpe on la soumet à un mince filet d'eau froide qui entraîne les grains d'inuline, et les laisse déposer dans une auge après repos. On la lave ensuite mais avec le moins d'eau possible, puis on la

©BIUP

©BNUS

290

assez soluble dans l'eau. Ce peut porte aussi de la raison d'Inula que l'on conclue
généralement et qu'on traite par l'eau bouillante; l'opération qui contient l'inuline
en dissolution est filtrée, clarifiée au blanc d'œuf, évaporée et par refroidissement elle
abandonne l'inuline sous forme de point de structure cristallin et parfaitement opaque.
Et aussi directement elle fond à 110° environ et se détruit au delà de 110°. Elle est peu
soluble dans l'eau froide à 70° elle ne donne pas d'oxyde, de plus elle ne se colore pas en bleu par
l'iode. La dissolution aqueuse agit sur la lumière polarisée et la dévie à gauche; quand on
la fait bouillir pendant plusieurs heures, elle se transforme à peu près en sucre
non cristallisable analogue au glucose. 80,40 la transforme aussi en sucre; l'acide nitrique
transforme la transforme en acide oxalique; l'acide sulfurique la transforme pas en
sucre. La potasse détruit l'inuline et forme, les acides précipitent l'inuline de cette dissolution
et détruisent aussi la combinaison qui forme préalablement la potasse avec l'inuline. L'acétate
de plomb ammoniacal précipite l'inuline de sa dissolution aqueuse, cette dissolution
réduit aussi à la température de l'ébullition les sels de cuivre et même d'argent.

2. La lichenine est une substance des amidons que l'on rencontre dans les lichens
les lichens renferment en outre un principe amer qu'on enlève en les faisant macérer avec du
carbonate de potasse, on lave le lichen puis on fait bouillir en peu refroidissement
en obtient une gelée qui augmente jusqu'à consistance gélatineuse et prend par refroidissement
une masse solide et élastique qui n'a aucune apparence de structure cristalline.
La lichenine est soluble dans l'eau froide et prend une gelée après ébullition et par refroidissement,
l'iode ne la colore pas en bleu. Quand on fait bouillir longtemps la dissolution aqueuse elle
ne se prend plus en gelée par refroidissement; la lichenine insoluble s'est transformée en dextrine.
80,40 la convertit en glucose sous l'influence de la chaleur. NO,HO la transforme
en acide oxalique.

Dextrine.

Sous différentes influences les matières amylacées se convertissent en dextrine, chauffées à 160° l'amidon se modifie complètement, acquiert de nouvelles propriétés, prend toute apparence organique, devient soluble dans l'eau et se colore non plus en bleu mais en rouge sous l'influence de l'iode. La dextrine particulièrement étudiée par Biot et Persoz s'obtient le plus souvent par la torréfaction de l'amidon sec de la fécule. Cette torréfaction qui exige de grandes précautions, s'exécute dans de vastes chaudières à fond plat, pendant l'opération la fécule est constamment agitée par un agitateur à palettes, la température de la fécule ne doit pas dépasser 160°, on reconnaît que la torréfaction est parfaite quand l'iode ne colore plus en bleu le produit de l'opération et que ce dernier se dissout complètement dans l'eau froide. On peut mettre à profit l'action de la diastase sur l'amidon à cet effet on fait un mélange de matière amylacée et d'orge germée préalablement broyée qu'on introduit dans un ballon et qu'on maintient à une température de 60 à 70°. On essuie de temps en temps le mélange et au moment où toute la matière amylacée aura disparu, à ce moment on chauffe brusquement à 100° pour détruire la diastase et faire cesser son action sur la dextrine, on filtre le produit sur une toile et on évapore à siccité. 3. On peut enfin utiliser l'action de l'acide nitrique étendu sur l'amidon qui nous son influence se transforme en dextrine à une température peu élevée. Pour 1000 kil. de fécule on prend 2 kil. de 70°, 48 du commerce qu'on étend dans 300 litres d'eau. On arrose la fécule avec ce mélange et on pétrit le tout dans une étuve qu'on peut chauffer au delà de 100°, on maintient pendant 1 heure environ

©BIUP

©BIUR

le mélange à 70° puis en chauffant le tout à 110°, température à laquelle agit rapidement la transformation

Propriétés. La Dextrine extrême est blanche, quand elle est pure, produit de la décoloration de la fécule, elle est légèrement jaunâtre, et devient même quand on l'échauffe très fortement, elle est d'un jaune brun. Elle est soluble dans l'eau, sa dissolution aqueuse concentrée est visqueuse, gommeuse, elle est insoluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse devient fortement à droite la lumière polarisée et cette propriété qui a donné son nom. L'iode teint en rouge foncé sa dissolution aqueuse. Différentes propriétés pourraient faire confondre la Dextrine avec les matières gommeuses, elle en diffère par les caractères suivants. 1. L'acide nitrique la transforme en acide oxalique et non en acide mucique comme il en forme avec les gommes. 2. 80,3 de bas la transforme en glucose. 3. Ses dissolutions ne précipitent pas par l'acétate de plomb qui précipitent toutes les dissolutions gommeuses. 4. ses mêmes dissolutions n'éprouvent aucune modification sous l'influence du sulfate ferrique ou solution aqueuse condigne le dernier fait prendre en pelle opaque les dissolutions gommeuses. 5. Bouillon la Dextrine réduit les sels de cuivre et en précipite du protoxide hydraté rouge. Cu O, HO.

Ce corps a des applications assez nombreuses, en chirurgie il sert à confectionner les bandages et autres appareils, on en fait comme de grandes quantités dans l'impression des tissus, elle sert aux apprêts des indiennes et autres étoffes de coton, à l'application des mordants dans les impressions des couleurs, quand la couleur doit être vraie on emploie de la Dextrine N°1, de celle qu'on obtient par le 3e procédé ci-dessus.

Gommes.

Nous avons vu que la dextrine rentre dans une certaine catégorie à certains égards naturels produit de dénudation qu'on appelle gommes. Elles diffèrent cependant de la dextrine par des caractères assez tranchés, avec les gommes sous l'influence de l'eau dans neutre à froid en mucilage gras et traités par NO^5HO sous l'influence d'une faible chaleur, elles se transforment en acide oxalique et mucique.

Les différentes gommes rentrent 3 principes immédiats bien distincts. Ce sont.

1. l'Arabine que l'on rencontre dans la gomme arabique presque à l'état pur;
2. la Cerasine qui existe dans les gommes de pays noyau et de l'autre enfin
3. la Bassorine qui se trouve dans les gommes de Bassora et la gomme adragante.

1. Arabine.

L'arabine est un corps incristallisable qui se présente le plus souvent sous la forme de mamelons transparents à cassure brillante et conchoïde, elle est inodore quand elle est pure, dans la gomme arabique elle est presque toujours accompagnée d'une matière colorante et spécialement amère et de plus une certaine quantité de chaux. On la retire de la gomme arabique que l'on dissout dans 4 fois de leur de manière à former un mucilage gras; on y ajoute de HCl en petite quantité pour décomposer la chaux que contient toujours la gomme arabique; on traite ensuite le mucilage par l'alcool qui dissout la Cell et précipite l'arabine. On précipite petit à petit une solution de sucre de plomb dans de l'eau distillée; on précipite une 2e fois par l'alcool, et on a ainsi une arabine pure. L'arabine a pour formule brute $C^{12}H^{10}O^{10}$; elle est donc un isomère de la fécule et de la cellulose. Maintenue pendant longtemps à une température de 100° au moins elle a pour formule $C^{12}H^{8}O^{8}$ mais à son état naturel elle contient toujours quelques équivalents de HO.

©BIUP

©BIUP

Quand elle est pure, elle se dissout assez rapidement dans l'eau ; tandis que la gomme arabique se dissout rapidement et lentement. En dissolution dans l'eau, elle forme une masse mucilagineuse qui dévie à gauche la lumière polarisée ; mais, traitée par les acides, ne dévie plus à droite, et les acides la transforment en dextrine. Elle est soluble dans la potasse et l'ether.

Avant de parler de ces propriétés chimiques, nous allons de bord discuter l'opinion de M. Fremy au sujet de la formule et de la nature de l'arabine. M. Fremy considère la chaux dans toutes les produits d'extraction des gommes en est venu à considérer l'arabine comme un vrai acide qu'il a nommé acide gommique, et la gomme étant alors une gommate de chaux. Cette théorie était vraie, la chaux ne se rencontrant dans les gommes que dans la proportion de 3 à 4 % tout au plus. Il est évident que l'équivalent de l'arabine serait au moins 6 ou 8 fois équivalents que nous lui donnons, partant un pr. excessivement élevé. M. Fremy arrive par les formules composées et le rapprochement de la formule C⁸H¹⁰O⁸ à démontrer l'exactitude de son argument en faisant voir que la formule de Fremy est possible que l'arabine formerait avec des combinaisons avec les bases, la chaux, que les renferme ; et chaque centième à une partie de l'arabine, mais le reste de l'arabine restera libre.

La dissolution de l'arabine dans 80 parties d'eau se dissout rapidement, bouillit et mousse ; mais l'addition d'eau en y dissout plus l'arabine mais bien de la dextrine ; quand on la chauffe elle se décompose complètement ; 80 parties d'eau transforme la dissolution d'arabine en dextrine et en glucose ; c'est ce qu'a M. Fremy indiqué une expérience à faire qui consiste à mettre dans une cuve à pression de 80 parties à 66 pieds à y verser 2 eau par ébullition de manière à ne pas mélanger les 2 liquides ou mucilage d'arabine très épais. Dans cette condition 80 parties transforme l'acide gommique en acide métagommique qui, à plus

Berzélius la dénomme. Nos 110 convertit formant bientôt comme l'arabine en un composé non inflammable, analogue à la pyroxyline, la gomme nitrée ~~nitrée~~ inflammable pour faire explosion quand on la chauffe dans un tube étroit.

L'acide ordinaire la transforme en un mélange de $C^4O^4 H^2 O^2$ et d'acide mucique.

Chauffée avec la potasse, la gomme produit un dégagement d'hydrogène et laisse comme résidu dans la gomme un mélange de formiate, d'oxalate et de propionate de potasse; pourquoi cette opération réussisse, il faut avoir une température très élevée. Distillée avec la chaux, l'arabine donne lieu à un dégagement d'acétone et de métacétone (acétone de propyonite $C^6H^6O^2$); le sucre aussi chauffé avec la chaux donne lieu à un dégagement d'acétone et de métacétone.

Réactions caractéristiques. L'arabine est précipitée de ses dissolutions aqueuses par l'acétate de plomb, il se forme un arabinate de plomb parfaitement amorphe et qui renferme au moins 50 à 60 % de plomb. C'est en se fondant sur l'analyse de ce composé que les chimistes ont donné à l'arabine la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

La combinaison de l'arabine avec le plomb est en contradiction avec la théorie de Berzélius, car si la gomme était un arabinate de chaux, elle contiendrait en moyenne 10 à 15 % de chaux et non 3 ou 4 %; elle ne fait donc que confirmer l'opinion de Jaquemin à cet égard.

L'acétate neutre de plomb ammoniacal donne aussi avec l'arabine un précipité volumineux, dans l'addition de l'ammoniaque n'en donne rien. Les dissolutions de 3 50d, 1 à 0d 1 forment avec les dissolutions d'arabine un mélange de gelée et de viande épaisse. Cette réaction est caractéristique mais peu sûre, elle réussit si faut que la dissolution gommeuse soit concentrée. Le plus on ne doit

©BIUP

©BIUP

302

employée que des quantités minimes de la dissolution dite. La dissolution gommeuse n'entre nullement sur le réactif de Bouvenille, tandis que le dextrine le détruit très facilement.

Cependant la réaction a lieu aussi partiellement quand la solution gommeuse est vieille, elle se fait de plus entièrement quand on soumet à une longue ébullition le mélange des 2 liquides; car dans ce cas les principes immédiats acides que renferme la gomme peuvent par l'ébullition transformer la gomme en dextrine, d'où la réduction. La gomme peut contracter des combinaisons avec les bases et les combinaisons nommées gommates, plomb, de cuivre, de chaux. Un mucilage de gomme détruit avec l'eau de son poids de baryte séparément coagulé partiellement.

Applications. On emploie des quantités considérables de gomme dans les apprêts des tissus, pour épaissir les couleurs et les mordants. Par ce moyen la gomme maintient en suspension dans l'eau certains précipités tels que le tannate ferrique.

Cérasine.

La cérasine ne diffère comme que la arabine se trouve unie à cette dernière dans la gomme du pays, on la retire de cette dernière qui est traitée par l'eau froide. L'arabine est précipitée la cérasine. La cérasine forme aussi mucilage à chaud, gonfle froid en la mettant en suspension dans l'eau et quand on la soumet à une longue ébullition elle se transforme en arabine. La formule est $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Bassorine.

La bassorine jouit peu connue que la cérasine est insoluble dans l'eau froide, elle se gonfle extraordinairement même dans l'eau froide. Dans la gomme bassorine elle est accompagnée d'arabine, dans la gomme adragante, elle ne renferme que des traces d'arabine, mais bien elle est mélangée à la pectine d'amidon, formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Ainsi que la manne, la bassorine donne, avec l'action de NO^5,HO un mélange d'acide oxalique et mucique. La semence de coings et la graine de lin donnent aussi avec l'action d'une ébullition plus ou moins prolongée, un mucilage qui est dû à des principes analogues comme composition et comme propriétés à l'amidon et à la bassorine.

Acide mucique.

Pour préparer l'acide mucique on prend une partie de gomme on procède 3 fois d'acide nitrique et autant d'eau, on chauffe et on filtre dans une cornue munie de son récipient et on distille avec précaution. Bientôt on voit se dégager des vapeurs d'eau de NO^4. Quand le dégagement cesse, on retire la chaux et il reste dans la cornue un dépôt cristallin d'acide mucique. On décante le liquide qui retient en dissolution l'acide oxalique, on lave les cristaux à l'eau froide puis on dissout dans l'eau bouillante et on fait cristalliser.

On obtient aussi des cristaux larges, quelquefois des petites tables, le plus souvent des aiguilles cristallines. La formule brute est $C^{12}H^{10}O^{16}$, c'est donc de l'isomère plus de l'oxygène.

L'acide est dibasique, sa formule rationnelle est donc $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{8}O^{12}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}$

par sa composition il a beaucoup d'analogie avec les acides tartrique et oxalique. Il est peu soluble dans l'eau froide, ses dissolutions supérieures à 1 page de vapeurs, il est très soluble dans l'eau bouillante. Quand on fait bouillir longtemps sa dissolution aqueuse, il prend une modification isomérique et devient beaucoup plus soluble à froid. Quand on le dissout dans SO^3,HO concentré, il se colore, détruit, on engendre souvent à l'action de la chaleur il se détruit et se transforme en acide pyromucique.

©BIUP

©BIUP

306

$$C^{12}H^{10}O^{16} = H^{6}O^{6} + C^{2}O^{4} + C^{10}H^{4}O^{6}$$

L'acide pyromucique est monobasique, il est volatil et cristallisable, on peut le considérer comme l'acide benzoïque par substitution et le détacher des produits pyrogénés qui l'accompagnent ordinairement.

Matières gélatineuses des Plantes.

Nous avons vu que les cellules des végétaux se déposent intérieurement de matière incrustante dans les branches et les troncs, de matières mucilagineuses dans certaines semences et racines, ces cellules peuvent aussi sécréter des principes gélatineux qui semblent destinés à retenir l'eau nécessaire au développement des cellules. Ces principes sont très difficiles à isoler et par suite à analyser, les premiers sont dérivés de la pectose.

Pectose. La pectose est un corps insoluble, blanc, hétérogène, qui se transforme sous certaines influences en pectine ou acide pectique. Elle est très altérable par les réactifs ce qui ne fait qu'augmenter les difficultés que présente son analyse. Le pécherie ne peut pas être reconnue directement, c'est qu'aux transformations qu'il subit et qu'on peut la reconnaître. Les acides la transforment en pectine, les alcalis en acide pectique.

Pectine. La pectine se rencontre dans les pulpes des fruits verts, dans certaines racines (carotte, navet) dans le bois en fin. La pectine se trouve dans les poires, les fruits mûrs, elle n'existe pas dans les fruits acides, seulement quand on fait bouillir dans l'eau la pulpe de ces derniers, tandis qu'il se transforme la pectose en pectine qu'on trouve alors dans la pulpe cuite. Des acides minéraux peuvent aussi opérer à la température d'ébullition cette transformation de la pectose en pectine. C'est ainsi qu'on peut retirer la pectine de la pulpe de la carotte,

en la faisant bouillir dans de HO étendu d'eau; on filtre le liquide bouillant et on précipite le liquide filtré par de l'alcool. Pour préparer une pectine pure on la retire des fruits mûrs, des poires p.e., on exprime leurs suc à froid, on filtre et on précipite la chaux qui y trouve par un peu d'acide oxalique et l'albumine végétale par du tannin en dissolution. On filtre de nouveau et on précipite le suc par l'alcool; la pectine se sépare sous forme de longs filets gélatineux. On la recueille sur filtre, on lave à l'alcool; on redissout dans l'eau et on précipite de nouveau par l'alcool.

Propriétés. La pectine est blanche et moins élastique; elle est soluble dans l'eau et lui donne de la viscosité; elle est insoluble dans l'alcool. Les dissolutions n'agissent pas sur les couleurs végétales, elles ne précipitent pas par l'acétate neutre de plomb; l'acétate tribasique de plomb la précipite avec abondance, les dissolutions de pectine sont troublées surtout à une certaine température. La pectine gélatineuse et la cassette, est rapidement précipitée par l'acétate neutre de plomb; dès la première lavage que la pectine éprouve une partie modifiée par l'ébullition, et à dominante insoluble, de la parapectine qui précipite $C^{4}H^{3}O^{3}, 3PbO$. L'ébullition seule transforme donc la pectine en parapectine, cette dernière par une ébullition donne de la métapectine, cette ébullition avec acide et qui précipite le BaO, HO.

Les alcalis transforment la pectine en acide pectique, les acides en acide métapectique et la pectine en acide pectique, acide gélatineux.

Formule. La formule de composition est depuis Fremy $C^{64}H^{40}O^{56}, HO^{8}$. formule qui n'exprime pas grand chose, puisque on efface que HO^{8}, la pectine est-elle un acide métapectique? Il est donc plus simple de lui donner pour formule la formule brute $C^{64}H^{48}O^{64}$. Cette formule est intermédiaire entre l'amidon et le sucre de fruits.

©BIUP

309

©BIUP

316

M. Jaquemin pense pouvoir le remplacer par la formule $C^6H^6O^6$ qui est le $\frac{1}{2}$ de celle de Fremy. Voici comment il raisonne : en prenant les $\frac{3}{2}$ de cette formule on arrive à $C^9H^9O^{12}$ ce qui ne prouve que M. Fremy soit arrivé à un résultat exact, en la difficulté que présente l'analyse de la pectine ; $C^{12}H^{10}O^{12}$ pourrait donc être, en admettant une erreur de confondre avec $C^{12}H^{10}O^{12}$ la formule de la cellulose, des matières amylacées et des gommes. Il est en effet que les principes gélatineux doivent avoir beaucoup d'analogie de composition avec ces corps. Du reste toutes ces formules manquent de contrôle. Elle n'ont pas de certitude, il est donc inutile de les consigner.

La Pectase comme l'indique sa terminaison est un ferment ; elle se présente sous 2 états : à l'état insoluble dans le fruit vert, à l'état soluble dans le fruit mûr ou neuf. On peut extraire la pectase du suc de la carotte par precipitant par l'alcool. La pectase, matière amorphe se prend en gelée en fermentant quand elle a été desséchée rapidement et avec précaution et devient dans de l'eau en trapse de dissolution. La dissolution aqueuse se décompose rapidement et au bout de 2 jours elle n'agit plus comme ferment. Elle bouillie perd aussi ses propriétés fermentescibles. La pectase transforme en pectine le temps la pectine en acide pectique, corps gélatineux, insoluble dans l'eau ; ce phénomène est connu sous le nom de fermentation pectique se fait sans dégagement de gaz. La pectase attire le carbonate de l'eau pour se transformer en acide pectique. L'acide pectique se transforme en acide pectique par une ébullition prolongée ou par action des acides ou des alcalis ou enfin par l'action prolongée de la pectase.

L'Acide pectique se retire ordinairement de la carotte ; on en fait bouillir la pulpe avec du carbonate de soude, la pectine se transforme en pectate de soude cette dernière est précipitée par du chlorure qui précipite l'acide pectique des pectates de chaux

gélatineuse, on étend d'eau le précipité, on le jette sur filtre et on le lave. Il est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, par une longue ébullition on le transforme en acide protique, traité par l'acide azotique il se convertit en acides oxalique et malique.

Sucres.

On appelle sucres des corps qui possèdent une saveur sucrée et qui ont la propriété de se transformer transversalement sous l'influence de la levure de bière en acide carbonique et en alcool à la temp. de 20° ou 25°. Tous ces corps peuvent être sucrés sans pour cela être un sucre (ex. la glycérine, la glycyrrhiz.).

Le genre sucre se divise en plusieurs espèces qui sont: 1°. le sucre de canne qu'on extrait de la canne à sucre, des betteraves, des fruits à sucre non acides: 2). le sucre de raisin qu'on rencontre dans tous les fruits acides, il est incristallisable, dévie jamais la lumière polarisée, il réduit le réactif de Barreswill même en froid, les liqueurs de sucre de canne cristallisé tournent régulièrement comme dans le sucre acide, tandis qu'il confusément comme dans les gommes; le plus il dévie à droite la lumière polarisée; après ébullition avec un acide il devient lévogyre, il réduit aussi la liqueur de Barreswill et se transforme en $C^{12}H^{12}O^{12}$ par l'action de NO^4H O^2.
3). le glucose est un produit de transformation des sucres de canne ou de raisin il cristallise d'une manière confuse, dévie à droite et n'est pas fermentescible, par les acides il réduit facilement la liqueur de Barreswill.
4°) le sucre de lait qui cristallise facilement dévie à droite la lumière polarisée, réduit la liqueur de Barreswill et est transformé par NO^6H en $C^4H^2O^8$ et en $C^{12}H^{10}O^{10}$. Il est plus aux autres sucres ce que les gommes sont aux matières amylacées.

©BIUP

©BTUP

316

Sucre de Canne.

1. Des betteraves. On emploie de préférence la betterave blanche ou de Silésie qui se travaille le plus facilement et dont le jus contient 10 % de sucre, on n'emploie jamais la betterave rouge à cause de sa coloration. Les betteraves privées de leurs collets et de leurs grappelles sont passées au tambour qui les débarrasse de la terre, puis on les coupe au rape au moyen d'une rape ou de cylindres armés de lames. La pulpe qui en résulte est exprimée à l'aide de presses hydrauliques, aucun appareil n'étant possible pour éviter l'altération du sucre. Cette altération est une conséquence de la fermentation de la betterave appelée pectique, commence dans les betteraves de suite après l'extraction, cette opération a pour but d'enlever les acides, la matière sirupeuse qui empêchent la cristallisation. Pour cela on amène le jus dans des chaudières à double enveloppe chauffée par la vapeur, on y ajoute environ 3 % de chaux éteinte et on fait bouillir pendant une heure. On fait bouillir il se forme un chapeau d'écume qu'on enlève, on laisse déposer le jus et on le filtre sur les filtres Dumont. (Boîte de cuivre portant 2 fonds percés de trous et entre lesquels se trouve du noir en grains. On recouvre le fond supérieur d'une toile chirurgicale et on verse dans le jus de chaux qui se décolore et se clarifie. On évapore ensuite dans des chaudières, ces chaudières étaient autrefois chauffées à feu nu, on utilisait ainsi une grande quantité de sucre, on les chauffe ensuite avec de la vapeur non comprimée mais l'évaporation était lente et le sucre se brûlait en grande partie en glucose. Aujourd'hui on emploie la vapeur à haute pression, les jus évaporés sont filtrés à travers des filtres Taylor formés d'un sac de 0,50 de large non fermé dans un fourreau de toile de 0,18 de large cousu plissant en forme de filtre. On le filtre ensuite sur les filtres Dumont avec du noir frais et on procède à la cuite. La cuite se fait dans des chaudières chauffées à la vapeur

et à 70° seulement. Dès lors on accélère l'évaporation, tandis que, pour réduire au moyen d'une pompe aspirante ainsi que la condensation de la vapeur dans des réfrigérants, on ne chauffe qu'à 70° pour éviter toute altération. Lorsque le sucre est cuit, on le verse dans de grands bacs et, quand par le refroidissement la masse commence à cristalliser, on agite la masse pour déterminer une cristallisation confuse. Ensuite on met en moule les dits des formes coniques fermées par un bouchon d'argile. Quand les formes sont remplies, on enlève le bouchon, on laisse égoutter le sirop. Le sirop contient encore du sucre cristallisable, on l'épuise avec de grandes précautions, on le filtre, on le cuit et on le fait cristalliser plusieurs fois de suite, enfin quand le sirop ne contient plus de sucre cristallisable on le vend aux distilleries sous le nom de Mélasse.

Raffinage. Quant au sucre brut obtenu, ce sucre brut est refondu avec plus ou moins de précautions. Le sucre est d'abord lavé avec de l'eau froide, la fonte du sucre y se fait dans de vastes chaudières chauffées à la vapeur libre, on ajoute au sirop environ 3 à 4 % de noir animal et une dissolution d'albumine (sang de bœuf, blanc d'œuf) on porte rapidement à l'ébullition, et lorsque on se rapproche du point d'ébullition, on écume complètement le sirop. Le sirop clarifié est ensuite rapidement jeté à cristallisation, à ce moment on le porte dans des cristallisoirs métalliques et quand il ne forme plus qu'une masse confuse on le verse dans des formes. Lorsque l'opération est terminée on sépare le pain sur les hydro-extracteurs : ce sont des grandes cuves percées de trous qui sont animées d'un mouvement de rotation très rapide et qui sont renfermées dans d'autres cuves fixes non percées. Les parois sont alors intérieurement garnies avec bien soin de toiles, ensuite appliquées plaques qui ne diminuent pas la place de cuve bras qui facilite à l'ébullition et la mélasse y contenue, par suite de la force centrifuge

©DIUP

©BTUP

318

produite par le mouvement de rotation du cylindre extérieur, la matière se meut en peu de temps chasse vers les parois latérales du cylindre extérieur qui en raison de la disposition de ses trous laisse passer la matière et non le marc. Cette méthode du clairçage et des dépurations est beaucoup plus rapide et plus avantageuse que l'ancienne méthode de raffinage qui durait de 18 à 20 jours. Le sucre ainsi raffiné est remis dans la forme, fortement tassé et isolé à l'étuve.

2° De la Canne à Sucre. La Canne renferme près de 18 % de sucre, pour la extraire on écrase la canne entre des cylindres verticaux (on prétend le broyer extraction laisse beaucoup à désirer aux colonies). Le liquide est ensuite exposé au mouvement dans des chaudières ouvertes à feu vif qui augmente avec la densité. Dans la première chaudière dite la défécation, le sucre déjà pur est séparé grossièrement puis concentré dans les 2 chaudières suivantes. Il rampait dans les 2 dernières chaudières est amené dans des cristallisoirs, on trouble la cristallisation et on obtient ainsi la cassonnade qui est ensuite soumise au raffinage. Quant au rhum il peut fort bien servir à l'économie domestique, aux colonies on transforme l'excès quantité en Rhum ou eau de vie ordinaire. Pour extraire le sucre de betterave on des betteraves on emploie la même méthode que ci-dessus.

Propriétés du Sucre de Canne. Le sucre de canne a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ formule qui conviendrait peut être à double sucre qui $H^{11}O^{11}$ est impair. L'histoire au point de vue moléculaire est encore très à faire. Des chimistes de la nouvelle école ont proposé de considérer le sucre comme un alcool, en se fondant sur la combinaison que peut contracter le sucre avec certains acides et surtout par combinaison qui a été comparée aux éthers composés. Il est d'un autre côté on peut avait autant de motifs pour le considérer comme un acide

ne que le sucre contracte une difficulté de combinaison avec la chaux, la baryte et autres bases. Il est donc plus rationnel de le considérer comme un sucre neutre. Le sucre de canne cristallise confusément dans le sucre ordinaire et régulièrement sous forme de prismes rhomboïdaux dans le sucre candi, on emploie pour la fabrication des sucres candis des moules très ouverts dans lesquels on suspend des ficelles pour former autant de cristallisations autour desquels viennent se grouper les cristaux, on distingue des sucres candis blancs ou jaunes. La première sorte de sucre est déjà raffinée, le second se prépare au moyen de sucre non cuit et obtenu avec du suc animal. Le sucre devient phosphorescent par le choc dans l'obscurité.

Action de la chaleur. Chauffé brusquement, le sucre entre en fusion vers 160° il se ramollit complètement et forme par refroidissement une masse vitreuse, transparente, dégageant une odeur spéciale qui, avec quelque temps, prend la structure cristalline. On peut retarder indéfiniment le moment de la cristallisation du sucre d'orge en mélangeant le sucre fondu avec des traces d'un acide organique. Cette modification du sucre par la chaleur est analogue à celle que l'on observe pour le coupé dans les mêmes conditions. Chauffé à 180° le sucre devient soluble, il est moins soluble, dans cet état mis en dissolution dans l'eau il n'agit plus sur la lumière polarisée. Chauffé à 215° il dégage vapeurs et 2 substances, 2 eau. Eau disponible est l'acide anhydre $C^{12}H^{10}O^{10}$, et acide auquel on pourrait plutôt donner pour formule $C^{24}H^{18}O^{18}$ est peu connu. Chimiquement parlant, il est volatile dans l'eau et prend de l'équivalent. Il est insoluble dans l'alcool, il est connu sous le nom de glucose hollandaise et retarde la cristallisation du café.

©BTUP

320 bis

©BIUP

321

A une température supérieure à 215° les sucres se décomposent complètement
dégagent des produits empyreumatiques, goudronneux et laissent un charbon volumineux.
Le sucre est très soluble dans l'eau dans 1 p. dissout 3 p. de sucre, l'eau bouillante
le dissout en toutes proportions, il est presque insoluble dans l'alcool anhydre. Les
dissolutions aqueuses dévient à droite la lumière polarisée; elles se chauffent 110° ou
80°,40 centig., elles se transforment en sucre interverti qui dévie à gauche le rayon polarisé.

Actions chimiques. Le chlore détruit le sucre de canne et très rapidement pour
peu qu'on puisse aider et augmenter la modification qui s'opère. Le sucre, fait en
produit avec les poudres métalliques sous l'influence de la chaleur, est attaqué par un
large bouquet d'une dissolution de Sol. puis plongé dans un bain de sucre noircit
complètement quand on le chauffe. Cette réaction est caractéristique.
Les acides étendus convertissent le sucre de canne en sucre de raisin $C^{12}H^{12}O^{12}$
avec addition d'un équivalent d'eau; et tandis que le sucre de canne dévie à gauche, le
sucre de raisin dévie à gauche la lumière polarisée. On pense comme cette se fait
cette addition d'eau. L'acide sulfurique monohydraté peut former avec le sucre un
acide sulfosaccharique, acide copulé assez volatile. Dans un état moins concentré
il transforme à chaud le sucre en acide ulmique. L'acide azotique fumant
convertit le sucre en un composé nitré, analogue à la gomme nitrée, à la pyroxyline
qui détone quand on en élève la température. Si on chauffe sur un bain d'huile
et d'acide nitrique concentré jusqu'au moment où apparaissent les vapeurs rouges
on retrouve dans la cornue de l'acide saccharique, acide d'atomicité, inactif, dont
Dessaignes qui a pour formule $C^{12}H^{10}O^{12}$ prouve l'acidité monobasique
et monoatomique. L'action de NO^4H ne prolonge pas trop dans la cornue

du $C^4H^4O^8$. Quand on chauffe cet acide hydrique le cuivre vient prendre sa place d'un H de l'acide pour former un acide cuivre hydrique, acide se transformant encore en hydrogène bitartre cuivreux par ammoniaque, ce qui a pour formule $\left.\begin{matrix} C^4H^4O^8 \\ H.C^{12}H^{11}Cu\,O^{16} \end{matrix}\right\}$. Beaucoup d'autres acides d'atomicité moins élevée agissent de cette manière sur le cuivre.

A la température ordinaire, le cuivre se combine avec les bases pour former des cuivrates, et ceux des alcalis parfaitement définis et susceptibles de belles formes cristallines. On prépare les cuivrates de chaux et de baryte en traitant le carbonate de cuivre de chaux et de baryte par de l'eau de chaux, leurs formules sont $C^{12}H^{11}O^{11},BaO$, $C^{12}H^{11}O^{11},CaO$.

Quand on fait bouillir la dissolution de cuivrate de chaux, il se forme une matière soluble à chaud qui se fend, se ramolit et se dissout par refroidissement.

On prépare le cuivrate de potasse en faisant ~~diff~~ digérer de la potasse dans de l'eau cuivrée chauffée légèrement, on distille le cuivre par l'acétate de plomb ammoniacal. Le cuivrate est très peu soluble.

Si on chauffe les cuivrates à une température plus ou moins élevée, il y a décomposition du cuivre et formation de sels moins cuivratomiques. Quand le cuivrate de potasse chauffé vers du 140,140 en excès, donne un mélange d'acétate et formiate et de propionate de potasse. Le cuivrate de chaux nommé la calcination donne lieu à un dégagement d'acétone, de mésitylène et d'hydrogène, résultats de la décomposition par la chaleur des acétates, propionates de chaux.

Le cuivre enfin peut se combiner avec les oxy, cuivre aussi qu'il se combine avec le chlorure de sodium pour former un sel cristallisable. Il y a cette dernière, dont le cuivre est bleu, prend deux cuivre.

Le remarquable chaux de formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ a la propriété de se hydrater à froid, s'épaissir et ne se redissoudre ni redevenir clair et fluide. Puisque l'eau forme, dans ce cas un sel basique insol. peut-être mono, on sel à froid se combine de nouveau avec l'eau, mais en détruit.

$$3(C^{12}H^{11}O^{11},CaO) = C^{12}H^{11}O^{11},3CaO + 2C^{12}H^{11}O^{11}$$

©BNUS

324

Action des ferments. Le sucre de canne ne fermente pas immédiatement, mais sous l'influence des acides que renferme le jus de la canne de bière, il se transforme en sucre de raisin, et c'est ce dernier qui seul subit la fermentation et se dédouble en CO^2 et alcool.
Cette fermentation se fait entre 15 et 20°. $C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2$.
Depuis M. Pasteur cette réaction ne se fait aussi simplement que l'indique cette équation, il a trouvé dans le produit de cette fermentation de la glycérine, même de l'acide succinique. Si on veut la distillation du sucre dans de la bière préalablement bouillie, on produit une fermentation qui a été nommée fermentation visqueuse.
Le sucre se transforme en une substance neutre visqueuse et qui est presque toujours accompagné de mannite. Beaucoup de matières azotées, comme la albumine, la fibrine, la caséine, qui ont éprouvé à l'air au commencement de l'altération, font subir au sucre une modification isomérique et le transformation en lactose $C^6H^6O^6$.
Pour cette transformation du sucre en acide lactique, la caséine doit être décomposée et est obligée pour y opérer l'acide lactique en acide butyrique en dégageant CO^2.
$C^{12}H^{12}O^{12} = C^4O^8 + C^8H^8O^4 + H^4$.

Sucre de fruit ou Sucre invertissable.

Ce sucre existe tout formé dans tous les fruits à une acide et principalement dans le raisin, c'est lui qui en se transformant en alcool par la fermentation donne au vin sa force et sa valeur. Cette sorte de sucre n'a plus aujourd'hui d'importance que pour qu'il est l'élément du vin, mais c'est au commencement de ce siècle, du temps du blocus continental qu'il a fait acquérir une certaine valeur.
On avait imaginé de le remplacer dans la consommation le sucre de canne par du sucre de raisin, de plus on a appris à en tirer parti pour l'emploi en fin, il y a

pauvres en alcool. On peut retirer le sucre du jus de raisin, le jus étant bien rétrogradé
cependant, filtré et évaporé - on cuit le moût jusqu'à la crise, on fait bouillir
avec chaux au bain d'eau. On filtre et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse.
On peut aussi l'obtenir cristallisé en interceptant le sucre de canne dans que
l'on obtient en faisant bouillir le raisin avec une eau acidulée 2 SO³ H O (1/100)
Le sucre est incristallisable, abandonné à lui-même il finit par prendre la forme
solide en absorbant 2 HO et se transforme en glucose C¹² H¹⁴ O¹⁴. Il dévie à gauche
la lumière polarisée, quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique il
noircit rapidement, à la longue de l'ébullition il redevient complètement et très vite
le réactif de Barreswill. Les 2 caractères distinguent C¹² H¹² O¹² et C¹² H¹⁴ O¹⁴.
Car le sucre de canne ne noircit pas avec KO, HO et ne réduit pas la liqueur de
cuivre tartrique alcaline. Cependant dans ces 2 expériences il importe de ne
pas trop prolonger l'ébullition, de peur que au contraire de l'eau C¹² H¹⁰ O¹⁰ ne s'hydrate
pour former du sucre de raisin. Car par une ébullition prolongée le sucre de
canne noircit par KO, HO et réduit la liqueur de Barreswill.

Composition des réactifs de Barreswill. Crème de tartre 50,00
Carbonate de soude 40,00 Sulfate de cuivre 30,00 Potasse caustique 40,00
Eau qu'on ajoute suffisante pour faire un litre de liqueur.

La Sorbine ou sucre de sorbier est un isomère du sucre de fruit. Sa
formule est C¹² H¹² O¹², on le prépare en abandonnant à lui-même du suc de
sorbier fortement évaporé, le sucre abandonne par évaporation des cristaux
[illegible] à base rectangulaire que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.
Le sucre est soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'éther et l'alcool froid. Il a d'ailleurs
les mêmes propriétés que le sucre de raisin.

L'Inosine C¹⁰H⁹O¹⁰ se retire de la chair musculaire, et a une action sur la diurèse

La Melezitose a été découverte par M. Berthelot dans la manne de Briançon, est dextrogyre et donne seulement de l'acide carbonique avec Ni.

La Rhabose est produite par le Lactobacillus indicus.

La Mycose vient de seigle ergoté.

La Melitose vient de la manne d'Australie fermente incomplètement et se transforme en Lévulose

90° commencent rougit les cristaux de Sulfine

©BIUP

528

Glucose. $C^{12}H^{14}O^{14}$

Le glucose est un des sucres les mieux connus, on le rencontre dans l'organisation végétale, dans le miel, il est de plus un produit de l'organisation animale, il est surtout que l'on trouve dans les urines des diabétiques; la proportion dans certains cas peut s'élever jusqu'à 85 p. par litre d'urine. On peut obtenir artificiellement la glucosurie chez les animaux en piquant avec une aiguille le 4e ventricule du cerveau; on obtient immédiatement la présence du glucose dans l'urine et même dans le sang. Il est encore le produit de l'action des acides étendus sur les fécules, les gommes, les sucres.

Préparation. Le chanvreur produit le glucose par la réaction de la dissolution sur l'amidon, mais le glucose n'est pas le but de son action, il est plutôt un intermédiaire rapide, sous l'influence de la réaction fermente le glucose se transforme en alcool. Dans l'industrie on obtient le glucose en faisant réagir SO^3 étendu sur la fécule. On chauffe à 2 à 3 atm. dans une cuve recouverte de bois, l'ébullition d'un 1/100 de H^2O, SO^3 & on maintient à 3 atm. une température de 108° à 108. Quand cette température est atteinte, on y verse de bas en haut SO^3 concentré, la fécule en suspension en ayant soin de ne pas former d'empâtés. La fécule se dissout très rapidement, se transforme en dextrine puis en glucose. Quand la saccharification est terminée, on en juge par les teintes de la liqueur, par le bleu qui ne doit pas exister ni en bleu ni en rouge, on soutire dans une autre cuve SO^3, H^2O par de la craie, on laisse déposer le sulfate de chaux, on décante et on évapore la solution de manière à obtenir un sirop marquant 45° Baumé, par refroidissement le sirop se prend en masse et donne le glucose en masse. Pour obtenir le glucose en grains on évapore la liqueur jusqu'à 30° Baumé, puis on la verse dans des tonneaux ayant le fond percé de trous, au bas duquel on fait des glucoses pendant la cristallisation.

au bout de 2 jours on voit apparaître la glucose sous forme de grains mamelonnés. On retire ensuite les fausses, on lave, pressée le sirop et la glucose est ensuite mise en boîtes commerce. Pour 500 kil. de fécule on prend ordinairement 10 kil. de SO^3,HO et 1000 lit. d'eau. La glucose ne doit rougir ni en bleu ni en rouge par l'iode; elle doit réduire avec beaucoup de facilité le tartrate de Bassorinol. On peut aussi retirer la glucose de l'amidon des diastases qui en engage au bain-marie, on neutralise le solide par le calcaire qui détruit la glucose; la solution alcoolique est décolorée avec du charbon animal, évaporée à consistance convenable, bientôt elle dépose des cristaux de glucose.

Propriétés. La glucose cristallise assez difficilement, on peut l'obtenir sous forme de table en ajoutant de l'alcool comme ci-dessus. La glucose est soluble à froid dans l'alcool mais plus soluble que le sucre de canne, elle dévie à droite la lumière polarisée et ne peut pas être intervertie par les acides comme le sucre de canne.

L'acide sulfurique concentré forme avec la glucose un acide sulfoglucique $S O^3$,HO $C^{12}H^{11}O^{11}$ étendu le charbonne et donne de l'acide ulmique. L'acide nitrique concentré transforme la glucose en acide nitrique dégageant NO^2,HO, le transforme en acide oxalique.

La glucose se combine avec les bases comme le sucre de canne et forme des glucoses. Ces sels ne sont pas bien connus et comme les sucres peu solubles dans l'alcool, ils précipitent les bases dissolvées en quelques à l'acide de ce et bicale. M. Dessaignes donne la formule des glucoses, mais comme ces sels sont très solubles, leur analyse présente des difficultés presque insurmontables et les formules de M. Dessaignes présentent peu de garanties. La glucose forme aussi une combinaison solubre et cristallisable avec le sel marin. M. Pelouze fait connaître le sirop de Bassorinol, et même les sels d'argent. Les fermentations agissent sur la glucose comme le sucre de canne, notamment la formule suivante $C^{12}H^{12}O^{12}$, en acides. Les fermentations sont toujours accompagnées de la détermination de 2 HO.

500 K Amidon
10 K 80°HO
1000 K HO.

©BNUS

332

Cette analyse se fait par les procédés suivants: 1. Dosage volumétrique. 2. Dosage par poids. 3. Saccharimétrie optique. Le dernier procédé consiste à déterminer la richesse d'un sucre en sucre de canne en se fondant sur la déviation plus ou moins grande que ce sucre fait éprouver à la lumière polarisée.

1. Dosage volumétrique. Les dosages se font au moyen de la liqueur de Barreswill ou bien à l'aide de la liqueur cupro-alcalique de Fehling. 1. Liqueur de Barreswill. Il faut d'abord préparer cette liqueur ainsi comme suit: on pèse exactement 10 gr. de sucre de canne pur, on le dissout dans 1 l. d'eau, on intervertit ce sucre par HCl étendu, puis on étend la solution de manière à obtenir un litre pur ce. On prend ensuite 50 cmc. de liqueur de Barreswill, on fait bouillir dans une capsule étroite et neuve au moyen d'une burette graduée de la solution sucrée; quand les 50 cmc. sont complètement réduits, on note le volume de dissolution sucrée, qu'on suppose qu'il en ait fallu 100 cmc. ou 2 gr. de sucre; j'en conclus que 50 cmc. de liqueur de Barreswill correspondent à 2 gr. de sucre. Cela fait, soit à analyser un sucre du commerce, on fera 2 analyses successives. La 1re ayant pour but la recherche du glucose, la seconde celle du sucre de canne. Pour la 1re on prend le sucre tel quel, on le dissout dans l'eau et on prend avec cette dissolution la réduction d'une partie de volume déterminée, on arrive à connaître la quantité de glucose libre et préexistant dans le sucre présenté. Puis on prend un nouveau poids du même sucre, on le dissout, on l'intervertit au moyen d'un acide étendu et on dose de nouveau le glucose qu'il contient. Retranchant alors du poids de glucose obtenu après intervertissement, le poids obtenu avant, on a le poids de glucose correspondant au sucre de canne pur que contient l'échantillon analysé, on peut donc ainsi connaître les proportions de glucose et de sucre de canne dans un sucre du commerce.

La liqueur de Barreswill peut aussi servir à doser la richesse en sucre des melasses des betteraves

à divers degrés des corps étrangers. Dans ce dernier dosage on doit avoir soin de précipiter préalablement l'acide oxique par de l'acétate de plomb pour éviter toute erreur.

2. Liqueur de Péligot. Péligot combine un sucre avec de la chaux et détermine ensuite au moyen d'une liqueur cuivrique titrée la quantité de chaux qui est entrée en combinaison avec le sucre, connaissant ensuite la quantité de chaux qui entre dans une combinaison avec le sucre, on obtient son poids atomique de sucre pur; il faut de plus donner la quantité de sucre pur contenue dans le produit du commerce employé.

II. Dosage par pesée. M. Pagni a imaginé un moyen de dosage par pesée, appliqué avec autant de succès que rigoureusement aux sucres indigènes: voici son point de départ: une dissolution saturée de sucre ne peut plus rien dissoudre d'un sucre brut et beaucoup de mélasse, parce qu'elle dissoudra la mélasse qui peut y être contenue. La liqueur d'épreuve est la suivante: 50 gr. de sucre dissous dans un titre d'alcool à 80° Baumé. Ajouter à cette solution 50 gr. d'acide oxique à 7 ou 8° Baumé, de plus pour que la liqueur soit constamment neutre, on y ajoute un chapelet de sucre candi.

M. Pagni prend 10 gr. de sucre brut qu'il introduit dans un tube gradué, il le lave d'abord avec de l'alcool à 96°, puis lui enlève les dernières traces d'eau, puis il verse 2 à 3 fois suite 50 cmc de sa liqueur d'épreuve en agitant avec le sucre; il lui enlève ainsi toute la mélasse qu'il pouvait contenir. Il lave enfin de nouveau à l'alcool à 96° et il pèse le sucre; il obtient ainsi la quantité de sucre pur contenue dans la commande.

Sucre de lait ($C^{24}H^{24}O^{24}$ ou Galactose

On retire ce sucre plus particulièrement du lait; on traite le lait par un acide qui détermine la coagulation du caséum, on filtre la liqueur qui retient $C^{24}H^{24}O^{24}$ en dissolution, on l'évapore convenablement et on obtient ainsi les cristaux de sucre de lait.

©PTIIP

©PIUR

336

En lisant on attribue le liquide trouble qui reste par la séparation du caséum, cette liqueur est plus légère, puis on laisse cristalliser. Les cristaux sont lisses, distincts avec du sucre animal, puis on fait avec la liqueur 2d fois autant d'un acide qui devient un acide de cristallisation.

Propriétés. Quand il est pur le sucre de lait cristallise en prismes à 4 pans terminés par des sommets à 4 faces. Celui du commerce à la forme de masses compactes, cristallines et dures transparentes. Le sucre est douce et agréable, il se dissout dans 6 parties d'eau froide et 2 d'eau bouillante, il est moins soluble dans l'alcool et l'éther, il dévie à droite le plan de la lumière polarisée, il cède étendus le convertissent en glucose, sa déviation n'est pas intervertie dans leur sophisme. La formule est $(CHO)^{24}$.

Chauffé à 130° il perd 2 H O et devient $C^{24}H^{22}O^{22}$. à 150° il perd 3 nouvelles eaux H O et devient $C^{24}H^{16}O^{19}$. Chauffé davantage encore, le sucre de lait se caramélise. Les acides étendus le convertissent en glucose, l'acide nitrique fumant forme avec lui un composé cristallisable et détonant. L'acide nitrique ordinaire le transforme en acides oxalique et mucique. Le sucre de lait forme avec les bases des composés analogues aux saccharates et qui ont été nommés lactates. Les combinaisons et surtout les lactates de chaux, de plomb, de bioxyde abandonnent à eux-mêmes ou par ébullition dans l'eau se transforment comme les saccharates en glucoses neutres. Il résulte en présence de KO, HO les sels de cuivre, d'argent. La liqueur de Barreswill peut être employée à déterminer la proportion de lactine contenue dans le lait, avant de faire cette analyse il importe de précipiter la caséine avec un peu d'acide lactique ou acétique et on obtient le sucre de lait contenu dans le petit lait.

Action des ferments. La caséine transforme le sucre de lait en acide lactique lorsque tout fait se fermente comme à l'air, si le lait est placé à une température de 40° la caséine devient apte à convertir le sucre de lait en alcool. C'est ainsi que les Tartares obtiennent une liqueur alcoolique en faisant fermenter le lait à chaud. Cependant

certains chimistes le sucre de lait ne se transformerait pas immédiatement en acide, une partie de ce sucre de lait serait transformée comme d'ordinaire en acide lactique, lequel à cette température changerait le sucre de lait en glucose lequel fermenterait ensuite sous l'influence du caséum la fermentation alcoolique.

Acide lactique $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Cet acide est très répandu dans le règne végétal, il existe dans la noix vomique combinée à la strychnine et à la brucine et se rencontre dans les produits végétaux, il existe dans tous les sucs végétaux sucrés qui ont été soumis à l'air, ainsi le suc de betterave qui a été exposé à l'air contient de l'acide lactique, il existe enfin dans les eaux sucrées des amidons ainsi. Il n'est pas moins répandu dans le règne animal, on le rencontre dans les liquides qui baignent les muscles, dans le sang, dans le suc gastrique, dans le jaune d'œuf, il est enfin un produit de transformation du sucre de lait contenu dans le lait sous l'influence de la caséine commençant à se altérer; seulement si on veut le préparer au moyen du lait il faut activer cette altération par ce réactif à moyenne qui retarderait la caséine insoluble et arrêterait son action sur le reste du sucre de lait; comme cette action est illimitée pour pouvoir l'acide lactique soit complètement saturé, on peut y ajouter d'avance au lait une certaine quantité de glucose; 250g par ex. pour 2 litres de lait et 200g de craie. La caséine transforme alors en acide lactique et le sucre de lait et le glucose. De plus comme la caséine à l'état d'altération fait subir la même fermentation lactique à la fécule, à l'amidon, aux sucres, aux gommes

Acide lactique

Ce second terme de la série glycolique (voir page 607) a été trouvé par Scheele dans le lait aigri; Chevreul l'a retrouvé dans le sang, dans les urines et a reconnu (ce que longtemps après Claude Bernard et Barreswil ont découvert une 2e fois) le fait que l'acidité du suc gastrique était due à cet acide lactique. Il était hasardeux de conclure que l'acide du lait n'est pas identiquement le même que celui retiré des liquides organisés environnants. Et dans tous n'avons qu'un isomère, aussi le nommons-nous acide paralactique ou sarcolactique. Les sucs digestifs, de cartilage de chou, enfin fournissent en acquérant à l'air des quantités considérables d'acide lactique; c'est une véritable fermentation, une altération ou transformation des corps dits neutres provoquée par l'altération des matières albuminoïdes.

Constitutions artificielles de l'acide lactique

a) Hydratation incomplète du propylglycol (Wurtz)

$$C^6H^8O^4 \text{ ou } \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

Cette formule rationnelle de l'acide lactique présente une analogie remarquable avec la formule rationnelle de l'acide acétique ou de l'homologue de la série grasse; nous dénommons en effet l'acétyle $C^4H^6O^2$ que nous tenons pour une combinaison du radical carbonyle avec un radical méthylique monoatomique et le lactyle $C^6H^8O^4$ ainsi considéré sera également une combinaison de même carbonyle avec un radical éthylique antécédent, mais diatomique, l'éthylène. Dans notre cas, l'existence de deux acides lactiques ne nous étonnera plus, puisque nous savons que le radical éthylène a des isomères, nous dirons donc que l'acide lactique ordinaire retiré du lait aigri est le résultat de l'accumulation de cette molécule d'une combinaison H^2O et H^2O avec un radical formé par la juxtaposition du carbonyle et de l'éthylène tandis que l'acide sarcolactique est formé par un radical dans la composition duquel entre encore l'éthylène, mais un isomère l'éthylidène.

b) Action de l'acide nitreux sur la alanine.

c) Action de la soude caustique sur la monochloracétate d'éthylène.

d) Action à la température de 65 à 70° de l'acide sulfurique sur l'éthylène. Il y a dans ce cas fixation de H^2O (eau), formation de $C^4H^6O^2 \cdot SO^4H^2$ et l'acide identique de l'acide sarcolactique.

La formule rationnelle définitive de l'acide lactique sera $C^4H^4O^2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^4$ et nous considérerons également cet acide comme diatomique et monobasique. Dans certaines conditions il peut se déshydrater au sein de la nature.

glycologique, une juxtaposition de C^2H^2 et de H^2 qui paraît devoir résulter
indépendamment de la formation du radical acétylique, ou plus exactement
glycologique, et comme acide lactique, il est clair que pour être réduit
lactique $2O$ en dehors du radical, mais 4 éléments
Et en effet $C^4H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^4 = C^4H^4O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^4 = O^2 + C^4H^4O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^2$
De même l'acide lactique nous des infusions réductrices pourra se
transformer en acide propionique $C^4H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^4 = O^2 + C^4H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^2$ acide
dans lequel l'oxygène existe à l'état d'élément. Des lors qu'il y a H
d'éliminé il est que ce même acide lactique produira dans certaines
conditions des dérivés de l'alcool allylique (allylate ou allyle).

+ Depuis cette époque l'acétyle avait dans la composition
du radical lactyle ce qu'est le carbonyle CO^2 dans la constitution
du formyle. De même que $CO^2 + H^2 = CH^2O^2$ (formyle) de même aussi
$(C^4H^8O^8$ molec. d'atom.) $+ H^2 = C^4H^{10}O^8$ (lactyle). Voici des preuves à l'appui
de cette opinion: nous savons que le lactide chauffé avec de l'eau
donne un acide relié à la lampe fumante de Berzélius lactique.
Il est évident que dans ce cas la molécule lactide vient juxtaposer
à 2H une molécule double d'eau pour former la molécule
lactyle laquelle restant combinée au reste de cette double
molécule constituera l'acide lactique etc.

cuisse à tous les corps mauvais conducteurs en prenant toutefois de l'eau ; on peut obtenir directement l'acide lactique en dissolvant de cuivre ou du glucose et bulles dans de l'eau de manière à obtenir une solution marquant 8° Baumé et en y ajoutant 500 gr de craie. La fermentation est très vigoureuse, au bout de 12 à 15 jours tout le cuivre a été transformé en lactate de chaux et tout pris en masse. À ce moment on dissout la masse dans de l'eau bouillante afin de coaguler le ferment et de la filtrer ; on filtre et la liqueur abandonne à elle-même abandonne les cristaux de lactate de chaux $C^{12}H^{10}O^{8}\}Ca^{2}\}O^{4}$ ou la matière qui servira à préparer ou l'acide lactique ou les lactates $C^{12}H^{10}O^{8}\}H^{2}\}O^{4}$ ou $C^{12}H^{10}O^{8}\}M^{2}\}O^{4}$. Pour obtenir l'acide lactique pur, le cristaux de lactate de chaux sont purifiés par des cristallisations successives puis traités par de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique ; il se forme de l'oxalate ou le sulfate de chaux insoluble et de l'acide lactique soluble. Le liquide exprimé de la choucroute est saturé par du carbonate de chaux dans ainsi que précédemment les cristaux de lactate de chaux.

Propriétés. Cet acide est liquide, incolore, inodore quand il est pur ; sa consistance est sirupeuse, sa réaction est très acide ainsi que sa saveur. Chauffé à 130° l'acide lactique se sépare en 2HO et se transforme en acide anhydre $C^{12}H^{10}O^{8}\}H^{2}\}O^{4} + C^{12}H^{10}O^{8}\}H^{2}\}O^{4} = H^{2}\}O^{4} + C^{12}H^{10}O^{8}\}O^{4}$. À une température encore plus élevée, à 250° il perd de nouveau 2HO et se transforme en lactide $C^{12}H^{8}O^{8}$ + corps volumineux, brûlant avec éclat et dont nous avons une masse cristalline qui peut être purifiée par dissolution et cristallisation dans l'alcool. Le lactide ainsi que l'acide anhydre sont unis à l'eau dans l'eau mais très lentement par contact de la liqueur d'acide lactique pur : $C^{12}H^{8}O^{8} + H^{2}\}O^{4} = C^{12}H^{10}O^{8}\}H^{2}\}O^{4}$. De même le lactide traité par le gaz ammoniac se transforme en lactamide : $C^{12}H^{8}O^{8} = Az^{2}\}H^{2}\}H^{2}\}H^{2} = Az^{2}\}H^{2}\}H^{2}\}C^{12}H^{10}O^{8}$. Le lactide est assez difficile à obtenir pure et sa préparation demande beaucoup de soins, il importe de ne pas dépasser la température

de $2SO^3$. Cet acide sulfureux ne se transforme pas en acide sulfurique, comme jusqu'à cette époque on l'avait cru, mais se détruit en formant de l'alcool, de l'acétone et de la lactone $C^{10}H^8O^4$.

L'acide sulfurique concentré en agissant sur l'acide lactique dégage du CO et laisse un résidu noir non encore étudié. L'acide nitrique se transforme en acide oxalique. Il agit en présence d'un nitrate chloré (MnO^2 et HCl ou $MnO^2(HO,SO^3)^2$ et NaCl) l'acide lactique se dédouble en CO^2, HCl, aldéhyde et chloral. Cette réaction est comparée à la réaction des huiles 1re action: $\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{ac. lactique}} + Cl^6 = H^6Cl^6 + C^6O^8 + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{aldéhyde}}$

2e action: $\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl^3 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H^3 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} + \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{chloral}}$

Le résultat de la 1re action est du CO^2, du HCl et de l'aldéhyde, et son excès de chlore détruit la moitié de l'aldéhyde formée, détermine la 2e action et la production de HCl et de chloral. L'acide n'a pas de réactions bien caractéristiques, il ne trouble ni la baryte, ni la chaux, ni la strontiane, il précipite les sulfates de magnésie, de zinc, en solution très concentrée ou présence d'une très faible addition.

Lactates. En général on obtient les lactates en traitant le lactate de chaux par les sulfates solubles, c'est ainsi qu'on obtient le lactate de fer en traitant une solution concentrée de sulfate ferreux par du lactate de chaux, on fait bouillir et on filtre, puis on évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse, on met alors on la verse sur des assiettes plates et comme il reste liquide très longtemps, on l'agite à intervalles, de manière à obtenir des petites aiguilles cristallines. C'est ainsi qu'on obtient les lactates de fer, zinc, de cuivre, de magnésie, de potasse, de soude etc en traitant le lactate de chaux par les sulfates de zinc, de cuivre, de magnésie etc en dissolution très concentrée.

©BNUS

344

On peut aussi préparer les lactates en dissolvant le hydrate des oxydes métalliques dans l'acide lactique. Il faut dans le procédé que cette méthode n'est pas aussi haute que celle que la lait en Italie, car pour retirer l'acide lactique du lactate de chaux, les manipulations sont les mêmes que pour obtenir le lactate lui-même à l'aide du sulfate neutre. Les deux phrases.

Mannite. $C^{12}H^{14}O^{12}$. La mannite est un principe immédiat qui existe dans la manne, et est le plus important produit d'altération des sucres par organisme, de HIARED en général sous l'influence de la chaleur de bière bouillie. La mannite peut s'extraire de la manne, la manne qui est imprégnée de la mannite pure, on fait bouillir la manne avec l'alcool, on filtre bouillant et on obtient par refroidissement une cristallisation assez abondante qui ne présente pas toujours le même aspect, tantôt ce sont des aiguilles soyeuses, tantôt de petites prismes réguliers.

Propriétés. Elle a une saveur sucrée, elle est soluble dans l'eau et l'alcool. Chauffée jusqu'à 160° elle ne perd pas sensiblement son eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'éther et ses produits d'altération sont analogues aux produits d'altération des sucres. Elle agit sur la lumière polarisée. Elle détonne dans SO^3HO sans le dégager et forme alors une acide sulfomannitique, on obtient cet acide en étendant d'eau la solution sulfurique de la mannite, saturant par la PbO, CO^2 qui forme de SO^3PbO insoluble et une sulfomannitate soluble, le dernier est ensuite décomposé par un acide. L'acide sulfomannitique forme des sels bien définis. La polyatomicité de chimistes donnent pour formule à la mannite $C^6H^7O^6$, d'autres la doublent $C^{12}H^{14}O^{12}$. Comme les sucres la mannite forme avec les bases des mannitates, le mannitate de plomb a pour formule $C^6H^5PbO^2O^6$ ou encore $C^{12}H^{10}PbO^{12}$. Quelques chimistes considèrent la mannite comme un alcool quadratomique et lui donnent pour formule $C^{12}H^{10}O^4 \left.\begin{matrix} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^8$, pour eux le mannitate

de plomb ou $C^{12}H^{10}O^{4}$ / PbO } O^{8}. Il forme aussi une combinaison avec le chlorure de sodium en présence d'un acide polybasique, la mannite sous la double influence de la chaleur et d'une forte pression se dédouble. Il y a double décomposition, formation de combinaisons opérées analogues aux glycérides. Chauffée à la chaleur nitrique fumante il y a formation de nitromannite, liquide jaune à une température peu élevée et cristallise par refroidissement. Chauffée davantage mais progressivement elle se dissout et dégage des vapeurs nitreuses, mais si on la chauffe brusquement, ou si on la maintient à une chaleur trop peu soutenue, elle détone avec phénomènes. L'acide nitrique ordinaire la transforme en un mélange de $C^{6}H^{8}O^{8}$ et l'acide saccharique.

Soumise à l'ébullition avec de la potasse caustique, elle ne réduit pas comme le sucre, de plus elle ne réduit pas la liqueur de Barreswill, elle ne se transforme pas en alcool et en CO^{2} sous l'influence de la levure de bière. Bouillie avec de la chaux elle se comporte dans des conditions toutes particulières, elle ne se transforme pas en alcool, il y est activé en se servant comme ferment de la membrane cellulaire qui jouit de la propriété singulière de transformer la mannite en alcool. Enfin les acides forts ne la transforment pas la mannite en une matière sucrée.

<u>Dulcose.</u> L'origine de ce corps n'est pas bien déterminée, il a été rapporté à l'Ord agreste une espèce de raisins et d'abord on a retiré une matière sucrée qui cristallise en prismes plus ou moins déformés. La dulcose fond à 180°, au dessus de 180° elle s'altère comme la mannite. La formule est la même que celle de la mannite $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Traitée par l'acide sulfurique concentré il y a formation d'acide sulfoglycérique. L'acide nitrique ordinaire la transforme en un mélange d'acide oxalique et mucique enfin elle se comporte facilement avec les bases.

©PTIIR

©RTMP

348
34

Glycérine $C^6H^8O^6$

La glycérine en principe dans les huiles a été découverte par Scheele qui la préparait en saponifiant les huiles. La glycérine accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres. Longtemps cet corps resta pendant assez longtemps un simple objet de curiosité qui, à la vérité, a été étudié avec un soin particulier, mais qui n'a eu que dans un dernier temps des applications pratiques. Elle est employée en pharmacie et en parfumerie. On en consomme des quantités plus considérables dans l'industrie des tissus, à cause de l'usage qu'on en fait pour le tissage et le tissage de certains tissus.

Pharmacie WURTZ Ex-Pharmacien de Première Classe des Hôpitaux de Paris
Bordeaux Boissonneau Bordeaux Bordeaux Bordeaux AU COIN DE LA RUE DU BOCCOU PARIS

Préparation. Les eaux provenant de la saponification contiennent la glycérine (dans les huiles) contiennent de la glycérine presque pure; il suffit donc de les concentrer à une chaleur convenable. On ajoute un courant de CO^2 pour précipiter la chaux en excès, le filtre de litharge et de concentrer à une nouvelle concentration. Quand le produit arrive à l'état sirupeux, on le distille avec le vide barométrique.

Voici comment on prépare la glycérine que l'on consomme dans l'industrie, c'est cette même glycérine peut servir à préparer la glycérine pure. On dissout le produit dans de fois son poids d'alcool, on distille après de retirer $C^4H^6O^2$, puis le résidu est mis en ébullition avec PbO qui a pour but de retirer une acide gras provenant de la décomposition partielle de la glycérine, ce sel de plomb étant insoluble on filtre, et comme la glycérine dissout aussi les traces de litharge, on fait passer un courant de H^2S dans le liquide filtré, on filtre de nouveau et on évapore avec ménagement. Voici la théorie de la formation de la glycérine par le mode de saponification; dans les graisses des huiles, la glycérine (ou plutôt ses éléments) est à l'état de stéarine, de margarine, d'oléine. La stéarine et la margarine sont deux corps gras neutres par eux-mêmes. La stéarine est une acide

$$3C^{36}H^{35}O^{2}\left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\ \\ \end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}Ca^{3}\\ H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} = 3C^{36}H^{35}O^{2}\left.\begin{matrix}Ca^{3}\\ \\ \end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}H^{3}\\ C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6}.$$

Il y a formé donc de stéarate de chaux et de la glycérine, laquelle est donc un produit de double décomposition et rentre dans les principes généraux.

Voici un autre mode de préparation de la glycérine, peu important au point de vue pratique, mais très remarquable au point de vue théorique. Il consiste à traiter l'huile de ricin par l'alcool, à saturer par un courant de HCl dans cette solution alcoolique. Voici la théorie: HCl agit comme ferment, détermine la séparation intégrale du potassique immédiat à l'huile, d'où formation de glycérine et d'une ethérine qui surnage en couche huileuse et se convertit peu à peu, étant insoluble dans l'eau. Voici la formule générale:

$$\left.\begin{matrix}3R\\ C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}3C^{6}H^{5}\\ H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6} = \left.\begin{matrix}3C^{6}H^{5}\\ 3R\end{matrix}\right\}O^{6} + \left.\begin{matrix}H^{3}\\ C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6}.$$

Propriétés. La glycérine est incolore, sirupeuse, c'est un liquide visqueux qui ne se solidifie pas quelque longtemps chauffé, et est très sucré, ambré de saveur et très neutre. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, sa densité à 15° est 2,28. Elle dissout la plupart des sels minéraux solubles dans l'eau, elle dissout même certains oxydes métalliques et certaines origines colorants. Elle n'est pas volatile et est très stable même à une température très élevée, sur la flamme elle se transforme en acrolée fixe. La glycérine chauffée à 100° puis rapidement à plus haute température se forme $C^{6}O^{6}$ et donne $C^{6}H^{6}O^{6}$ et de la glycérine; chauffée par la chaleur rapidement au formant CO^{2} et une acrolée fixe. Le chlore détruit la glycérine avec production de HCl et plusieurs autres produits mal étudiés. Le brome en se dissolvant dans la glycérine forme HBr et des produits bromés peu connus. L'iode se dissout dans la glycérine sans s'altérer. Il en est peut-être même pour l'iodure de phosphore qui détruit la glycérine en formant de la propylène et de l'iodure de propylène.

Le glycérin ne réduit l'oxyde de Bismuth
qu'à l'état de concentration

à 100°.

× La nitroglycérine s'obtient en versant la glycérine goutte à goutte dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, refroidissant à glace. C'est un liquide huileux, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et l'éther. $C^6H^5NO^9$ 227.

L'acide arsénique enlève de l'eau à la glycérine et la transforme en acroléine.

$C^6H^8O^6 = H^4O^4 + C^6H^4O^2$ (acroléine) produit volatil.

L'acide nitrique forment la transforme en glycérine nitrée, que cède à une certaine température, il est volatil et produit à cette qui le possède une impression des plus intenses.

L'acide oxalique la transforme en acide acrylique.

Enfin, tous les acides jouissant de la propriété d'une matière volatile, chauffés avec de la glycérine à 100° ou au dessus forment avec les éléments de la glycérine un composé volatil, il y aura formation d'une graisse artificielle analogue en tout aux graisses naturelles. Voici la formule

par $\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}R^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}C^6H^6\\R^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$. Elle est la réaction grandes mêmes 3 molécules d'acide pour 1 de glycérine. La glycérine forme avec la chaux, la baryte, la strontiane, l'oxyde de plomb des composés cristallins analogues à l'oxalate. Chauffée avec de la potasse elle donne un mélange d'oxalate et de formiate de potasse, elle ne réduit pas le cuivre et le mercure, ne fermente pas en présence de la levure de bière, regardant en présence de la membrane testiculaire elle éprouve la fermentation alcoolique.

Acroléine. L'acroléine est un résultat de la décomposition de la glycérine sous l'influence de la chaleur, est un liquide huileux, très volatil, soluble dans l'eau, plus soluble encore dans l'alcool et l'éther, odeur si pénétrante qu'il faut s'éloigner de celle qui se fait sentir dans la distillation du vin, et qui irrite si vivement les yeux et les voies respiratoires.

On prépare l'acroléine en distillant à un acide arsénique ou du bisulfate de potasse la glycérine, comme l'acroléine diffère par 4 HO de la glycérine on comprend que des corps avides d'eau comme P^2O^5, $2SO^3HO$ absorbent cette eau et forment l'acroléine.

Seulement comme l'acroléine est très altérable en présence de l'air on fait passer en faisant la distillation et on recueille sous le gaz ou sous cet acide carbonique CO^2 pour empêcher

Saponification de l'acroléine. De plus comme la glycérine en se décomposant donne non seulement de l'acroléine mais aussi les acides acétique et acrylique, on retire ces acides par de la litharge. On obtient enfin l'acroléine anhydre par une rectification ménagée sur du CaCl et leur un courant de O^2.

Ce corps est un liquide mobile, très réfringent, incolore, qui se dissout dans 40 parties d'eau et est moins dense que l'eau; son odeur est très pénétrante. Elle est remarquable par les couleurs iridées, elle appartient à la classe des aldéhydes et est un hydrure du radical C^6H^3; sa formule rationnelle est $\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$; en changeant à l'air elle ~~donne~~ donne de l'acide acrylique $\left.\begin{matrix}C^6H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$. L'acroléine réduit le nitrate d'argent sous forme de poudre noire, en se brûlant, formant en acide acrylique; quant à l'acide lui-même il est sans intérêt.

Composition et formules de la glycérine.

La plupart des chimistes considèrent la glycérine comme une molécule triatomique, ce qui semble assez prouvé par les travaux de Berthelot qui a pu substituer 1, 2 ou 3 molécules d'iodure à 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène basique de la glycérine, et surtout par la découverte de Wurtz qui a obtenu artificiellement la glycérine ainsi prouvant d'une molécule triatomique, le nitrobromure tribromé qui se traite par l'hydrate d'argent $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\Br^3\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}Ag^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6=\left.\begin{matrix}Ag^3\\Br^3\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$. Mais si certaines circonstances la glycérine peut se comporter comme une molécule triatomique, ~~mais~~ et les circonstances changeant, sa manière de se comporter change aussi. En effet mettez la glycérine en présence d'acides diatomiques, elle se comportera comme une molécule monoatomique. Ex. 1 la glycérine forme avec SO^3,HO un acide sulfoglycérique, ainsi monoatomique, qui a pour formule $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H\\C^6H^2O^4\end{matrix}\right\}O^4$; la glycérine joue donc ici le rôle de molécule monoatomique. Et pour les bases cette réaction il faudra donner à la glycérine pour formule $\left.\begin{matrix}C^6H^2O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$ ou

Cet acide ne se dégage pas à l'état de vapeur dans la préparation
Acide nitrique à 36°, saturant la soude, et décomposant
le nitrate par un acide fort. La pte monte à la surface
de la liqueur, on la lave

©BTUP

356

ou $\left.\begin{matrix}C^6H^7O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}S^2O^6\\H.H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^6\\H.C^6H^7O^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$, réaction qui exprime le phénomène aussi simplement que possible.

2) la glycérine forme avec $P^2O^5, 3HO$ acide triatomique, un acide composé phosphoglycérique acide triatomique dans lequel le radical glycérique est encore une matière monoatomique au nous avons. $\left.\begin{matrix}C^6H^7O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}P^2O^2\\H.H.H\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}P^2O^2\\H.H.C^6H^7O^4\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ dissous

3. M. Berthelot avant qu'il ait publié le triatomicité de la glycérine avait découvert la chlorhydrine qu'il obtient en faisant passer le vapeur de HCl sur de la glycérine chauffée à 100°. Quand les vapeurs acides cessent d'être absorbées, il chauffe pendant 24 h à 100°, puis il ajoute par la KO, CO^2 le HCl non combiné et il agite énergiquement le mélange avec de l'éther qui précipite le HCl et le KO, CO^2 en excès et retient en dissolution la chlorhydrine liquide incolore, neutre aux papiers réactifs, qui bout à 225° et ne précipite pas le nitrate d'argent; il brûle avec une flamme verte et vert.

M. Berthelot qui n'avait pas encore découvert la triatomicité de la glycérine avait trouvé une formule de la chlorhydrine $C^6H^6O^4, HCl$ et la considérait comme un chlorhydrate d'un radical propylénique. Pour expliquer sa formation, dans ce cas la glycérine comme monoatomique et nous aurons simplement un double échange. $\left.\begin{matrix}C^6H^7O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^6H^7O^4\\Cl\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$;

la chlorhydrine à ce point de vue est donc un chlorure d'un radical glycérique composé et comme monoatomique. Chauffée en présence d'acides monoatomiques, elle donne mono- di ou triacétine suivant qu'on emploie 1 2 ou 3 molécules d'acide; c'est ainsi que M. Berthelot a pu obtenir

la monacétine $\left.\begin{matrix}C^6H^7O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^6H^7O^4\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$,

la diacétine $\left.\begin{matrix}C^6H^6O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2C^4H^3O^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}2C^4H^3O^2\\C^6H^6O^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$,

et la triacétine $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\3H\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\C^6H^5\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$.

Toutes ces combinaisons se font sous la seule influence d'une chaleur considérable et d'une forte pression.

D'ailleurs la Myristine n'est pas seulement un produit artificiel, c'est un véritable composé qui existe dans l'huile de foie de morue et la graisse des gorgonocéphales et cette huile ne s'obtient de l'état de pureté ou à froid ou à chaud.

Principes immédiats gras. (les plus importants).

Butyrine La butyrine fait partie constituante du beurre dans lequel elle est réunie avec la moyssine, la butyrine, la butyrolaine, la caproïne, la capryline et la caprine. Le caprylate pour la partie du beurre a été obtenu artificiellement par Pelouze et Berthelot qui ont aussi obtenu la monobutyrine, de formule $3C^{8}H^{8}O^{2} \left\}\begin{matrix} C^{8}H^{5} \\ \\ \end{matrix}\right\} O^{6}$.

Laurine $3(C^{24}H^{23}O^{2}) \left\}\begin{matrix} \\ C^{6}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{6}$. La laurine existe dans l'huile de laurier que l'on retire par expression des baies de laurier. On obtient la laurine en traitant l'huile de laurier par l'éther qui dissout la laurine et une matière résineuse, le produit coagulé est ensuite chauffé à 40° au bain de manière à faire fondre la laurine inerte, on décante le liquide et on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool, on obtient des paillettes, cristallisées, nacrées, blanches. La laurine fond à 45°; par refroidissement elle se prend en une masse confusément cristallisée. Traitée par les alcalis elle se dédouble en glycérine et un laurate alcalin, elle forme un savon ordinaire.

Palmitine $3C^{32}H^{31}O^{2} \left\}\begin{matrix} \\ C^{6}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{6}$. La palmitine se trouve dans l'huile de palme qui renferme en outre 1° l'oléine, une matière colorante jaune et un principe aromatique non encore défini qui communique à l'huile de palme une odeur de violette. On retire la palmitine de l'huile de palme en soumettant cette huile à l'expression, la 1ère à froid et la seconde à 25 ou 30°; l'oléine se sépare par cette expression en entraînant une certaine quantité de palmitine. Le résidu de la première de palmitine brute est ensuite traité par la soude pour en séparer l'oléine qui reste avec les impuretés,

©BIUP

©BIUP

360

ou environ les points de fusion de ces corps sont variables. Il fond à 46°, 62° ou 63° suivant les conditions de l'expérience. Son point de solidification est à 45°,5.

Margarine $\left.\begin{matrix}3C^{34}H^{33}O^{2}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6}$. La margarine existe dans l'huile d'olives, la graisse humaine et beaucoup d'autres graisses. Elle est presque toujours mêlée de stéarine et d'oléine. On peut la retirer de l'huile d'olives en faisant figer et en pressant. La margarine reste sur le filtre par refroidissement, en séparant la presque totalité de l'oléine. Le résidu peut subir plusieurs opérations dans l'alcool froid sa couleur jaune due à la présence de l'oléine est de plus en plus affaibli peu à peu, on fait cristalliser jusqu'à ce que les cristaux aient un point de fusion constant. On obtient plus facilement à l'état de la graisse humaine qui contient beaucoup de margarine et peu d'oléine, on traite cette graisse par de l'alcool bouillant qui dissout la margarine, le produit est ensuite purifié par cristallisation dans l'alcool. Pour cela les paillettes paillettes très blanches, ont un point de fusion vers 47°. L'acide sulfurique transforme la margarine en un mélange d'acides gras (acides sulfoglycérique et sulfomargarique). acides peu connus et mal étudiés, l'acide nitrique la dédouble en glycérine et en acides monoatomiques volatils et les acides diatomiques fixes (acides lanomique, pelargique, lauroglycique, subérique, azélaïque). L'acide azotique et chlorique, les bases la dédoublent en margarates ou margarates de potasse, de soude ou de chaux etc.

Lorsque on chauffe le margarate de margaramide. $\left.\begin{matrix}3C^{34}H^{33}O^{2}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6}+\left.\begin{matrix}H^{3}\\H^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\}N^{3}=\left.\begin{matrix}H^{3}\\H^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\}N^{3}\left.\begin{matrix}3C^{34}H^{33}O^{2}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6}$ + $\left.\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6}$. Le chlore les dédouble en formant les produits chlorés.

Stéarine $\left.\begin{matrix}3C^{36}H^{35}O^{2}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{6}$. Elle existe en grande quantité dans les graisses animales, solides et quelques huiles végétales. On la retire du suif en faisant chauffer avec 8 à 10 fois son volume d'eau à un de chaux vive; l'eau dissout la margarine et l'oléine et la chaux précipite les acides gras sous forme de savons

impuretés de stéarine, on sépare les cristaux du liquide qui les imprègne par une simple expression, on peut ensuite purifier des cristallisations successives dans l'éther bouillant. La stéarine est blanche, elle brûle avec une flamme très éclairante, elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther froid, plus soluble dans ces liquides bouillants. Son point de fusion est bien déterminé, la stéarine ordinaire fond à 63°, chauffée ensuite à 65°, elle se solidifie par refroidissement à 61°, chauffée de nouveau elle ne fond plus qu'à 66°.5. Si on chauffe longtemps à 66° la stéarine ordinaire, on obtient une stéarine qui fond à 57°. Si on chauffe cette dernière à 53° on obtient de nouveau une stéarine ordinaire fondant à 63°. Les densités de la stéarine sont aussi très différentes: $\alpha = 0.986$, $\beta = 1.010$, $\gamma = 1.017$. Les actions chimiques sont en tout semblables aux réactions chimiques de la margarine.

Oléine. L'oléine se trouve dans la graisse humaine dans l'huile d'olive, sa formule est $3C^{36}H^{33}O^{2}$ / $C^{6}H^{5}O^{6}$. On la retire ordinairement de l'huile d'olive, on la prépare en moins temps que la margarine, le liquide filtré est exprimé et cette oléine impure est ensuite dédoublée par la margarine. On la traite ensuite par l'alcool bouillant qui par refroidissement laisse déposer la margarine. Il est ensuite, la solution alcoolique abandonne l'oléine. Il est facile de la séparer des dernières traces de margarine en mêlant l'oléine avec un peu de 24 à 48 fois son poids de soude à la température ordinaire, la margarine seule se saponifie, on traite ensuite le produit par l'eau qui dissout le margarate de soude et la glycérine et laisse l'oléine pure. L'oléine est un liquide jaunâtre qui ne se solidifie pas à 0° et qui est très soluble sous le gradage mais elle se saponifie facilement au contact de l'air. Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble en toutes proportions dans l'éther. Sous la distillation elle donne comme tous les autres corps gras de l'acroléine, des acides monoatomiques. Les vapeurs nitreuses transforment l'oléine en élaïdine, corps gras qui fond à 32°, leur action est complète. L'oléine est saponifiée par action des alcalis à température ordinaire et à l'ébullition. Les actions de la chaleur et de l'élaïdine produisent de l'acroléine et de l'élaïde de bacique.

©BIUP

©BNUP

Généralités sur les corps gras.

On regardait autrefois corps gras les corps ou substances qui ont la propriété de faire tache persistante sur le papier. Suivant cette définition on distingue les huiles volatiles ou essentielles dont la tache n'est pas persistante; mais en même temps on considérait comme corps gras les corps qui ne l'étaient comme la cire, le blanc de baleine. Ainsi d'ailleurs cette définition plus rigoureuse.

On considère comme corps gras des substances qui tout en possédant la propriété de faire tache, sont surtout caractérisées par la glycérine parmi leurs éléments.

Propriétés. Dans le règne animal les corps gras se trouvent tout entiers dans le tissu adipeux, dans les sécrétions pour le règne végétal. Ils ont une consistance variable, les uns sont durs et solides à la température ordinaire, ce sont les Suifs. D'autres quoique solides ont une point de fusion peu élevé: ce sont les Beurres (beurre, coco, muscades). D'autres ont à la température ordinaire une consistance demi molle, ce sont les Axonges. D'autres enfin sont liquides et constituent les huiles. Ces huiles se subdivisent en 2 groupes. 1. les huiles grasses proprement dites qui rancissent au contact de l'air. 2. les huiles grasses qui ne rancissent au contact de l'air.

Extraction. L'extraction de ces corps peut se généraliser, les procédés d'extraction sont presque toujours mécaniques pour le suif par exemple on a recours à la chaleur qui brise les cellules renfermant les corps gras et permet à ceux ci de s'écouler. On connaît aussi un procédé chimique dû à Dauvergne qui consiste à traiter la graine du suif par de l'eau 50,40, cet acide en détruisant les cellules met le corps gras en liberté. L'extraction des huiles consiste à broyer les graines sous une meule et à les soumettre à l'action d'une presse. Les tourteaux sont chauffés au bain marie et soumis à 2 fois à chaud; dans le premier cas on obtient moins pur, elle est plus odorante et rancit plus rapidement. Pour les huiles il y a aussi un procédé chimique qui consiste à traiter les graines contusées par de l'eau de chaux qui dissout jusqu'aux dernières traces

Huiles, on estime alors l'huile comme étant de la 1ère ébullition de cette solution.

Composition. La composition des corps gras est la plus variable, voici les symboles des principes gras les mieux connus et la composition des corps gras. 1. A. Stéarine. B. Margarine. C. Oléine. D. Hircine. E. Butyrine. F. Oléine des huiles siccatives. L. Coccynile. M. Laurine. N. Palmitine. O. Myristine. P. Principes immédiats de l'huile de ricin. Q. Principes immédiats de l'huile de croton. R. Claudine. S. Palmine. X. Matière grasse non étudiée. Y. Huile volatile non étudiée.

Nota. La Palmine est à l'huile de ricin ce que la claudine est à l'oléine ordinaire.

2. Suif de Bœuf. A+B+C.	Beurre de Coco L+X. / Huile de stéarine B+C.
" " Bouc. A+B+C+D	" de Muscade O+X+Y.
" " Mouton. A+B+C+D.	Huile de Palme N+C.
Graisse humaine B+C.	" de Lin B+G
" de porc. A+B+C.	" d'Œillette B+G.
" d'oie A+B+C.	" de Ricin P.
Moëlle de Bœuf A+B.	" de Croton Q.
Huile de p. de Bœuf A+B+C.	" d'Amandes B+C.
Beurre de Cacao. A+C.	" d'Olives. B+C.

Couleur. Les corps gras solides varient moins de couleur (suif, axonge, beurre) quelquefois la coloration est due à des matières colorantes qui se dissolvent dans les corps gras au moment de la préparation (Ex. Baume de moutarde, huile de palme). Les huiles liquides sont toujours plus ou moins colorées suivant le mode d'extraction ou le degré de vieillesse.

Saveur. Quelques-uns comme les corps dont nous savons, d'autres comme l'huile d'olives ont une saveur propre très agréable quand elle est pure et fraîche. Dans tous les cas pas de saveur

©BIUP

©BTUP

si leur la consistance nommée et devient les plus détrempables, surpuissions gras a abrité l'aggrégation à rangé.

Solubilité. Les corps insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, comme l'huile d'olive (cependant l'huile de ricin est très-soluble dans l'alcool) solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, l'essence de térébenthine.

Pénétration. Il est la propriété de pénétrer les corps, propriété qui leur fait faire taches, certains corps se laissent pénétrer plus facilement par les corps gras que d'autres. Il est aussi de l'huile, de la cire de pigeon, on a mis à profit cette faculté avec laquelle l'huile est pénétrée par les corps gras, c'est en effet l'huile qui sert à enlever sur les tissus les taches d'huile ou de graisses. Le nettoyage des taches sur les tissus ou dégraissage des tissus se fait encore au moyen des mélanges tels que l'éther, le mélange d'éther et d'alcool, le sulfure de carbone, et surtout la benzine et l'essence de térébenthine.

Densité. La densité des corps gras est toujours moindre que celle de l'eau, mais les corps de différentes catégories varient suivant la composition, mais aussi suivant la température et aussi suivant le mode de extraction.

Action de la chaleur. Les corps gras sont fixes et résistent à une température de 250°. Au-dessus de 250° la décomposition commence, toutes les huiles dégagent de l'acroléine, les huiles non fournissent des stéarolées et glycérine, celles qui ne fournissent de l'oléine donnent de l'acide oléique. Chauffés au rouge les corps gras se décomposent complètement et fournissent différents hydrocarbures, gaz à l'huile, beaucoup plus éclairants que les gaz à la houille.

Conductibilité. Les corps gras sont mauvais conducteurs de l'électricité, aussi l'huile d'olive conduit 6 fois moins bien l'électricité que les autres huiles, cette mauvaise conductibilité de l'huile d'olive a conduit à son emploi pour recouvrir de parchemin l'huile d'olive, il est évident que mieux elle conduira l'électricité moins elle aura pour effet de

principe une pulpe ou un appareil élastique destiné à recevoir les liquides qui sont dans leur tube d'adhérence.

Actions chimiques.

L'oxygène de l'air ranime les huiles rancies, et rancit les huiles rancissantes, lorsque par prolongement le corps dégénère et qu'il enflammant les matières albumineuses, il détruit aussi rapidement. Donc ce sera la matière azotée agit comme fermente et facilite l'absorption de l'oxygène. Cette propriété de rancir a été mise à profit pour l'industrie et dans l'odeur, l'olive a été aussi pour augmenter uniforme une quantité notable de matière fermentescible. Elle est peu soluble dans l'alcool et porte le nom d'huile d'olive rancie. Cette huile appliquée sur les tissus leur donne la propriété de fixer spontanément certaines couleurs telles que le bleu d'outremer, la fuchsine et autres comme l'acide de mordante, cette huile agit ici comme un véritable mordant.

Les huiles siccatives en se rancissant absorbent de l'oxygène, se sèchent et consolident pour de sauvage qu'elle de plus tenir que l'absorption qui est presque nulle dans les premiers temps, augmente peu à peu et peut atteindre 80 à 100 volumes d'oxygène pour 1 vol d'huile. Ces huiles étant sous la cloche dans laquelle il faut l'expérience, les tubes de Cl à 0° et à constater l'absence complète de vapeur d'eau.

De Cl, le Br, l'I en brûlant aux corps gras une certaine somme d'hydrogène pour y substituer en quantité équivalente et forment des composés chlorés, bromés, iodés, encore peu connus. Il est clair que l'O. forme à l'étine une huile iodée du métal en vapeur donne une huile détonante, donc dans ce cas il faut employer un courant de vapeur d'eau à 100°. Il y a cette réaction intéressante, formation d'IH et d'un composé iodé. L'acide sulfurique saponifie les graisses en formant, outre l'acide sulfo-glycérique, des acides sulfo-gras qui sont décomposés par l'eau avec séparation de SO^3H^2O et les acides gras.

©BIUP

371

©BIUP

572

Reactif Prussiate { Hg. 6 f.
Oxide 7,5 f.

5 f. reactif pour 60 f. Hg à examiner

L'acide nitrique chauffé avec les corps gras, les détruit complètement et les ramène en molécules plus simples, en acides monoatomiques rentrant dans une partie en acides diatomiques et l'acide des corps nitreux. Ils sont l'oléine ordinaire et la bromfumant en stéarine, l'huile de vision et la bromfumant en palmitine. Par saponification avec l'oléine elles se dédoublent par conséquent toutes les graisses, toutes les huiles qui contiennent de l'oléine ordinaire, parmi les huiles végétales elles ne se dédoublent que l'huile de ricin. Les bases saponifient les corps gras pour former des savons alcalins, métalliques ou des composés intermédiaires entre la nature de la base.

Huile d'olives.

L'huile d'olives provient des olives par expression, cette expression se fait à froid et donne de l'huile vierge, huile aromatique, alimentaire, les résidus sont ensuite chauffés au bain-marie et exprimés à chaud, on obtient ainsi l'huile commerciale. Les eaux résultant de la 2e expression sont conservées dans une citerne où les particules graisseuses qu'elles ont pu retenir se séparent peu à peu et forment ce qu'on appelle l'huile d'enfer, qu'on emploie à la fabrication des savons et au graissage des draps.

La densité est 0,922 à 12°, à +25° elle est 0,9109. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Pour abaisser son point de congélation cette huile est rétrograde, falsifiée par des huiles plus communes telles que l'huile de sésame et d'œillette. Pour combattre ces fraudes on emploie la coloration, la saponification, le thermomètre de Baudrimont, le procédé de Poutet et de Boudet, le premier est le nitrate de mercure à froid, contenant par suite

du NO² en dissolution, se solidifie avec rapidement l'huile d'olive pure ; une faible quantité d'huile étrangère retarde déjà d'une manière notable la solidification, l'huile de moutarde peut donc servir entre les mains d'un homme expérimenté à reconnaître si une huile d'olive est pure ou non, ainsi que au réactif de Brandes d'où de l'acide hypoazotique, on reconnaît l'huile d'olive est donc le même. M. Hagdemeid juge de la pureté d'une huile d'olive par l'intensité et la rétraction que produit l'acide sulfurique. Le mode est une grande expérience, de plus l'expérimentateur doit chauffer à ébullition le liquide qui prend comme huile d'olive la nature des huiles étrangères qu'elle renferme.

Huile de Lin

L'huile de lin est liquide des huiles siccatives, elle s'obtient par expression des semences de lin. Densité à 12° est 0,9395, à 25° = 0,93. Elle ne se solidifie pas à une basse température et ce jusqu'au froid de −20° pour se figer, elle est soluble dans 5 p. d'alcool bouillant, 10 p. d'alcool à froid ; soluble dans l'éther. Elle est composée de margarine et d'une oléine propre aux huiles siccatives, et appelée linoléine ; cette linoléine par saponification donne de l'acide linolique. Exposée à l'air cette huile se solidifie ; on en fait pour préparer les vernis gras. La propriété de se solidifier ou d'absorber l'oxygène augmente encore après l'avoir chauffée avec PbO ou ZnO ou l'acide nitrique. Cet acide produit le même effet. Liebig convertit de la décoction avec un peu de $C^4H^3O^3$, 3PbO qui augmente considérablement ses propriétés siccatives. Chauffée longtemps avec de l'acide nitrique, cette huile s'épaissit et forme une résine molle élastique et devient à froid se comportant comme le caoutchouc. Les huiles, le caoutchouc sont actuellement les produits à la mode de vernis imperméables.

Huile de Ricin

Cette huile s'obtient par expression des semences de ricin, elle est composée de margarine

©BIUP

Glycols $C^{2n}H^{2n+2}O^4$

Ces corps sans application ont une grande valeur théorique leur découverte est due à M. Wurtz qui, après M. Berthelot fit les recherches capitales et de leurs dérivés. Il pensa qu'entre les alcools monos et biatomiques il y avait des corps analogues et diatomiques. En analysant la liqueur des Hollandais il en retira un corps diatomique, un glycol.

On nomme en général glycol l'hydrate du radical bien atomique dérivant de l'hydrocarbure C^4H^4 ou éthylène.

Le premier radical des glycols est l'éthylène C^4H^4

2 ——— propylène C^6H^6

3 ——— butylène C^8H^8

4 ——— amylène $C^{10}H^{10}$

5 ——— caproylène $C^{12}H^{12}$

Ces radicaux donnent les glycols par addition de H^2O^2. Ainsi le glycol vinique a pour formule $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ point d'ébull. à 197°

Les autres glycols sont : Propylglycol ——— $\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ ——— 188°

——— Butylglycol ——— $\left.\begin{matrix}C^8H^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ ——— 183°

——— Amylglycol ——— $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ ——— 177°

On voit que le point d'ébullition diminue à mesure que la molécule devient plus complexe.

Les glycols diatomiques se comportent comme les alcools monos avec leurs acides correspondants. Par exemple le glycol vinique fait $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ p. 14.

pour l'acétate diatomique il faut $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}O^4\\O^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\O^2\end{matrix}\right.$

On voit que la série analogue est parallèle à la série des glycols

<u>Acide glycolique</u> D'après les expériences de M. Wurtz que le glycol fournit avec l'acide chlorique de l'acide glycolique moins oxygéné. On l'obtient en versant du glycol avec de l'acide nitrique et en traitant le glycol par de l'acide nitrique, mais dans ce dernier cas on obtient aussi de l'acide oxalique.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \text{ acide glycolique} + H^2O^2$$

Depuis M. Wurtz a trouvé avec de diatomique plus un atome monoatomique ; le glycol faut concevoir les H^2 séparés et un seul H est remplacé par une base. Nous aurons donc cet acide $\left.\begin{matrix}C^4H^2.HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$

ou en doublant $C^4H^6O^4 \left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4$.

L'acide propylglycolique qu'il M. Wurtz comme acide glycolique.

Les glycols étant diatomiques donnent à éthers correspondants

à l'acide gallique qui pouvait fournir l'éther mono et

trigallique.

Glycols mono-biacétiques. Avec l'acide acétique le glycol donne

2 composés, le glycol monoacétique et le glycol diacétique

$C^4H^6 \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4$ glycol + $C^4H^3O^2 \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2 = C^4H^6 \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^4$ glycol monoacét + $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ ou en

prolongeant l'action de l'acide acétique on a le glycol diacétique $C^4H^6 \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^4$

Acide sulfoglycolique $C^4H^6 \left.\begin{matrix}S^2O^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$. Les glycols étant diatomiques donnent

des composés analogues aux acides copulés.

Parmi les dérivés du glycol nous remarquerons le chlorure, le

bromure, l'iodure d'éthylène dont la formule est $C^4H^4 \left.\begin{matrix}\\ C^2\end{matrix}\right\}$ ou Br^2 ou I^2

Les alcools et les éthers dérivent aussi du glycol.

L'éther éthylique $C^4H^6O^2$ différe du glycol par H^2O^2. Par exemple

les transformations glycoliques doublées la formule de l'oxyde d'éthylène,

et M. Wurtz par action de l'eau et l'oxyde d'éthylène pour former

le glycol. $C^4H^4 \left.\begin{matrix}\\ O^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left(C^4H^6 \left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4\right)$

Prép. du glycol. M. Wurtz a préparé le glycol en mettant en

contact l'iodure d'éthylène et l'acétate d'argent

$C^4H^4 \left.\begin{matrix}I^2\\ Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2C^4H^3O^2 \left.\begin{matrix}\\ Ag\end{matrix}\right\}O^4 = 2C^4H^3O^2 \left.\begin{matrix}C^4H^6\\ Ag\end{matrix}\right\}O^4$ glycol diacétique + AgI^2

et traité par la potasse $2C^4H^3O^2 \left.\begin{matrix}C^4H^6\\ Ag\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}K^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^4H^6 \left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left(C^4H^3K \left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4\right)$

Le glycol s'obtient par distillation entre 190° et 200°.

Pur c'est un liquide incolore, sirupé, mis dans l'eau et l'alcool,

D = 1.125 Dl. capeur = 2.164.

L'oxyde d'éthylène ou éther du glycol est obtenu par action de KO.HO

sur le glycol chlorhydrique $C^4H^4 \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O^2 = KCl + \left.\begin{matrix}H^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + C^4H^4O^2$.

semblable par ses propriétés aux bases métalliques et forme avec

les acides avec les sels.

Liqueur des Hollandais page 433.

©BNUS

et doit être particulière la ricinoléine ; par saponification elle forme une huile de la glycérine, du margarate et de ricinolate de potasse (acide ricinolique = $C^{36}H^{34}O^{6}$). L'huile de ricin est épaisse, incolore, inodore, d'une saveur fade et désagréable ; due à un principe particulier qu'elle sert, comme résidu solution et auquel elle doit ses propriétés purgatives. Sa densité à 12° est 0,9699 et à 25° 0,9575. Elle est soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther. Elle agit sur la lumière polarisée ; elle est vénéneuse ; chauffée au dessus de 250° elle se détruit et donne de l'acroléine, de l'acide œnanthique et de l'œnolème. Chauffée avec 100 ; 100 elle s'unit et donne des acides mono et diatomiques parmi lesquels on remarque surtout l'acide œnanthique et l'acide sébacique. La potasse saponifie l'huile de ricin, mais le corps formé est le ricinolate de potasse, et la glycérine ~~et H²O~~ se dédouble, le ricinolate de potasse qui est représenté comme dérivé de l'hydrogène et de l'alcool caprylique

$$\underset{\text{ac. ricinolique}}{C^{36}H^{34}O^{6}} + \left.\begin{matrix}H^{2}\\K^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} = \underset{\text{ricinolate potassique}}{C^{36}H^{34}O^{6}\left.\begin{matrix}K^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}} + \underset{\text{alcool}}{C^{6}H^{8}O^{2}} + H^{2}.$$

Enfin la cryptine nitreuse est différente de l'huile de ricin ou du moins très analogue à l'huile de ricin qui a été nommée palmine.

Glycols

Généralités sur les alcools monatomiques.

Il est impossible de définir les alcools par quelques mots ; définir les alcools, c'est exposer leurs principales propriétés. On appelle donc alcool tous corps qui dans certaines conditions constantes, fournit ou bien un éthylate ou bien un acide de la série correspondante ou un hydrocarbure ou un acide vinique ou un éther simple.

Avant d'étudier plus profondément ces différentes conditions nous allons décrire quelques alcools sur leur constitution. Prenons les alcools monatomiques, les formules

qui les représentent avec une série parfaite, on peut les représenter par une formule générale qui sera $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, il est évident qu'ici comme dans toute autre série, le rapport H^2O^2 forme toute la différence de 2 termes consécutifs. Ici aussi la variation qui se voit dans les formules existe aussi presque sans exception dans leurs propriétés physiques. Ainsi l'éthérine mobilité que prend l'esprit de bois, de vin, déjà dans les alcools éthylique et propylique l'alcool butylique est déjà peu fluide, l'alcool amylique est presque huileux, l'alcool hydrique les alcools caprylique et capryliques sont déjà très huileux ($C^{12}H^{14}O^2$ et $C^{16}H^{18}O^2$) enfin les 3 termes terminés en mus dont les molécules sont en environ condensées sont solides.

Ethal $C^{32}H^{34}O^2$, alcool cérylique $C^{54}H^{56}O^2$ et melissique $C^{60}H^{62}O^2$. Il en est de même pour les points d'ébullition, ainsi l'esprit de bois bout à 65°, l'alcool éthylique à 79, l'alcool propylique à 96°, l'alcool butylique à 112°, l'alcool amylique à 132, l'alcool capryliques à 180°. Tous ces alcools chauffés en présence d'un ~~oxydant~~ ou un acide avec le oxide de platine ~~tel que~~ MnO^2 et SO^3H fournissent un aldéhyde qui dans ce cas, se sera pour chaque alcool son aldéhyde propre. L'aldéhyde ordinaire pour l'alcool éthylique $C^4H^6O^2+O^2=C^4H^4O^2+2HO$.

L'aldéhyde valérique pour l'alcool valérique $C^{10}H^{12}O^2+O^2=HO^2+C^{10}H^{10}O^2$.

Voilà la réaction générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2+O^2=HO^2+C^{2n}H^{2n}O^2$.

2). Une oxydation plus complète transforme l'aldéhyde en un acide monoatomique correspondant. C'est ainsi que de l'alcool ordinaire mais en présence de noir de platine nous avons observé l'air absorbé l'oxygène avec l'influence de la chaleur et il se forme un acide acétique suivant la réaction $C^4H^6O^2+O^2=HO^2+C^4H^4O^4$ ou bien $C^4\left.\begin{matrix}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}\right\}=C^4\left.\begin{matrix}H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Cet oxygène dans les conditions dans lesquelles il se trouve ne peut pas enlever l'hydrogène lourd, il faut une fois l'oxydation à l'hydrogène du radical éthyle pour former l'acétyle.

Les [illegible] mots [illegible] nous [illegible] comment les formes d'alcool sont en progression, de [illegible] par [illegible] molécule d'eau pendant [illegible] [illegible] l'hydrogène [illegible] qui sont les radicaux des glycols

~~comme radicaux~~

$$\left.\begin{array}{l} C^4H^5\}O^2 + \\ C^4H^3\}O^2 \\ H \\ + \\ O^2 \end{array}\right\} = \cancel{\begin{array}{l} H^2 \\ O^2 \\ C^4H^3\}O^2 \\ H \end{array}} \times \left.\begin{array}{l} C^4H^5\}O^2 \\ + \\ O^2 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} C^4H^3\}O^2 \\ H \\ + \\ H \\ H\}O^2 \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} C^4H^5\}O^2 \\ H \\ + \\ O^4 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} C^4H^3\}O^2 \\ H \\ + \\ H \\ H\}O^2 \end{array}$$

©BTUP

350

©BIUP

Voici donc alors la formule générale. $\left.\begin{matrix}C^{2n}H^{2n+2}\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^{2n}H^{2n-2}O^2\\H\end{matrix}\right\}O$

ou encore $C^{2n}H^{2n} + 3O^2 + O^4 = H^2O^2 + C^{2n}H^{2n}O^4$.

3. Tout alcool chauffé avec une substance fort avide d'eau fournit un hydrocarbure correspondant; on emploie l'acide S^2O^3,HO ou quand cela, il détermine des fluorures.

Dans ce cas il y a pas double décomposition il y a simple soustraction d'hydrogène et de l'alcool devient pour l'alcool éthylique $C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2$ et l'on peut par cette autre moyen les 2 éthylènes ne produiront que lorsque 2 d'hydrogène se transforment de l'eau et un hydrocarbure de la formule $C^{2n}H^{2n}$. Parmi ces hydrocarbures l'amylène dont quelque temps a fait beaucoup de bruit en médecine, c'est un corps liquide très volatil, inflammable et qui a été proposé dans les cas d'éthérisation et employé comme agent anesthésique. Remarque. Cette dernière réaction des alcools n'a pas pu être encore obtenue pour l'alcool méthylique; quelques agents qui ont employés on n'a pas encore obtenu le méthylène. Mr Jacquemin attribue cela à ce que l'esprit de bois occupe la tête de cette série et, si il les premiers termes d'une série ne présentent jamais exactement les caractères de la série à laquelle ils appartiennent. Remarquable formique.

4. Tout alcool traité par un acide ou un hydratique forme des acides composés qu'on a appelé acides vinigènes et qui renferment les éléments de l'alcool. Ainsi si nous traitons l'alcool par un acide sulfurique, phosphorique, nous aurons des acides sulfo-phosphovinique.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 \quad \Big\| \quad \left.\begin{matrix}P^2O^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}P^2O^5\\H^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^6 + H^2O^2.$$

De même pour l'alcool amylique, formation d'acides sulfo ou phosphoramylique.

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Éther

Diverses théories

Cette transformation des acides vinique et éthérique a lieu seulement quand on emploie l'alcool et l'acide concentrés à peu près équivalents et qu'on ne dépasse la température ordinaire de 100°.

Enfin 5° tout alcool chauffé à 140° en présence de SO^3 monohydraté se dédouble en eau et en éther simple. Cette formation de l'éther a donné lieu à d'innombrables théories dont nous allons citer les plus importantes. Déjà il y a 2 siècles on connaissait l'éther et les éthers composés et on supposait comme hypothèse de théorie, comme engagé l'explication de la formation de l'éther. Fourcroy et Vauquelin entre les premiers cherchèrent à démontrer cette théorie en faisant voir que l'éther et la dernière eau distillant ensemble mêlés ne montraient que l'alcool se dédoublait simplement en éther et en eau $C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO$.

Plusieurs chimistes de cette époque et parmi eux Dumas et Boullay crurent à leur théorie erronée et prétendirent qu'il était trop de action et pour prouver ce qu'ils avaient avancé, Dumas donnait l'éther comme produit secondaire parmi les produits de la distillation de l'éther et qu'en tant qu'acide il considérait comme produit d'oxydation ce qui est une erreur. 3° Gay-Lussac plus tard a donné une théorie qui a fait loi pendant près de 30 ans. Les poids et les gaz étant les éléments 2 volumes d'éthylène et 2 volumes de vapeur d'éther étaient 2 vol. d'éthylène et 1 volume d'eau. L'éther lui-même est de l'alcool moins de l'eau, l'alcool lui-même a pour un éthérification et cette eau lui est enlevée par SO^3, corps dehydratant. Gay-Lussac considérait donc l'éthérification comme une simple déshydratation.

Mais cette théorie pèchait par sa base. Gay-Lussac ne savait pas compte d'un fait que Vauquelin et Fourcroy avaient déjà observé et qu'ils avaient très bien compris, c'est de la dédoublement simultané de l'eau et de l'éther ? en effet en admettant Gay-Lussac SO^3 agissait comme corps avide d'eau, il absorbait cette eau

©BIUP

3P31

Ou chlorure de zinc

©BNUS

384

$C^4H^5O.HO+S^2O$

et ne la laisserait pas passer à la distillation avec l'éther.

4) Berzélius imagina la théorie catalytique et admit les actions catalytiques, cette théorie a travaillé mais ne pas aux. Berzélius ne pouvant expliquer matériellement l'éthérification de l'alcool imagina aussi mot et aussi mot ne peut pas expliquer un phénomène aussi [illegible] sujet [illegible] toute idée de force catalytique.

5. Mitscherlich pour se faire une théorie à lui exposa le mot de force catalytique et le remplaça par la dénomination: action de présence, dénomination obscure et dénoncé vide.

6) Liebig cette chimiste qui devait s'approcher de la vérité, il considère l'alcool comme hydrate d'éthylène de type C^4H^5O,HO; pour lui l'acide SO^3,HO en présence d'alcool formait à 100° un acide sulfovinique, à 140° il le comparait, apparaît SO^3,HO et formait l'éther 4) $C^4H^5O,HO + S^2O^6,2HO = S^2O^6,HO,C^4H^5O^2 + 2HO$.

4) $S^2O^6,HO,C^4H^5O + 2HO = S^2O^6,2HO + C^4H^5O + HO$. Liebig est bien mal de l'acide sulfovinique était dû à une substitution et quant à SO^3 qui se forme, il admettait une partie de l'eau résultant de la formation de l'acide sulfovinique pour donner S^2O^6,H^2O^2.

7) Enfin arrive Williamson qui a fait faire le dernier pas à cette théorie, au lieu de substitution comme Liebig la formation de l'éther à cause des compositions par la chaleur de l'acide sulfovinique, il a démontré que cette décomposition ne pouvait se faire que par l'entremise d'une nouvelle molécule d'alcool. Pour lui la formation de l'éther comprend 2 phases qui se succèdent aussi longtemps qu'il reste de l'alcool à éthérifier, dans la 1re de ces phases une molécule d'alcool forme avec SO^3,HO un acide sulfovinique et de l'eau, dans la 2e une 2e molécule d'alcool forme avec cet acide sulfovinique du SO^3,HO régénéré et une double molécule d'éther. On comprend facilement que SO^3,HO régénéré agira avec une 3e molécule d'alcool et la 1re phase se répète de nouveau puis la 2e. Une

même quantité de SO^3 peut donc être fournie par quantités égales indéterminées.

$$1^{\circ}\ \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \right\} = \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \\ \begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \qquad 2^{\circ}\ \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \\ \begin{matrix} S^2O^4 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \right\} = \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\Big\}O^4$$

Par cette théorie Williamson explique tout aussi bien le résultat obtenu à la distillation de l'eau et de l'éther que la continuité de la formation de vapeur. De plus il prétend que si la réaction est brusquement arrêtée on trouve dans la cornue de l'acide sulfovinique qui n'a pas pu se détruire en SO^3, HO. Cette théorie commentée par les chimistes nouvelles rencontra de nombreuses objections, on lui objecta que l'acide sulfovinique trouvé dans la cornue à la fin de l'opération était le même que celui qui se forme au début de la préparation et que cet acide était resté dans la cornue pendant toute la distillation. Williamson pour répondre à cette objection fit voir expérimentalement qu'il suffit en ajoutant quelque gouttes de l'acide sulfovinique au début de l'opération d'avoir en présence de l'alcool et de l'acide sulfovinique. Les 2 corps donnent par leur

$$\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ C^{10}H^{10} \end{matrix}\Big\}O^4 = \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{10} \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^4$$

double décomposition des plus simples un éther double composé éthylique et de $\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\Big\}O^4$ régénéré. Mais cette formation d'un éther composé de 2 radicaux différents formation qui ne saurait se concilier avec la théorie que l'éther est formé Williamson fait la remarque que l'éther considéré comme de l'alcool dont l'un des H est remplacé par un C^4H^5 éthyle. Cette réaction rétablit donc SO^3 liquide et laisse en présence une quantité constante de l'alcool et donne lieu aux 2 phases de l'éthérification formée successivement de l'acide sulfovinique non de vapeur. Cet acide sulfovinique n'est donc pas formé au début puisqu'il reste à l'état d'acide sulfovinique jusqu'à la fin de l'opération.

©BIUP

L'éther double à part et l'éthérisé à part

©PTIIB

388

Williamson pour achever de montrer la vérité de sa théorie a confirmé son opinion en préparant dans une cornue munie de son réservoir du potassium et de l'alcool

$C^4H^5\}O^2 + K = C^4H^5\}O^2 + H$; il y a donc eu formation d'alcool potassé puisque un moment lorsque il fait arriver dans la cornue de l'éther chlorhydrique $C^4H^5\}O^2 + Cl = C^4H^5\}O^2 + K.Cl$

cette 2e réaction a donné lieu à de l'alcool et à du chlorure de potassium.

Cette nouvelle expérience démontre donc bien que l'hydrogène basique de l'alcool peut être remplacé soit par le potassium soit par de l'hydrogène soit même par un autre radical positif pour donner naissance à de l'alcool potassé ou de l'éther simple ou un éther composé.

Conclusion. L'éther est donc bien de l'alcool qui a échangé son hydrogène basique contre une quantité équivalente d'hydrogène.

Ethers composés. Les éthers ont été rangés de différentes manières par les chimistes, on ne donnera ici que 2 théories, celle de Dumas et celle de Liebig; dans ces 2 théories les éthers composés sont comparés aux sels ammoniacaux, aussi la connaissance des sels ammoniacaux en est elle la base.

Théorie de Dumas. 1). Dumas prétendait que le gaz ammoniac pur était donc les sels ammoniacaux à l'état N_2H^3, lors en partant de cette opinion que Dumas a été conduit à considérer l'alcool comme une combinaison dans laquelle entrait un gaz analogue à l'ammoniaque hydrogène bicarbon; de même qu'il considérait l'ammoniaque liquide comme un hydrate d'ammoniaque $N_2H^3, 2HO$ de même aussi l'alcool était pour lui un hydrate d'hydrogène bicarbon C^4H^4, H^2O^2. Dans cette théorie, cette théorie! 1er point, la décomposition de l'alcool en eau et en C^4H^4 montre l'influence de corps très avides d'eau et en grandes masses, mais l'influence de SO^3HO pur; un fait plus important encore est la production artificielle de l'alcool par Berthelot qui a

obtenu de l'alcool en combinant directement de l'eau et du C^4H^4 sous l'influence de SO^3.
De cette théorie résulte une autre théorie moléculaire de l'alcool. Elle avait été
théorie des éthers composés, ainsi commencée : Nous avons vu que l'ammoniaque liquide
AzH^3 + HCl y a élimination de 2HO et formation de chlorhydrate d'ammoniaque
$AzH^3, 2HO + HCl = HCl, AzH^3 + 2HO$. De même en traitant l'alcool par HCl il y a encore
élimination de 2HO et formation de chlorhydrate de C^4H^4 ou d'éther chlorhydrique
$C^4H^6, H^2O^2 + HCl = HCl, C^4H^4 + H^2O^2$. De même pour les éthers composés ; si on traite
l'ammoniaque par de l'acide benzoïque ou l'éther benzoïque il y a 2HO.
$C^{14}H^5O^3, HO + AzH^3, 2HO = C^{14}H^5O^3, AzH^3 + 2HO$. Ce qui analogue si on traite l'alcool C^4H^6, H^2O^2
par de l'acide benzoïque il y a aussi formation de 2HO et production d'éther benzoïque
$C^4H^6, H^2O^2 + C^{14}H^5O^3, HO = C^{14}H^5O^3, HO, C^4H^6 + H^2O^2$. Voir observations de M. Jacquemin.
D'après cette théorie l'éther chlorhydrique serait C^4H^6, HCl mais quand on traite cet éther
par du chlore, on lui enlève une à une nos 4 molécules d'hydrogène en les remplaçant
par 4 molécules de chlore et on arrive ainsi à l'éther chlorhydrique perchloré C^4Cl^6
car le chlore n'enlève pas seulement les gaz dégagés (gaz oléifiant & hydrog. bicarb.) que M. Dumas
avait précédemment dans l'alcool) mais il enlève aussi la dernière molécule d'hydrogène
qui d'après Dumas existerait à l'état de HCl c'est-à-dire combiné au chlore pour
en former du $CHCl_3$; admettre la théorie de Dumas ne serait donc rien qu'en chlore
peut remplacer de l'hydrogène d'un acide chlorhydrique pour former de nouveau HCl, ce qui est exact.

Théorie de Liebig. Liebig a imaginé la théorie des radicaux composés et cette spéculation de l'esprit a trouvé depuis sa confirmation dans les découvertes faites en chimie organique.
Liebig considère l'ammoniaque comme formée par la combinaison du radical ammonium AzH^4 avec l'oxygène. Pour lui l'ammoniaque liquide est un

©RTUP

©PTIB

39²

©BIUP

hydrate d'oxyde d'ammonium $Az H^4 O, HO$. Dans l'alcool il y a aussi un radical composé C^4H^5 analogue à l'ammonium; l'alcool devient ainsi C^4H^5O, HO c.à.d. un hydrate d'oxyde d'éthyle. D'après cela voici comment Liebig explique la formation des sels ammoniacaux et des éthers. 1). $Az H^4 O, HO + HCl = Az H^4 Cl + 2 HO$.

2). $C^4H^5O, HO + HCl = C^4H^5Cl + 2 HO$. Puis dans le chlorhydrate ammonique il y a donc un chlorure d'ammonium et l'éther chlorhydrique devient un chlorure d'éthyle. De même pour les éthers composés et pour les véritables sels ammoniacaux.

1). $Az H^4 O, HO + C^{14}H^3 O^3, HO = C^{14}H^3 O^3, Az H^4 O + 2 HO$. 2). $C^4H^5O, HO + C^{14}H^3O^3, HO = C^{14}H^3O^3, C^4H^5O + 2$.

Dans toutes ces réactions il y a donc formation de 2 eq. d'eau qui sont éliminés.

Jacquemin admet la théorie de Liebig en employant toutefois la notation typique ainsi pour les éthers composés ainsi que pour les sels oxyammoniacaux et les

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

et 2) $\left.\begin{matrix} Az H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$; $\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Az H^4 \end{matrix}\right\} O^2$; On admet donc dans l'alcool l'existence d'éthyle, la formule de l'alcool devient donc $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ et par suite l'alcool est un hydrate d'oxyde éthylique, l'éther simple étant un oxyde éthylique.

Différents cas de formation des éthers. composés

Les éthers se forment 1°. par action directe d'un acide sur l'alcool et ainsi que les éthers acétiques p.ex. en traitant l'alcool par l'acide acétique.

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \\ \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Mais cette combinaison directe n'est pas toujours possible et on emploie ainsi p.ex. pour l'éther benzoïque, l'acide benzoïque et l'alcool ne se combinent bien que à la faveur d'une addition quantité de SO^3HO ou encore sous l'influence de HCl. Cette action de ces 2 acides dans la formation d'éthers benzoïques a été démontrée par Chevreul et Mitscherlich comme une action de présence

Mr Jacquemin en étendant un peu la théorie de Williamson en avait expliqué cette intervention de ces acides d'une manière assez satisfaisante. Puisque l'éther sulfurique SO^3H_2 pour lui est acide mais acide chloré qu'un intermédiaire, il forme d'abord de l'acide sulfovinique avec une certaine quantité d'alcool et cet acide sulfovinique qui, en présence de l'acide benzoïque donne alors du benzoate d'éthyle et du SO^3H_2 régénéré. Voici les réactions.

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O^2\right\} = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix}\Big\}O^4 \quad \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2\right\} \qquad \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix}\Big\}O^4 \quad \begin{matrix} C^4H^5O^2 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2\right\} = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \quad \begin{matrix} C^4H^5O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\Big\}O^2.$$

De plus il est évident que de même SO^3HH ne peut se transformer en éther benzoïque des quantités indéterminées d'alcool et d'acide benzoïque.

Mr Jacquemin explique d'une manière analogue l'action de HCl dans la préparation de HCl gaz, l'éther chlorhydrique par exemple. Lorsque cet éther est en excès dans l'alcool et on fait passer dans la solution un courant de HCl, la réaction est très rapide et tant que la solution est saturée de HCl, l'éther chlorhydrique est formé. Dans ce cas, Jacquemin, HCl formerait d'abord avec la substance éthérée d'éthyle laquel est transformé par l'acide chlorhydrique

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\Big\} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \quad \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2\right\} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}\Big\} \quad \begin{matrix} C^4H^5O^2 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2\right\} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5O^2 \end{matrix}\Big\}O^2 \quad \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\Big\}$$

acétate d'éthyle et de HCl régénéré qui l'éther chlorhydrique.

2). Il existe une méthode particulière pour préparer certains éthers simples, ainsi l'éther iodhydrique ou bromhydrique se prépare en traitant l'alcool par l'iode ou le bromure de phosphore. Il est plus simple d'employer IH ou BrH mais comme on ne peut pas se servir sous la main on emploie le mélange d'iode ou le bromure de phosphore.

$$\left.\begin{matrix} Ph \\ I^3 \end{matrix}\Big\} \quad 3\begin{matrix} C^4H^5 \\ 3H \end{matrix}\Big\}O^6\right\} = \left.\begin{matrix} Ph \\ H^3 \end{matrix}\Big\}O^6 \quad 3\begin{matrix} C^4H^5 \\ I^3 \end{matrix}\Big\} \text{ ou } 3\left(\begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right).$$

$$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^4$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

$$\left.\begin{matrix} C^8H^7O^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Acide gallique

Une ammoniaque composée est une ammoniaque
dans laquelle 1. 2. 3 et 4 H. sont remplacés
par 1. 2. 3 et 4 radicaux alcooliques

Ammoniaques composés.

Voici enfin un dernier dérivé des alcools, fait la classe des ammoniaques composés, cette classe découverte par Wurtz a été augmentée et étudiée avec soin par Hofmann. On peut considérer l'ammoniaque comme composé comme du gaz ammoniac dans lequel 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène ont été remplacées par 1, 2 ou 3 molécules d'un radical alcoolique, ainsi la méthylamine $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$; la diéthylamine $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$. Nous préparons une ammoniaque composée en traitant l'iodure du radical alcoolique de cette ammoniaque par du gaz ammoniac ; c'est ainsi que nous préparons la méthylamine en traitant l'ammoniaque par l'iodure de méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right\} + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}$.

Esprit de bois ou Alcool méthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Ce corps découvert par Taylor a été étudié d'abord sous le nom d'esprit pyroxylique ou d'esprit pyroxylique. Dumas et Péligot après une étude complète de ce corps bien chargé pour ses propriétés et ses réactions, c'est de l'alcool du vin, dont on venait de terminer l'étude, je leur gave aux travaux de Dumas et Péligot que la classe des alcools leur accueil considérablement dans ces derniers temps. L'esprit de bois est un des produits de la distillation du bois, cette distillation produit des gaz et des liquides, ces derniers sont de 2 sortes, les matières goudronneuses qui tombent au fond et l'eau qui forme en dissolution faite acétique, l'acétone, l'esprit de bois plus un hydrocarbure de syphène $C^{16}H^{10}$ et le goudron qui surnage. La partie aqueuse décantée est soumise à une distillation au bain-marie, le produit de cette distillation est rectifié, puis de la chaux est distillée avec 2 fois, l'esprit de bois ainsi obtenu est très impur, il est fortement coloré et est mélangé à du syphène et à de l'acétone, on enlève la plupart de cet hydrocarbure en traitant le produit par de l'eau, qui dissout l'esprit de bois

et se dissout par le refroidissement. Quand l'évaporation de ces 2 corps dans un mélange, le produit impur avec du chlorure de calcium, l'esprit de bois forme alors une combinaison définie et qui résiste à la température à laquelle se volatilise le chlorure, et dont la composition se modifie jusqu'à ce que rien ne dégage plus de gaz; puis il traite la combinaison de la $CaCl_2$ et le $C^2H^4O^2$ par le beau qui la détruit, il vient de $CaCl_2$ et laisse distiller l'esprit de bois qui constitue la température du mélange; le produit de cette distillation est encore rectifié sur la chaux, de manière à obtenir un esprit de bois anhydre exempt d'eau.

Propriétés. Le liquide ainsi obtenu est incolore, très fluide, d'une odeur assez vive, il est très inflammable et brûle avec une flamme peu éclairante. La densité à 20° est 0,809. Il est miscible en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, il bout à 65°. Il forme certaines compositions cristallines avec les sels alcalins, il paraît donner des acides ayant pour formule $CaCl_2, 2C^2H^4O^2$ avec combinaison d'esprit de bois et de $CaCl_2$. Le liquide dissout aussi les huiles et de gras, d'étain, le bore, d'antimoine, iodures, les sulfures et les chlorures cristallisables qui imprègnent et les cristaux qu'elles abandonnent en augmentant les propriétés du mélange d'esprit de bois et d'ammoniaque pour chaque espèce de sel, séparés par des sels différents. Il jouit encore de la propriété de l'esprit de bois qui reste combiné avec les sels par cristallisation, à l'eau de cristallisation que retiennent la plupart des sels en cristallisant dans l'eau.

L'esprit de bois dissout facilement les résines, avec bien des graines et peut être employé par conséquent à la place de l'alcool dans beaucoup de cas, il précipite certains sels de leurs dissolutions aqueuses lorsqu'il est pur par ex. gaux à l'application des couleurs d'aniline

©BIUP

Calc. 2 $C^2H^4O^2$

Il ne doit pas s'il est tout à fait pur donner de bouche avec NO

D. de vapeur 1,66

Sous l'influence d'un oxydant, chaux de plâtre etc. a formation d'acide formique

$$\left.\begin{array}{l} C^2 \left\{\begin{array}{l} H^2 \\ H \\ O^2 \end{array}\right\} O^2 \\ \quad\quad + O^2 \end{array}\right\} \rightarrow \left.\begin{array}{l} C^2 \left\{\begin{array}{l} H^2 \\ H \end{array}\right\} O^2 \\ \quad\quad H^2 \\ \quad\quad O^2 \end{array}\right\}$$

Acide Sulfométhylique : $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^4$

Donné comme On maintient à une douce chaleur dans une capsule le mélange de $SO^3HO + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ pendant plusieurs heures, on distille la liqueur sur du carbonate de baryte, l'acide se dégage de nouveau, on filtre et on décompose par SO^3HO

C'est un liquide visqueux qui a une saveur sucrée et par évaporation donne des aiguilles.

Cet acide forme un véritable

$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^4$ Ether sulfométhylique. Il se forme en faisant arriver au contact de l'acide sulfurique anhydre de l'oxyde de méthyle ou éther méthylique ou en projetant dans $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ pour de l'acide sulfurique anhydre, on distille sur la fin. Le produit doit être lavé avec un peu d'hydrate de chaux et rectifié sur la chaux. C'est un liquide oléagin. à odeur alliacée. Il bout à 188° en fait alliable et donne avec l'eau de l'acide sulfométhylique et de l'esprit de bois.

Avec KO.HO il donne du sulfométhylate de potasse

Dérivés de l'alcool Méthylique.

Éther méthylique ou $O(CH^3)^2$

Cet alcool forme d'abord un éther simple analogue à l'éther éthylique, vrai ou commun ou le préparer : on met dans une cornue du sulfovinate de soude $SO^3NaOC^2H^5$ et l'esprit de bois ; l'éthérification se fait facilement dès qu'on commence à chauffer en vertu des réactions suivantes :

$$1)\ \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^4\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O^2 \\ \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\Big\}O^4\right\} \qquad 2)\ \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \\ \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\Big\}O^2\right\} = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}O^4 \\ \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\Big\}O^2\right.$$

ensuite la destruction de l'alcool méthylique vers 300° produit plus profonde et donne lieu à la formation de gaz oxide carbonique et carbonique ; aussi pour obtenir l'éther pur, on fait passer les produits de la distillation à travers un tube contenant de la potasse à calcaire SO^2 et CO^2. Cet éther, comme étant le 1er terme des éthers simples de cette série des gazeux, inflammable, répand une vapeur étherée ; les produits de sa décomposition sont l'eau et CO^2. Il est soluble dans l'eau qui en dissout jusqu'à 37 fois son volume, aussi faut-il employer très peu d'eau pour les lavages.

Éthers méthylsulfurique

Dérivé de l'éther ordinaire, mais formé de l'alcool méthylique au lieu de l'alcool ordinaire.

Éther méthylsulfurique ou sulfate de méthyle $C^2H^3O^2 \atop C^2H^3O^2\Big\}SO^2$ on le prépare en chauffant dans une cornue de l'alcool méthylique avec un mélange de 1 p. d'acide sulfurique et de 1 p. SO^3HO, ou bien on le prépare par la 1re distillation en partie de l'alcool pour dans le vaisseau une 2de distillation on est obligé de recommencer plusieurs fois de suite ou fois lorsque la quantité de bois qui a été distillée est devenue assez minime ou traite le produit de la distillation par de la chaux qui en dissout dans l'eau et dans laquelle le bois est seul surnageant l'éther méthylsulfurique. Cet éther est un liquide assez agréable, il bout, inflammable et brûle avec une flamme assez éclairante, il colore le chlorure de platine en donnant des produits de substitution peu étudiés. Sp. grav. vapeur. Bout à 58° D = 0,914.

Le sulfate de méthyle ou éther méthylsulfurique quoique éther est en réalité un

l'alcool méthylique par l'acide sulfurique est un produit naturel qui se trouve dans le gaultheria procumbens.

Chlorure de méthyle — Le chlorure de méthyle est gazeux tandis que le chlorure de éthyle est liquide et bout à 10°. Pour le préparer on place dans un ballon du ClNa et le liquide de bois puis on y ajoute du SO^3,HO et aide du moyen ClNa en formant du sulfate de soude et de HCl qui alors réagit sur l'alcool pour former de l'eau et de l'éther méthylchlorhydrique. Ce gaz est gazeux, il brûle avec une flamme bordée de vert, cet éther comme tous les composés organiques chlorés, brûle en donnant 2 à 3 fois son volume.

1) $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}SO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ + $\left.\begin{matrix}SO^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2$ 2) $\left.\begin{matrix}SO^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ réel (on a vu comme tous les composés organiques chlorés, brûle en donnant 2 à 3 fois son volume.

Soumis à l'action du chlore, le chlorure de méthyle échange successivement ses 3 molécules d'H contre 3 molécules de Cl en formant 1. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^2Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ le chlorure de méthyle chloré, 2. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2HCl^2\\Cl\end{matrix}\right\}$ ou C^2HCl^3 chlorure de méthyle bichloré, ou enfin 3. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2Cl^3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}$ ou C^2Cl^3 le chlorure de carbone ou éther méthytrichlorhydrique trichloré.

Iodure de méthyle — La formule de l'iodure de méthyle est $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right\}$ et on le prépare par action de l'iodure de phosphore sur l'esprit de bois on met dans une cornue tubulée un mélange d'iode et de phosphore, on chauffe un peu le mélange et on y fait couler peu à peu l'esprit de bois, l'iodure de phosphore qui se forme d'abord réagit bientôt sur l'esprit de bois en formant de l'acide phosphoreux et de l'éther méthyl-iodhydrique ou iodure de méthyle. Voici la réaction

$\left.\begin{matrix}P^2\\I^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}3C^2H^3\\3H\end{matrix}\right\}O^{2,3} = \left.\begin{matrix}P^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3C^2H^3\\3I\end{matrix}\right\}$ ou $3\left(\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right)$. Une partie de l'alcool distille sans avoir subi cette réaction, aussi on le ramène en plusieurs fois quand l'alcool est presque tout évaporé, on hâte le produit de la distillation,

Le nitrate de méthyle s'obtient en distillant 1 p. esprit de bois 1 p. NO^5KO 2 p. SO^3HO,

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2\\ \left.\begin{matrix}Az\,O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Az\,O^4\end{matrix}\right\}O^2\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}$$

Avec un liquide à odeur aromatique bouillant à 66° se vaporise dès 120°. et rend alors sa préparation très difficile.

L'oxalate de méthyle ou éther méthylo-oxalique $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^4$ s'obtient en distillant 1 p. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ 1 p. d'acide oxalique 2 p. SO^3HO, c'est un éther volatile qui abandonne à lui-même se condense et se refroidissant se prend à 5° et bout à 161°.

Sulfures de Méthyle

Le sulfhydrate de méthyle s'obtient en dirigeant un courant de C^2H^3 Cl dans une quelconque de potassium

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}S^2 + KCl$$

liq. incol. très mobile, bout à 21°.

Le sulfure de méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2$ s'obtient en dirigeant un courant de chlorure de méthyle dans du monosulfure de potassium

$$2\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = 2KCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}S^2$$

liq. incol. à odeur désag. insol. dans l'eau, bout à 41°

404 Le Bromure de méthyle C^2H^3Br s'obtient en traitant le bromure de phosphore par de l'alcool méthylique ou amylique. Il se forme de l'acide phosphoreux

$$\left.\begin{matrix} Ph \\ Br_2 \\ + \\ B_2^3 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} PhBr_2^3 \\ \\ \\ \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} + \begin{matrix} Ph \\ Br \end{matrix} 3 \\ \left.\begin{matrix} + \\ 3C^2H^3 \\ 3H \end{matrix}\right\} O^6 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Ph \\ 3H \end{matrix}\right\} O^6 \\ + \\ 3\left(\begin{matrix} C^2H^3 \\ Br \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}$$

Cet alcool liquide mis bouillant dans l'eau, bouillant à 3°. à ébullition alcoolique.

Iodure de méthyle C^2H^3I

Liq. aux vapeurs irrit. pour le lacrymation bout à 50. D R. 2,37

plus de bon goût. Il faut que l'esprit de bois est l'acide acétique qui a pu se former tout, parce que l'esprit de bois contient un peu d'eau et représente l'hydrate de méthyle sous forme d'un liquide plus lourd que l'eau, ce corps est nécessaire des dérivés par distillation sèche du Cal.

D-2237 bouil. à 50°

Ce corps est incolore, grand d'odeur, facilement inflammable, mais il brûle rapidement et gazeux de l'eau et CO^2 et est volatile, son odeur est assez agréable, il bout vers 50° et bout en formant H^2O et CO^2 plus il la vapeur d'iode reconnaissable à sa couleur violette, ce corps est important en ce qu'il est le point de départ de la préparation de la méthylamine.

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}$

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}$ Le gaz des marais est un gas très commun, il prend naissance à la grande de bois, on obtient seulement quelques mots sur sa préparation. Autrefois on le recueillait à la surface des marais, mais on ne pouvait l'obtenir pur. Il faudrait y ajouter un étranger avec l'influence de la chaleur, on produit de l'acétate de soude d'un côté il obtient.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3.C^2O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Na.Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\} \text{ ou } H^2O^2$$

Le gaz brûle avec une flamme blanche en produisant de l'eau et de la CO^2. Il y a une formation rapide de chlore sur ce gas, il forme une série de composés chlorés de substitution C^2H^3Cl gaz des marais monochloré) $C^2H^2Cl^2$ gas des marais bichloré). C^2HCl^3 gas trichloré ou chloroforme de méthyle) trichloré ou chloroforme enfin C^2Cl^4 chlorure de carbone ou gas des marais tétrachloré.

Chloroforme.

Ce corps a été découvert simultanément par Liebig et Soubeiran, mais longtemps un simple objet de curiosité, il est bientôt sorti de son oubli et laisse un bon avenir lui. Il est comme agent anesthésique. Le chloroforme se produit dans un grand nombre de circonstances 1°) Action du chlorure de chaux sur les alcools en général. 2°) Action du chlorure de chaux sur les acétones. 3°) sur l'huile de térébenthine et autres hydrocarbures analogues. 4°) Il se produit par l'action du chlore sur le chlorure de

m. théorique $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Cl^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2HCl^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ou C^2HCl^3

5°. ou en chlorogène particulière $C^2H^6 + Cl^6 = 3HCl + C^2HCl^3$.

6°. par action de la potasse sur le chloral $C^2HCl^3O^2 + KOHO = KOC^2HO^3 + C^2HCl^3$

7 par action de KO sur le bichloracétate de potasse $\left.\begin{matrix} C^4Cl^3O^3 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2HCl^3 \\ \\ C^2O^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4$ (Cab. d'Apot.)

Toutes ces méthodes ne peuvent pas servir à préparer le chloroforme industriel, mais peut-être à préparer le chloroforme en grand, ou fait de la manière dont on agit (chloroformé chaud) sur l'alcool du vin, principe alcoolique, est propre le mieux pour obtenir le chloroforme. Voici comment on agit le plus souvent. On met dans un grand alambic 40 litres d'eau qu'on chauffe à 40° environ, puis on y dissout 5 kil. de chaux vive préalablement délitée, plus 10 kil. de chlorure de chaux en poudre, on y verse 4 litres 500 d'alcool à 85 centièmes, on agite le mélange et on le porte à l'ébullition. Le plus souvent pendant que le tube dégagement commence à se chauffer, on retire préalablement tout le feu pour n'avoir pas la mousse, la mousse active de se chauffer d'elle-même et bientôt la distillation commence, il est bon d'avoir des tubes de verre grands ou bien de grands.

Le liquide qui passe à la distillation est laiteux et louche, signe du chloroforme sous forme de liquide huileux, quand il faut qu'il y ait un peu de retard dans la distillation, l'alcool non décomposé et les produits chlorés résultant de la transformation. On décante le liquide puis quand l'eau de l'alambic n'est plus qu'à refroidir, on y ajoute 10 nouveaux litres d'eau puis 5 kil. de chaux et 10 de chlorure de calcium chaux, plus les eaux provenant de la 1re opération et 4 litres d'alcool, qui mis portés la masse à 40° environ. On opère de nouveau comme la 1re fois, on recueille de nouveau le produit de la distillation, on décante les eaux mères et on l'alambic est prêt pour une opération, on peut encore y faire passer une 3e et même une 4e opération.

©BIUP

10 k. carbonate
40 litres
1 litre 1/2 d'alcool | 55 gr. 2 acide tart

©BIUP

418

3k 32f g. alcool

Saveur nulle, D. d. eq. 4.l

en prenant chaque fois les eaux mères de la distillation précédente. Supposons aussi les opérations successives en obtient avec le bitartrate de 80° et 40 kil. de chlorure de chaux, 550 p. de chloroforme pour la 1re distillation, 640 pour la 2e, 700 pour la 3e et 730 pour la 4e, ce qui fait en total le 1/2 kil. 620. Le produit est impur, on le lave avec de l'eau tiédie, on distille du CO^2 KO qui avait de l'eau acide, après le lui enlever toute trace d'acide, puis pour le débarrasser des produits chlorés qui pourraient y rester on le rectifie avec du CaO on ne recueille que ce qui passe entre 60° et 65°. Quant à la réaction elle est fort difficile de la représenter, elle est fort compliquée, il y a dégagement de CO^2, formation de produits de substitution. On peut indiquer une réaction approximative :

$$C^2H^3, C^2H^3\}O^2 + Cl^5O^5 = H^3O^3 + C^2O^4 + H^2Cl^2;$$

H

Après la chaude hydrolyse du chlorure de chaux il se forme et l'hydrogène du méthyle hydrogène se transforment dans l'alcool en formant de l'eau et du CO^2, et le chlore lui enlevait le carbone de l'alcool en formant du chloroforme et du HCl. Il se formait de plus du chlorure de méthyle C^2H^3Cl qui a été entraîné par les vapeurs et le chloroforme du chloroforme et du HCl.

Ce corps est liquide, incolore, quand il est pur, d'une odeur agréable, d'une saveur brûlante. Il bouit à 60°,8, sa densité est 1,48, sa densité de vapeur est 4,2. Il brûle difficilement et avec une flamme bordée de vert, les produits de combustion sont HCl, CO^2 et HO.

Quand on fait passer la vapeur à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en donnant du charbon et HCl. Cette décomposition peut être mise à profit pour reconnaître la présence de C^2H^3Cl dans le mélange d'une poussière inflammable, à cet effet on fait passer un courant d'air dans le mélange à examiner, le courant

entraîne le chloroforme distillé et est conduit dans un tube de porcelaine incandescent communiquant par une extrémité avec un appareil à boules de Liebig contenant de la potasse, celle-ci absorbe le HCl résultant de la décomposition du chloroforme, puis on traite cette solution par du nitrate d'argent qui précipite le KCl, le précipité est recueilli, lavé et pesé, son poids permet de déterminer la quantité de C^2HCl^3 contenue dans le sang. On chloroforme par ce procédé pour renfermé d'alcool dont on y reconnaît la présence en chauffant le liquide avec un mélange de KO, CrO^3 et de SO^3, HO, si le mélange vire au vert, il est qu'il y a de l'alcool qui s'est oxydé aux dépens de l'oxyde de chromique et a formé de l'oxyde de chrome et du sesquioxyde de chrome qui est vert.

Il ne reste renfermer les produits chlorés différents du chloroforme, pour déterminer leur présence, on chauffe le chloroforme à ébullition avec la potasse hydratée, le chloroforme pur donnera KCl et C^2HO^3, KO rien de plus caractéristique ne se forme aucune autre, mais les produits chlorés qui sont ainsi mêlés au chloroforme donnent plusieurs à déterminer. $C^2HCl^3 + 4(KO, HO) = 3KCl + C^2HO^3, KO + 4H^2O$.

Si on fait passer un courant de HS dans le tube renfermant le chloroforme on obtient de magnifiques cristaux que M. Liebig considérait comme une combinaison de chloroforme et de HS, représentée par $C^2HCl^3, 2HS$. Ceux-ci sont un corps instable et par suite une base inamalgamable. M. Liebig croit que le HS joue ici le rôle de substitution.

Bromoforme Iodoforme. Le bromoforme et l'iodoforme sont des corps analogues au chloroforme, on connaît aussi une sulfoforme et on peut obtenir dans les mêmes circonstances que C^2HCl^3 les corps C^2HBr^3 et C^2HI^3. On chauffait dans une cornue au bain-marie un mélange

©BIUP

Cacodyle $\left.\begin{matrix}2C^2H^3\\2C^2H^3\end{matrix}\right\}As^2$ ou arsédimethyle $\left(\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}As$ ou $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}As$ rad. cacodyle

On obtient en distillant un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux. Il se dégage ainsi le corps de cacodyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}As^2$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3.C^2O^2\\C^2H^3.C^2O^2\\K\end{matrix}\right\}O^4 + As^2O^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}As + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 + C^2O^4.$$

Il brûle à l'air en retirant sur le potasse caustique et après il se transforme en cacodyle pur en chauffant à 100°. Dans des tubes scellés à la lampe il se fixe à corps simples en oxyde arsénieux liquide à deux atomes, D 170°. Son odeur est insupportable à l'air.

Zinc méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Zn\end{matrix}\right\}$

Le corps se prépare en distillant un mélange de C^2H^3I et de zinc.

Les bases phosphorées volatiles qui ont pour action de chlorure de méthyle sur le phosphure de calcium

Alcool, Iode en trop dans et le produit cuit [illegible] forme de l'iodure [illegible] qui en réagissant alors sur l'alcool donne de l'iodoforme, du CO^2, l'acétate du IH.

$C^2H^3\}O^2 + C^2H^2\}O^2 + IO^5 = C^2O^4 + H^3O^3 + CHI^3 + I^4$ et ensuite $= 2IH + C^2HI^3$ iodoforme

Ce corps se dépose dans la cornue, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, volatil et bout à 100°; il se sublime à 120°.

Type ammoniaque. Méthylamine. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$.

Ce corps a été découvert par Wurtz qui l'a obtenu en traitant le cyanate de potasse par ~~le sulfate [illegible]~~. Du sulfométhylate de potasse. $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\K\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\K\end{matrix}\right\}O^2$

Hoffman qui a pris la méthode de Wurtz a été conduit à une méthode plus pratique, il l'a obtenue en traitant l'isocyanate de Méthylamine, corps solide, ce sel est décomposé par de la chaux qui forme de l'iodure de calcium et de la méthylamine libre, corps gazeux qu'on recueille sur la cuve à mercure. Ce gaz est incolore, non permanent; il se liquéfie à quelques degrés au dessous de 0°. Il ressemble beaucoup à l'ammoniaque. Comme l'ammoniaque elle donne des vapeurs blanches avec HCl, comme elle elle ramène au bleu la teinture de tournesol rougie, elle se distingue de l'ammoniaque en ce qu'elle brûle avec une flamme jaune bleuâtre en formant CO^2 et HO. C'est le plus soluble de tous les gaz; l'eau en dissout 1150 fois son vol. à 12°5. Comme l'ammoniaque elle forme des sels parfaitement définis et cristallisables. En faisant agir sur ce corps une nouvelle quantité de méthyle, on obtient successivement l'iodhydrate de Diméthylamine et de Triméthylamine $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az$ et $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az$, enfin si on pousse la substitution moléculaire à son dernier point, on arrive à l'iodure de

de l'éthométhylammonium en traitant la triméthylamine par une nouvelle quantité d'éther méthyliodhydrique $Ag\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right\} = Ag, 4C^2H^3I$, et de mettre ensuite par l'oxyde d'argent humide à l'iodure d'argent et à l'oxyde de éthométhylammonium $4C^2H^3Ag.O$.

Alcool du vin ou Alcool éthylique. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Il est difficile de préciser l'époque de la découverte de l'alcool, les Arabes le connaissaient déjà indirectement à l'époque de Villeneuve qui en attribue la découverte et le procédé de préparation de ce corps à la fin du 14e siècle. L'alcool n'existe pas tout formé dans le règne végétal, c'est un produit de transformation des sucres sous l'influence des ferments. C'est de plus un produit artificiel; M. Berthelot l'a obtenu en dirigeant du gaz olifiant ou hydrogène bicarboné dans l'acide sulfurique, en étendant l'eau et en distillant cette dissolution. Cette expérience intéressante a permis de confirmer la théorie de Dumas sur la composition moléculaire de l'alcool, lorsque les partisans de cette théorie expliquait la formation de l'alcool en disant que C^4H^6 se trouvait dans les conditions favorables pour former de l'alcool. M. Laurent niait en premier lieu l'action de l'acide; car Berthelot employait une réaction de SO^3H était tout simplement catalytique; explique cette formation artificielle d'une manière toute différente, d'après lui la dissolution de C^4H^6 dans SO^3HO devait avoir une réaction de ces 2 corps dont le résultat serait de l'acide sulfovinique $\left.\begin{matrix}SO^3\\H\\H\end{matrix}\right\}O^6 + C^4H^6 = \left.\begin{matrix}SO^3\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^6$ et cet acide sulfovinique se décomposerait ensuite par ébullition avec l'eau et la chaleur pour reproduire de l'acide SO^3H plus de l'alcool, en effet

$\left.\begin{matrix}SO^3\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^3\\H\\H\end{matrix}\right\}O^6$. Mais il rencontre de difficultés dès le début à l'industrie se mettre de préparation d'éthylène pour en faire de l'alcool.

©BIUP

©BIUP

416

arrive dans un flacon de verre chauffé au bain-marie, on ajoute environ de C^4H^6, en ayant soin de faire agiter constamment par une spatule agitateur. SO^3HO contenue dans ce flacon est cette acide, afin de faciliter la combinaison, puis grand l'acide est saturé de gaz on distille la solution pour en retirer l'alcool après avoir étendu de l'eau.

Préparation par fermentation. L'alcool résultant naturel de la fermentation des sucres ainsi qu'on le trouve de la bière de vin et dans les vins et dans toutes les liqueurs sucrées qui ont subi une fermentation. Voici quelle est la formule qui représente la fermentation alcoolique: $C^{12}H^{12}O^{12} = CO^2 + 2(C^4H^6O^2)$. Cette équation a été longtemps considérée comme exprimant la véritable décomposition du sucre de fruit, on prétendait dans ses dernières temps encore qu'on formait la somme des poids de CO^2 et de $C^4H^6O^2$ formés, on obtenait le poids du sucre employé une perte d'environ 4 millièmes, cependant M. Pasteur qui a été le premier à étudier de la fermentation a prouvé que cette équation prise d'une manière absolue était inexacte, il démontra que la fermentation alcoolique peut donner et donne parmi ses produits $2CO^2$ contrairement à l'équation posée plus haut, tout en indiquant cependant que la fermentation n'est donc pas absolument régulière.

Pour préparer l'alcool dans les laboratoires on fait fermenter dans un ballon du sucre de canne avec de la bière de bière, on ajoute ainsi de chauffer légèrement pour hâter la fermentation, il se dégage beaucoup de CO^2 qui se reconnaît à la propriété qu'elle a d'éteindre les corps en ignition et de précipiter l'eau de chaux. Quand le dégagement cesse on distille le liquide pour en retirer l'alcool. Dans le liquide fermenté produit par la distillation de l'alcool, on trouve encore

alcool retient toujours une certaine quantité d'eau qu'il faut lui enlever comme nous le verrons plus tard, pour avoir un alcool pur.

1. Alcool du Vin.

Dans l'industrie, on s'est longtemps contenté d'une simple distillation à feu nu, mais l'alcool qu'on obtenait ainsi était toujours empyreumatique. On prenait encore aujourd'hui même avec un simple alambic à col recourbé un alcool de bon goût, il suffisait de chauffer au bain-marie. Mais ce procédé était toujours insuffisant en ce qu'il laissait perdre des quantités notables d'alcool retenues par la vinasse. On a cherché à perfectionner le mode de distillation, bientôt on vit se dégager les appareils d'Adam puis tout récemment ceux de Derone et de Laugier. Ces 2 derniers appareils que nous décrirons permettent d'opérer complètement et de vin, le plus pâle des rectifications successives faites dans la même opération, et de donner un alcool très fort ne retenant plus que quelques centièmes d'eau et très pur ou point d'huiles empyreumatiques. Ces 2 appareils sont actuellement indifférentes pour retirer l'alcool du vin.

Alcool des Mélasses.

Pour distiller les mélasses fermentées, on se sert indifféremment de l'appareil de Derone qui, plus compliqué que celui de Laugier permet de rectifier plus complètement le produit de la distillation et de séparer nettement des produits amylifères qui accompagnent toujours en quantité très notable l'alcool tiré des mélasses. Quelque fois même avec cette distillation même avec l'appareil de Derone ne suffit pas et on est obligé de rectifier deux ou 2e distillation. Voici les principes à prendre pour la fermentation des mélasses, les mélasses sont

©BIUP

©BIUP

©BIUP

d'abord étendue d'eau de manière à marquer 8 Baumé, on y ajoute environ 2 % de levure de bière, la fermentation se fait dans de grandes cuves. Pour arrêter le développement de l'acide par la dégénérescence, on ajoute une dissolution de savon, les auteurs ne forme le ferment bienfaisant et savon de fermentation de l'alcool. Mais en effet l'acide oléique, et acide oléique formera couche huileuse à la surface du liquide et empêchera le contact ne s'effectuer, une couche d'huile d'olive faite grainerie rendra le même service.

Alcool des Betteraves.

Depuis quelques années on retire directement l'alcool des betteraves, dans la Loire où la production de cette plante est assez considérable. La betterave est d'abord rapée, la pulpe en est exprimée et le jus est soumis à la fermentation puis distillé. Indépendamment les pulpes pourraient servir à engraisser les bestiaux, quelquefois au lieu de raper les betteraves on se contente de les couper en tranches et pour en faciliter la fermentation on ajoute quelques centièmes d'acide SO^4H qui rend les cellules perméables et facilite ainsi l'action des ferments.

Quand la betterave a été pulpée, puis exprimée, on se sert indifféremment de l'un des 2 appareils ci-dessus pour opérer la distillation, si on a coupé la racine en tranches on se sert de l'appareil de Duomorsford qui est une combinaison des 2 appareils de Derosne et Cail.

(Suite dans un autre cahier).

©BIUP

424

4 Alcool des grains.

On peut aussi retirer l'alcool directement des grains, on se sert alors de l'orge germé comme ferment, la diastase qui est développée par la germination transforme à une temp. de 80° environ la fécule des grains en glucose, le produit de cette 1re fermentation est ensuite soumis à l'action de la levure de bière qui fait subir au glucose la fermentation alcoolique, le liquide alcoolique qui en résulte est ensuite soumis à la distillation. L'alcool des grains comme celui des betteraves contient toujours des huiles amylées qui lui donnent un mauvais goût, par des rectifications successives on parvient définitivement à en débarrasser. On a pensé de soumettre cet alcool de mauvais goût à une digestion à froid d'un mélange de CO^3K_2 et de SO^3H_2O, cette digestion aurait pour effet de transformer les huiles amylées en hydrate de valéry. L'acide de sommé devait toujours préférable à l'éther abominable des huiles amylées. On donne le nom d'alcool dénaturé à un alcool qui produit en digérant qui contient un principe qui fait mauvaise digestion, le moyen de le rendre à l'usage consiste à y ajouter de la bière ou de l'huile de ricin. On distille aussi les fruits de rebut.

Alcool pur des Laboratoires

Mais cet alcool que fournit l'industrie contiennent toujours une certaine proportion d'eau (10 à 15 %) on plus. Pour obtenir l'alcool pur on fait séjourner l'alcool ordinaire sur de CO^3K_2 insoluble dans l'alcool anhydre et très soluble dans l'eau, le sel s'empare de l'eau et l'alcool se sépare. L'alcool a séparé en couche huileuse et monte à la surface supérieure du liquide. On le décante et on le rectifie avec de la chaux vive sur laquelle on le laisse reposer plus ou moins longtemps, enfin on peut enlever le reste par de la potasse caustique on obtient ainsi un alcool parfaitement pur qui distille à 78,40 et qui marque 100° à l'alcoomètre de Gay-Lussac.

On a remarqué depuis longtemps qu'on a l'alcool concentré dans les vessies y concentre à la longue
et la pourriture ne peut pas le rendre tout à fait que lorsque la muqueuse est vieille
et s'exfolie peu à peu et partiellement à la surface de la vessie. L'alcool aimé rectifié
est bien peu d'eau mais il contient peu contre des matières salivaires qui le rendent impure.

Propriétés. L'alcool est un liquide incolore, très fluide, très léger, très volatile, quand il
pur il est très inflammable et produit à l'aide de bougies ou de graine de lin il est rectifié.
La saveur est brûlante, il produit sur l'homme et les animaux une ivresse particulière
nommée ivresse. On sait que l'ammoniaque ainsi que l'esprit de Mindérer ($C^4H^3O^2 + NH^3$)
ont la propriété de détruire l'ivresse. L'oxygène, l'alumine, quand on
injecte de l'alcool même étendu dans les veines d'un animal l'oxygène
l'alumine du sang arrête la circulation et cause la mort.
Sa densité 0,815 est 0,794, son point d'ébullition 78°,41. Il n'est pas coagulable
même par les plus grands froids qu'on puisse produire, aussi on s'en sert pour faire
des thermomètres des froids à indiquer de basses températures. Il est très inflammable.
La flamme est peu éclairante. Il se dissout dans toute proportion dans l'eau
cette dissolution est toujours accompagnée d'une élévation de température et
d'une contraction dans le volume, ces 2 phénomènes semblent indiquer ici une
combinaison, ce n'est pas à la vérité une combinaison définie, c'est une combinaison
à part. 103,775 volumes d'alcool et d'eau se contractent de manière à donner
après mélange 100 vol. Cette contraction qui est la plus grande qu'on ait observée
se manifeste quand on mélange 53,739 d'alcool concentré avec 49,836 d'eau.
L'alcool mêlé avec de la neige produit un froid qui peut donner -37°. L'alcool
absolu se dissout une infinité de corps et l'étend ainsi 1/286 de soufre,

Un mélange d'alcool et de neige peut donner un froid de – 57°

1/240 de phosphore, il dissout facilement le brome, l'iode, les hydrates de potasse et de soude, les sulfures alcalins en général, tous les chlorures, bromures et iodures solubles dans l'eau, il dissout les sels par des solvants aqueux le $CO^2 KO$. Un certain nombre de sels tels que $CaCl$, $ZnCl$, $MnCl^2$, $FeCl^2$, $MgCl$, BaO, NO^5, CaO, NO^5 et autres, se séparent de leurs dissolutions alcooliques sous forme cristalline et retiennent de l'alcool qui peut jouer alors le rôle d'eau de cristallisation. Les solutions alcooliques de potasse et de soude finissent par s'altérer et se colorer en brun, cette altération exige un temps assez long, tandis que l'esprit de bois brunit rapidement en dissolution bouillante, mais que son mélange l'empêche.

On donne le nom d'Eau de Vie à des mélanges d'alcool et d'eau en diverses proportions, les eaux de vie contiennent ordinairement des proportions que les Eaux et Alcools et leur valeur commerciale est déterminée par le titre alcoolique tantôt bien établi et tantôt arbitrairement. Le degré contiennent 50 parties d'eau pour les eaux de vie.

Deux mages ont cru autrefois reconnaître plus ou moins exactement la richesse alcoolique d'un esprit. La preuve à la Poudre consistait à mettre sur une cuillère de la poudre et une certaine quantité d'alcool à essayer, on en flambait le dessus et si le feu se communiquait à la poudre, on déclarait les spiritueux de qualité. Ce moyen était peu satisfaisant et surtout peu exact, tout dépend en effet de la quantité d'alcool qu'on ajoute à un poids de poudre supposé constant; si on ajoute peu d'un alcool faible et qu'on l'allume, il est évident que quelque faible qu'il soit, son action ne suffira pas pour imbiber la poudre qui alors bien flambera. D'un autre côté quelque fort que soit un esprit, si on ajoute une proportion considérable en comparaison de la quantité de poudre employée, l'eau qu'il contient suffira pour

mouillée la poudre et empêche la détonation. Pour reconnaître son esprit à la preuve de Hollande, on allume vivement dans un flacon, il brûle d'une manière constante, il marque 19° Cartier et contient environ 50% d'eau, il est esprit que l'on a rapporté tous ceux du commerce, on a appelé trois-six un esprit dont 3 vol. mélangés à 3 d'eau donnent un esprit pesant 36° Cartier.

De nos jours on utilise le plus souvent la richesse d'un esprit en mesurer les densités (Cartier, Baumé) et il, l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac.

Alcools. Quelques composés minéraux en dissolution dans l'alcool ont la propriété de colorer sa flamme d'une teinte particulière et caractéristique pour chacun de ces corps: ainsi les sels de Lithyne lui communiquent une teinte rouge, les sels de Baryum une teinte jaune, les sels de Strontiane une couleur rouge cerise.

L'oxygène transforme l'alcool en acide acétique sous l'influence du noir de platine et des ferments, en négligeant les réactions intermédiaires, l'oxydation de l'alcool peut être représentée par la formule suivante: $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$.

Lorsque la transformation de l'alcool en acide acétique, l'oxygène le transforme d'abord en aldéhyde $C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2$.

Le chlore agit vivement sur l'alcool, il lui enlève d'abord 2 éq. d'H et le change en aldéhyde $C^4H^6O^2 + 2Cl = 2HCl + C^4H^4O^2$. Un excès chlore transforme l'aldéhyde en un produit chloré le chloral $C^4H^4O^2 + Cl^6 = H^3Cl^3 + C^4HCl^3O^2$.

Le brome agit d'une manière analogue donne de l'aldéhyde, puis du bromal $C^4HBr^3O^2$. Le potassium décompose l'alcool, dégage de l'hydrogène et produit de l'alcool potassé ou éthylate de potasse $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + K = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 + H$.

©BNUS

©BIUP

132

Quand on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la chaux vive chauffée au rouge sombre il se forme de l'acétate de chaux et il se dégage de l'hydrogène. $C^4H^8O^2 + KO,HO = C^4H^3O^3,KO + H^2 + H^2$.

Les acides qui ne sont pas volatils leur enlèvent leur eau, les transforment, chimiquement, en éther, chlorique, bromique, et cependant ne produisent point l'éther en détonnant avec violence l'inflammation de la liqueur. Le produit de cette réaction est un mélange d'acide acétique et d'éthérate. L'action des acides anhydres est différente, l'acide sulfurique produit la préparation dans laquelle on l'emploie sans pouvoir l'éther sulfurique, bicarbone et en acide sulfovinique, et en éther simple à une température plus élevée. D'autres acides forment avec l'alcool des éthers composés ou composés. La vapeur d'alcool devient à blanc au rouge une lumière rouge et de pierre ponce, jaunâtre au rouge fournit du charbon des hydrogènes carbonés, de l'éthylène, de la naphtaline, de la benzine et de l'acide phénique. L'alcool mêlé d'eau traversé les canons de fusil et les vins de vert de bronze. Il est dans les recherches de chimie organique pour dissoudre les résines, les alcaloïdes et purifier les antiseptiques. On l'emploie en pharmacie dans la préparation des teintures, des extraits, il est dans la préparation des matières transparentes, et la conservation des préparations anatomiques. Enfin il est source de chaleur dans les lampes à alcool.

Dérivés de l'alcool éthylique.

Le premier et l'un des plus importants de ces dérivés, c'est l'hydrogène bicarboné étudié ci-dessus de chimie minérale, le gaz il l'obtenait à l'action de chlore donné lieu à un nouveau produit, découvert par les chimistes hollandais et qui en a pris le nom

Liqueur des Hollandais. de Liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$ ou C^4H^4,HCl Voici une description sommaire des appareils qui servent à la préparation de ce composé chloré.

Dans un ballon on met 1 p. d'alcool et 4 d'acide sulfurique ordinaire, on chauffe au bain de sable et avec précaution, le gaz qui se dégage est lavé successivement

dans 2 flacons le 1er contenant de l'eau et le 2e une solution de potasse caustique destinée à retenir le SO^2 qui se dégage indéfiniment à la fin de l'opération, quand la quantité d'alcool est presque épuisée. Le gaz bien lavé est reçu dans un 2e ballon à 3 tubulures communiquant en outre avec un flacon régulateur et avec un 3e ballon vide formant le chlorure de chlore avant d'arriver dans le 2e ballon rempli d'eau dans un flacon tubulé contenant de l'eau. Les 2 gaz se combinent très rapidement, l'action est favorisée par l'humidité et quand une fois elle est commencée elle est activée par la radiation solaire. Le produit de cette combinaison se rend dans le flacon régulateur et pour n'être pas impédé, le flacon communique avec un 2e flacon refroidi et où viennent se condenser les vapeurs qui auraient pu échapper au premier.

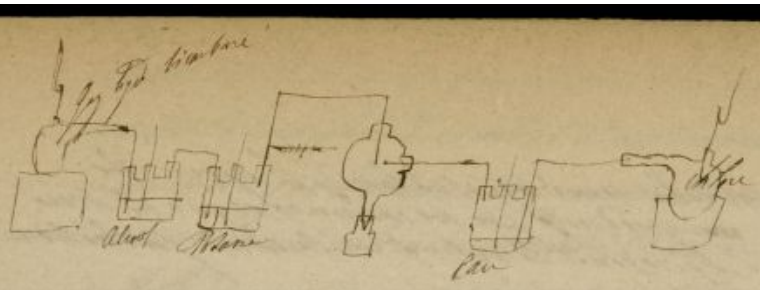
Ce produit est plus lourd que l'eau, comme elle plus ou moins impur, on le lave à l'eau tenant en dissolution du CO^2NaO pour lui enlever toute acidité, notamment de SO^3 non retenu par le flacon à potasse, lequel SO^3 en présence du $C^4H^4Cl^2$ donne de l'éthérate et du chlorure de soufre $SO^2 + C^4H^4Cl^2 = SCl^2 + C^4H^4O^2$.

et le chlorure de soufre en présence de l'eau donne HCl et du SO^2 ($SCl^2 + HO^2 = SO^2 + 2HCl$.)

Puis on rectifie sur du $CaCl$, on obtient ainsi un liquide incolore, d'une odeur agréable qui bout vers 84°, qui brûle avec une flamme bordée de vert, sa formule est $C^4H^4Cl^2O^2$, malgré le chlore qu'il renferme il ne précipite pas par le nitrate d'argent, car il est peu soluble dans l'eau. Cette propriété permet de reconnaître si cette épreuve est complètement faite, car pour peu qu'elle renferme encore des traces de HCl, elle donne du trouble avec du nitrate d'argent.

Produits chlorés de substitution.

Le corps fournit toute une série de produits chlorés quand on le soumet à l'action du chlore; produits qui ont été étudiés par Mlle Regnault. Il représente le corps par



Le fuel gazeux obtenu la légèreur des huiles lourdes
fournissant de phosphate sur le gaz est

$$\left.\begin{matrix} C^4H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6 \quad \left.\begin{matrix} C^4H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^4H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \quad \left.\begin{matrix} C^4H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

× On voit donc que les gaz dérivés chlorés de la liqueur des Hollandais non produits par des chlorures ne sont que des gaz dérivés d'hydrogène bicarboné ou bioxyde par l'action de la potasse.

C^4H^4			C^4H^4 éthylène
$C^4H^4Cl^2$	liq. des Hollandais	monochlorure	C^4H^3Cl " monochl.
$C^4H^3Cl^3$	" " "	bichlorure "	$C^4H^2Cl^2$ " bich.
$C^4H^2Cl^4$	" " "	trichlorure "	C^4HCl^3 " trich.
C^4HCl^5	" " "		C^4Cl^3 " tricarboné ou quadrichl.
C^4Cl^6	" " "	quadrichlorure	

Le Bromure d'éthylène s'obtient en faisant agir le brome sur l'éthylène ou hydrog. bicarboné. Le bromure impur distille et le purifie par SO^3 qui détruit de la bromhydrine qui l'accompagne. SO^3 sulfurée. Pur un liquide bien limpide à 132°.

L'Iodure d'éthylène s'obtient de même.

On peut mieux l'obtenir en faisant passer dans un tube de porcelaine au rouge l'éther iodhydrique

$$2\left.\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\I^2\end{matrix}\right\} + C^4H^4 + H^2.$$

Il se présente sous forme d'aiguilles nacrées ou de lattes incolores, d'une odeur désagréable et d'une saveur éthérée qui cause des maux de tête. Il fond à 73° et se décompose à 77°.

Enfin on le prépare aussi au moyen du glycol et de l'acide iodhydrique

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\I^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4H^4\\I^2\end{matrix}\right\}$$

la formule C^4H^3Cl, HCl; à moins la formule de Dalton $C^4H^2Cl^2$ ou Dumas qui le range par apposition 2 2 molécules de HCl à 1 mol. de C^4H^4 simple combinaison, mais si on prend la formule de Regnault on voit qu'il y a une véritable décomposition. Mais comment Regnault explique sa formation. $C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^3Cl + HCl$, le liquide des Hollandais serait donc un chlorhydrate de gaz d'éclairage protochloré. M. Regnault a isolé ce gaz de l'éclairage protochloré en traitant le liquide des Hollandais par la potasse caustique $C^4H^3Cl, HCl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + C^4H^3Cl$.

C^4H^3Cl est gazeux, quand on le fait passer dans une solution de potasse bouillante d'antimoine il se chlore de nouveau en donnant de la liqueur des Hollandais monochlorée $C^4H^3Cl + 2(Sb^2Cl^3) = 4SbCl + C^4H^3Cl^2, HCl$, cette nouvelle liqueur traitée par la potasse caustique a fourni à Regnault le gaz d'éclairage bichloré $C^4H^2Cl^2$. Le nouveau gaz en traversant dans une solution de Sb^2Cl^3 donne de la liqueur des Hollandais bichlorée $C^4H^2Cl^4$ ou C^4HCl^3, HCl.

$C^4H^2Cl^2 + 2(Sb^2Cl^3) = 4(SbCl) + C^4HCl^3, HCl$. La liqueur bichlorée traitée par la potasse a fourni à M. Regnault du gaz de l'éclairage trichloré C^4HCl^3. En traversant de nouveau ce gaz dans la Sb^2Cl^3 M. Regnault a obtenu la liqueur des Hollandais trichlorée C^4HCl^5 qui traitée par la potasse a enfin donné du gaz de l'éclairage qua tichloré ou chlorure de carbone $C^4Cl^4, HCl + KO, HO = KO, HCl + C^4Cl^4 + HO$. Comme dernier produit enfin, en traitant la liqueur trichlorée par une nouvelle dose de chlore, on obtient le composé C^4Cl^6 autre chlorure de carbone qui a pour type un composé long temps considéré comme hypothétique C^4H^6 et désigné dans les derniers temps sous le nom d'éthyle hydrogéné ou hydrure d'éthyle. ×

Le brome et l'iode donnent lieu aussi à des liqueurs des Hollandais bromées et iodées. Comme on a vu M. Regnault s'occupant du gaz de l'éclairage, en plus il a fournissant aussi des produits de substitution en tout semblables à ceux que nous venons de passer en revue.

Ether simple. (Oxyde d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$)

Si au lieu d'employer une partie d'alcool seulement sur 6 de SO^3HO on emploie des parties à peu près égales 70 d'alcool et 100 de SO^3HO, si on met on chauffe le mélange à 140° et pas au dessus, on obtient l'éther simple découvert par Valérius Cordus étudié par Fourcroy et Vauquelin et par tous les grands chimistes de ce siècle. L'éther a donné lieu à de nombreuses théories dont nous avons exposé les plus importantes, théories enfin couronnées par celle de l'illustre Williamson dépositaire.

Préparation. La préparation de l'éther se fait plus facile ment dans l'appareil ci-dessus que dans un ballon d'verre. Une cornue en verre destinée à renfermer le mélange est chauffée au bain de sable de manière à ne pas dépasser 140°; un thermomètre plongeant dans le mélange est indispensable. Cette cornue communique d'une part avec un flacon tubulé à 2 ouvertures, renfermant de l'alcool à 40 degrés (la communication entre le flacon et la cornue pouvant être interrompue par un robinet) et l'autre avec un ballon muni d'un réfrigérant et ensuite de 1er réfrigérant, puis pour prévenir autant que possible la perte d'éther par suite des accidents, on fait communiquer le ballon à l'aide d'un tube avec un aspirateur ordinaire renfermant dans un condensateur en verre rempli de glace, on condense dans jusqu'à deux verres tiers d'éther. Cela fait on met le dans une bouteille d'alcool et l'on agite en ayant soin de renouveler peu à peu et en agitant dans cette, le mélange alors refroidi est introduit dans la cornue, on porte à l'ébullition et dès que l'éther commence à distiller on fait arriver dans la cornue un filet continu d'alcool de manière que le liquide reste toujours à le même niveau dans la cornue. Pendant que la vitesse quantité de SO^3 prédominant et devient des quantités indéterminées

©BIUP

440

d'alcool, il en est pas ainsi, dans le cas contraire l'éther se détruit mais, si on agit avec
soin pendant quelques jours il donne enfin l'éther de l'huile pesante de vin et le nouveau
dérivé de l'alcool, il faut alors changer et compléter 80°. Le produit brut retient de l'eau
distillée, de l'éther, de l'alcool, quelquefois des traces de SO³H₂O ou SO², on les enlève d'abord
avec soude en le lavant à l'eau chaude de CO_3Na_2O puis on le rectifie sur $CaCl_2$
et on finit sur de la chaux. On obtient ainsi un liquide mobile, très clair, d'une
odeur agréable et caractéristique, dont la formule rationnelle est non pas C^4H^5O
mais $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$, comme le prouve sa densité $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ correspond bien à 2 vol.
comme la formule de l'alcool $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ tandis que C^4H^5O correspond
seulement à 2 vol. ce qui est contraire à une anomalie entre les 2 corps si
nombreux, ce qui le prouve encore, c'est l'expérience de Williamson; on traite
l'alcool sec par du chlorure d'éthyle, il se dégage du HCl et il se forme un corps qui a pour
formule $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ / $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$; il est absolument
le même que l'éther simple, il est donc l'éther simple, résultant de la permutation intime
du oxygène de l'alcool, par la moitié de laquelle il se trouve en raison de la théorie de Williamson,
que l'éther est de l'alcool $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ dans lequel H a été remplacé par l'éthyle.
Il est un mélange de 2 parties d'éther simple, sa densité est 0,7237, il bout à 35°,6. Il se dissout dans 10 parties d'eau et en toutes proportions dans l'alcool.
Il dissout certaines matières mieux encore que l'alcool, il dissout 1/37 de soufre
et 1/89 de phosphore, l'iode et le brome y se dissolvent facilement, l'éther
dissout certaines substances molles (graisse, jus, extractif) et en laisse certaines
autres abandonnées par évaporation des matières qui retiennent de l'éther en
proportions variables et rendent difficile son enlèvement, cet éther semble jouer le rôle d'eau
de cristallisation. Quand on fait passer au rouge blanc une bulle de gaz olifiant

Propriétés.

chauffé au rouge, il se produit alors des hydrocarbures et de l'aldéhyde.
Lui n'oublie que l'éther dans les conditions ordinaires n'est ni dans un flacon de fermant
à l'éther, on ne prend un fil de platine, on chauffe bientôt que ce fil devient incandescent
et détermine en effet la gélification de l'éther et cette action chimique développe assez
de chaleur pour rendre le fil incandescent, il se forme ici de l'acide acétique et
l'aldéhyde, l'éther ne brûle pas, puisque dans la transformation même qui
détermine l'incandescence du fil de platine, l'éther brûle avec une flamme
blanche, lumineuse, plus éclairante que celle de l'alcool. L'éther
mélangé avec de l'oxygène constitue un véritable mélange détonant qui peut
causer de graves accidents. Le chlore fournit des produits chlorés de substitution,
l'éthol bichloré $C^4H^8Cl^2O^2$, bichloré $C^4H^3Cl^2O$, quadrichloré $C^4H^2Cl^6O$,
quintichloré C^4HCl^5O et enfin perchloré C^4Cl^6O, on en connaît des chlorures
et l'éthol. Le brome et l'iode SO^3HO ne forment pas de combinaisons avec
l'éther, il ne produit pas de sulfate d'éthyle. Cependant Jacquemin a décrit une
sorte de combinaison de l'éther et de SO^3H qui n'est pas du sulfate d'éthyle;
tous ont dans le liquide du commerce de l'éther en quantité par conséquent
l'éther de l'éther, c'est l'une des principales impuretés qu'on doit éliminer.
Il se forme de plus un troisième tête à la préparation de SO^3HO contenu
dans le liquide du commerce. C'est bien là une combinaison, la composition
en est une preuve suffisante, mais ce qui prouve que ce n'est pas du sulfate
neutre d'éthyle, c'est que si on le compose en ajoutant de l'eau, l'eau pure
ou de l'eau de gaz l'éther n'empêche de l'acide et nous l'éther en liberté. Depuis
Jacquemin l'eau pourrait encore ici le rôle d'eau de cristallisation de
combinaison et cette combinaison serait un analogue de SO^3 hydraté.

©BIUP

444

L'acide nitrique dévient nitreux, le contact des acides sulfureux et carbonique, quelque fois la décomposition va encore plus loin. L'acide chlorhydrique, sous la double influence de la chaleur et de la pression détermine l'éther en dégageant de l'eau et de l'éther chlorhydrique. L'éther est employé en pharmacie pour préparer certains extraits et teintures dans les laboratoires il sert à préparer le bromure d'éthyle, certains corps organiques par suite de l'éthérification et enfin comme agent anesthésique.

Acide Sulfovinique. $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^4$

Ce corps se prépare en chauffant au bain-marie à 100° environ (l'ébullition commence à 120°) un mélange à volumes égaux de $S^2O^6H^2$ et de C^4H^5O,HO on obtient alors la réaction indiquée par la formule suivante $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ C^4H^5H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$. L'acide sulfovinique peut être considéré comme un sulfate acide d'éthyle, pour l'obtenir pur, on étend d'eau le produit de cette réaction, puis on le sature par du carbonate de baryte, le carbonate de baryte est insoluble, l'acide sulfovinique forme du sulfovinate de baryte soluble, et l'acide sulfurique employé en excès donne du sulfate insoluble, qui est séparé par filtre, et la dissolution abandonne par évaporation des cristaux réguliers et rendent magnifiques de sulfovinate de baryte. Ces cristaux sont purifiés par des cristallisations successives, puis on les dissout et on les précipite à l'état de S^2BaO à l'aide de $S^2H^2O^8$ qui chasse l'acide sulfovinique, on filtre de nouveau et par évaporation à la lumière on obtient un liquide sirupeux incolore, d'une saveur très acide, c'est l'acide sulfovinique. Chauffé au contact de l'air à 140° il donne de l'éther et de l'$S^2H^2O^8$ régénéré. $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.H \end{matrix}\right\} O^4$. Chauffé au contact de l'eau il donne de l'acide sulfurique et de l'alcool $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$. Cette réaction est complètement inverse de celle qui précède l'alcool sur l'acide sulfurique.

Dans l'acide sulfurique toutes les propriétés de l'acide sont complètement masquées ainsi il ne rougit pas le tournesol, les éléments de $S^2H^2O^8$ ne précipitent pas les sels de baryte, et tandis que le sulfovinate de baryte est complètement soluble

Détails sur quelques éthers métalliques et organiques.

1° Éther azoteux $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ AgO^2\end{matrix}\right\}O^2$.

C'est cet éther qui portait autrefois le nom d'éther nitrique, mais dont la composition et les propriétés ont été suffisamment étudiées dans ces 10 dernières années, d'abord par les différents procédés suivants: 1° On le prépare en distillant un mélange de 3 p. d'alcool à 85 avec 1 p. d'acide nitrique à 1.246 de densité. $\left.\begin{matrix}NO^4\\ H\end{matrix}\right\}O^2$ perd 2 eq. d'oxygène qui servent à former un acide azotique $\left.\begin{matrix}NO^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2$, en cas une partie de l'alcool et se transforme lui-même en $\left.\begin{matrix}NO^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2$; cet acide réagit sur l'alcool non oxydé pour former de l'éther azoteux.

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ AgO^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O^2$. Cette réaction est extrêmement violente, aussi faut-il en tirer parti. De chauffer la cornue à la lampe à alcool afin de pouvoir éloigner la source de chaleur dès le commencement de la réaction. Le produit de cette distillation passe dans une série de flacons laveurs contenant les 1er de l'eau pour retenir l'alcool qui pourrait passer à la distillation, les autres de l'eau salée, ce sont les flacons condensateurs d'éther; le corps insoluble dans l'eau salée surnage en couche huileuse.

2° On l'obtient encore en chauffant un mélange de 1 kg de nitrate de potasse 8 p. de SO^3HO et 9 p. d'alcool, l'acide sulfurique décompose le nitre, forme SO^3KO et NO^3HO lequel réagit sur l'alcool.

3° On le prépare encore en faisant arriver dans de l'alcool à 85 de l'acide azoteux qu'on obtient en faisant réagir AgO^2 sur l'arrêt, pour employer cette réaction M. Jacquemin donne à l'acide azoteux pour formule $\left.\begin{matrix}NO^4\\ NO^2\end{matrix}\right\}O^2$; la réaction est alors facile à exprimer: $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\ NO^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}NO^4\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ NO^2\end{matrix}\right\}O^2$ il se forme alors de l'éther azoteux et de l'acide nitrique qui agirait lui-même sur le reste de l'alcool en donnant lieu à la réaction ci-dessus.

147

Série $C^n H^{2n-2} O^4$

Acide oxalique $C^2 H^2 O^4$ correspond au glycol

Malonique $C^3 H^4 O^4$ au propylglycol

Succinique $C^4 H^6 O^4$

Pyrotartrique $C^5 H^8 O^4$

adipique $C^6 H^{10} O^4$

pimélique $C^7 H^{12} O^4$

Subérique $C^8 H^{14} O^4$

Sébacique $C^{10} H^{18} O^4$

©BNUP

448

Propriétés

C'est un liquide incolore à odeur vineuse agréable de pommes de reinette, il bout à 21°. Il se décompose spontanément en présence de l'eau et surtout en présence d'une eau alcaline en dégageant du deutoxyde d'azote et en formant dans le cas de l'eau alcaline de l'acide nitrique d'après Chevreul. La quantité de NO² qui se produit peut servir à bien le flacon renfermant l'éther azotique.

II. Éther azotique. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\NO^4\end{matrix}\right\}O^2$.

Cet éther composé a été découvert par Millon pharmacien en chef de l'hôpital d'Alger. Il l'a obtenu en faisant réagir sur l'alcool un acide nitrique très impur mêlé de HCl et de NO^3. Plus récemment cette expérience a fait un mélange de poids égaux d'acide azotique à 1,40 et d'alcool à 35°, on introduit dans une cornue 150 g de ce mélange avec 2 ou 3 g d'azotate d'urée qui détruit l'acide azotique des vapeurs nitreuses qui seraient dégagées et formées. On distille avec précaution et on produit lavé à l'eau alcaline et rectifié sur du $CaCl^2$ donne un liquide d'une odeur agréable, d'une saveur sucrée, insoluble dans l'eau, D = 1,112, qui bout à 85° et qui détone violemment quand on le soumet à une température élevée. Il est décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, donne du nitre et régénère de l'alcool.

III. Éthers boriques.

Ebelman a découvert 2 éthers boriques. Il a obtenu l'un d'eux en faisant réagir sur l'alcool du chlorure de bore, mais cette réaction du chlorure de bore sur l'alcool est la plus régulière, elle a fait à une température assez élevée. Il se forme de l'acide chlorhydrique et du borate d'éthyle. $\left.\begin{matrix}3C^4H^5\\3H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}BO\\CC^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}BO\\3C^4H^5\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3H\\3Cl\end{matrix}\right\}$ ou

Éther régulier ou éther borique neutre. $\left.\begin{matrix}BO\\3C^4H^5\end{matrix}\right\}O^6$

Le liquide résultant de la distillation est un mélange, il bout à 119, il diffère extrêmement peu par sa composition de l'éther borique ordinaire

que M. Behrens a obtenu en mettant en présence de l'alcool et de l'acide borique anhydre. Cette réaction est fort singulière et très-lente, aussi faut-il employer 8 à 10 fois pour beaucoup de plus grande somme d'alcool, ce qui rend l'éther borique cher pour l'usage et cette méthode non préférable dans la somme, ainsi avec cette réaction aussi le produit de la distillation, on chauffe modérément pour chasser l'alcool non transformé et on traite ensuite le qui reste dans la cornue par l'eau ordinaire qui détruit l'éther borique et le décompose en redonnant une forme aqueuse. Ce corps se rapproche vers 30° en formant de l'alcool et du gaz olifiant. La formule depuis Behrens serait $2BO^3C^4H^5O$, ce corps, indépendamment monatomique serait donc de la composition moléculaire de toutes les autres composés boriques qui sont tous triatomiques.

IV. Éther silicique. $SiO^2(C^4H^5)O^2$

Cet éther a été obtenu par Ebelmen et Wöhler par un procédé analogue, comme le précédent en traitant l'alcool par le chlorure de silicium, l'action est très-vive avec le mélange de ces deux corps donne lieu à un liquide incolore, d'une odeur aromatique, éthérée assez agréable, fortement réfractif, $D = 0,933$ très-volatil bouillant vers 150° au contact de l'eau cet éther se décompose et forme de l'acide silicique et de l'alcool. Quand la décomposition a lieu dans un flacon mal bouché sous la pression de l'air, il se dégage par conséquent, l'acide silicique se dépose sous forme de cristaux réguliers.

V. Éther acétique.

L'éther acétique a été découvert en 1759 par Lauraguais, en soumettant à des distillations successives un mélange d'alcool et d'acide acétique et traitant le produit par le chlorure de calcium, mais en ajoutant

©BNUP

©BNUS

452

SO^3 concentré, la formation de l'éther devient rapide, répondant l'éthérification par $C^4H^6O^2$ sans l'aide de SO^3HO se fait mieux si on a laissé les deux corps au contact pendant 8 à 10 jours. On prend ordinairement 6 p. d'alcool à 90°, 4 p. de $C^4H^6O^2$ concentré et 1 p. de SO^3 le commercial; on chauffe le mélange et on continue la distillation jusqu'à ce que l'on ait retiré un volume de liquide à peu près égal au volume d'alcool employé. L'action de SO^3 dans cet éthérification a été longtemps regardée comme action de présence, M. Williamson par sa nouvelle théorie a mis fin à toute recherche intérieure; voici d'ailleurs les 2 mouvements chimiques dont le 2ème est la formation de l'éther.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} S^2O^6 \\ H,H \end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix} S^2O^6 \\ C^4H^5H \end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} S^2O^6 \\ H,H \end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}O^2$$

Il se forme d'abord de l'acide sulfovinique par action de SO^3HO sur l'alcool, et cet acide vinique en présence de l'acide acétique donne acide de l'éther acétique et SO^3 régénéré.

On peut aussi employer un acétate et du SO^3HO au lieu d'acide acétique, le produit qui résulte le mieux consiste à dissoudre 16 p. d'acétate de plomb anhydre avec 4 p. d'alcool et 6 p. de SO^3HO concentré ou encore 100 p. d'acétate de soude 15 p. de SO^3 et 6 p. d'alcool à 85°. Le produit brut de l'une ou l'autre de ces opérations retient toujours de l'acide acétique ou même sulfurique et de l'alcool, pour le purifier on lave à l'eau tiède et on distille du NaO,CO^2 puis à l'eau pour qui dissout tout l'alcool et ne dissolvant que des traces d'éther acétique. L'éther lavé se sépare en couche huileuse, on le sèche et on rectifie sur CaO.

Acétate 140
Alcool 250
SO^3 200

L'éther acétique est liquide, incolore, d'une odeur douce et agréable; D = 0,89. L'eau en dissout environ 1/9 de son volume, il est volatile en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois; il bout à 74°, il dissout les résines, les huiles essentielles et en général les substances solubles dans l'éther.

Les éthers chauffés au contact de l'hydrate potassique donnent comme les autres éthers un sel de potasse, de l'acide acétique et l'éther de l'alcool régénéré.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

L'ammoniaque transforme l'éther acétique en alcool et acétamide.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$$

VI Éther Oxalique $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\2C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$

On obtient cet éther en distillant rapidement 4 p. d'oxalate de potasse avec 5 p. de SO^3HO et 4 p. d'alcool à 90°. Le liquide qui distille n'est pas de l'éther oxalique pur, il peut être acide ou au contraire contenir un mélange de l'acide oxalique. De plus il retient de l'alcool, quelquefois même de l'eau et de l'éthyle; pour le débarrasser de ces éléments étrangers on le chauffe séparément pendant une heure dans un bain d'alcool et on le distille. L'acide oxalique ne se distillant pas, on obtient d'abord l'éther pur, l'éther alcool se sépare en couche huileuse, par lavage on lave ensuite à l'eau pure et on le rectifie sur de la chaux en ne retenant que ce qui passe à 184° température de l'ébullition de ce corps.

Il importe de chauffer complètement le mélange d'éther oxalique seul, au contact de l'eau il se décompose assez rapidement en alcool et en acide oxalique.

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\2C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}H^2\\2C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

L'éther oxalique est liquide, incolore, oléagineux, $D = 1,0029$ à l'ébullition 184°, son odeur est aromatique. Si on chauffe 1 eq. d'éther oxalique avec 1 eq. de potasse caustique, il y a formation d'alcool et d'oxalovinate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Mais si on prend 2 eq. de KOH pour un seul eq. d'éther il se forme 2 molécules d'alcool et l'oxalate neutre de potasse.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\2C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\2K\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\2C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4.$$

©PIUP

Zinc-Ethyle $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Zn^2$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\} \cdot \left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\Zn\end{matrix}\right\} \cdot \left.\begin{matrix}Zn\\I\end{matrix}\right\}$$

On distille et on recueille le gaz éthyle dans un atmosphère de gaz de l'éclairage.

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur forte. D° 18° = 1.184, Décomposable en Iode et Valeur. Il brûle à l'air avec une flamme bordée de vert.

L'ammoniaque transforme à froid l'éther oxalique en oxamide et en alcool.

$$\left.\begin{matrix}C^4O^6\\2\,C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4+Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.=\left.\begin{matrix}H^2\\2\,C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4+Az^2\left\{\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Mais si on fait agir sur l'éther oxalique en excès une dissolution alcoolique d'ammoniaque, on forme une substance cristalline découverte par Dumas et Boullay, l'oxamethane ou éthoxalate ammonique.

$$\left.\begin{matrix}C^4O^6\\2\,C^4H^5\end{matrix}\right\}O^4+Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.=\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2+Az\left.\begin{matrix}H^2.C^4O^6\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2,$$ oxamate d'éthyle ou éthoxamique.

7°. Éthérification par le gaz HCl.

(Procédé général pour préparer tous les éthers ~~acides~~ gras.

Les acides gras en général ne peuvent pas agir directement sur l'alcool pour se transformer en éthers. Le mélange de l'acide stéarique et de l'alcool, vous n'avez que de l'alcool et vous dégagez 100 fois 100 fois vous n'avez que de l'alcool, mais si mettant vos acides en dissolution dans l'alcool, vous y faites passer un courant de HCl jusqu'à saturation, que vous chauffez ensuite cette dissolution de manière à éliminer la combinaison, vous avez comme résidu de l'éther stéarique et du HCl après comme avant. Par ce procédé on peut préparer tous les éthers gras inimaginables. L'action du HCl dans cette préparation est long temps restée inexplicable, la théorie de Williamson est venue nous éclairer la dessus. L'acide chlorhydrique joue ici comme SO^3H^2O dans la préparation de l'éther éthylsulfurique. Il agit sur l'alcool en formant du chlorure d'éthyle composé plus facile, avec l'acide gras le chlorure agit facilement en régénérant le HCl et en formant l'éther gras. Voici les 2 moments chimiques.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}H\\C\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}C^4H^5\\CC\end{matrix}\right\}\quad\|\quad 1^{\circ}.\ \left.\begin{matrix}C^4H^5\\CC\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^{34}H^{33}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^{34}H^{32}O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

L'éther formé il suffit de le laver, il est insoluble dans l'eau on traite le produit brut par l'eau bouillante qui dissout HCl et précipite l'éther gras, ou plutôt l'éther gras vient surnager, on l'eau bouillante et on coagule par refroidissement, on le lave encore 2 ou 3 fois à l'eau bouillante pour lui

en bitter l'alcool et le reste du H^2O qui pourrait contenir, dont le cas de l'éther pour ne pas mentionner les éthers. Mais si l'éther est volatile, éthers sulfurique, malique, citrique, il faut le prendre le produit de la réaction de l'acide sur l'alcool, et le retirer par du carbonate de soude (il se forme du $ClNa$ soluble) restent donc en présence deux corps volatils dans l'eau, l'alcool, l'éther et $ClNa$. On agite le mélange avec l'éther ordinaire C^4H^5O qui dissout l'éther composé et ne dissout pas le sel marin. On retire ensuite au moyen d'un siphon la $ClNa$, l'éther simple et l'alcool. On distille les premiers et l'éther composé se recueille alors, soit lui-même.

Alcool sulfhydrique $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2$ (Mercaptan)

On connaît 2 combinaisons analogues à l'éthyle radical hypothétique, la 1re dont l'alcool sulfhydrique est formé est $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2$, il correspond par conséquent à l'alcool ordinaire $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$, la 2e est l'éther sulfhydrique $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2$ qui correspond par conséquent à l'éther simple. On prépare l'alcool sulfhydrique en faisant passer un courant d'éther sulfhydrique dans une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potasse $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2$ ou KS, SH. (Note. On obtient très aisément cette solution de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2$ en faisant passer jusqu'à refus un courant de HS dans une solution alcoolique de potasse caustique.) Cette dissolution étant mise dans une cornue on fait arriver le courant de C^4H^5Cl en chauffant légèrement cette cornue, $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$. Le produit qui passe à la distillation est liquide incolore, assez mobile, plus léger que l'eau, à peu près insoluble dans l'eau, il se dissout à l'aide de l'alcool et de l'éther, il bout à 36°. Le corps est devenu dans son nombre d'analogues sous le nom de mercaptan, ce mot est une abréviation de mercurium capiens et lui a été donné pour rappeler avec quelle facilité il se combine à l'oxyde de mercure et aussi de mercure métallique. Il forme avec ces derniers, et en effet avec presque tous les métaux, des composés

$D = 0.842$

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ Hg \end{array}\right\} S^2 \\ \left.\begin{array}{l} Hg \\ Hg \end{array}\right\} O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \end{array}\right\} S^2 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 2\left(\left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ Hg \end{array}\right\} S^2\right) \\ 2\,HO \end{array}$$

bois d'orme qu'on a appelé éther capritique de l'éthérure et qui n'est autre chose qu'un sulfure d'éthyle et de mercure comme le prouve cette équation

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}Hg\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\Hg\end{matrix}\right\}S^2$ Le mercaptan précipite aussi les sels de plomb en formant de l'alcool sulfo-plombique.

Éther sulfhydrique. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2$

Ce corps s'obtient par un procédé tout à fait analogue, seulement au lieu de sulfhydrate de potasse, on emploie une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2$. Pour obtenir cette dissolution on divise en 2 parties égales une solution alcoolique de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$ on sature la 1re de gaz sulf. de HS, puis on ajoute la 2e partie, le mélange donnera bientôt à la monosulfure $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$. On fait donc arriver dans la dissolution alcoolique un courant de $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ on chauffe la cornue et on recueille dans le récipient un liquide d'une odeur très agréable qui bout à 75°,2 D = 0,825. Il faut éviter des contactmètres avec les vapeurs de ce corps en le traitant par du sulfhydrate ou de l'éthérure platinique.

Type Chlorhydrique. Éther chlorhydrique $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$.

On prépare ce corps en soumettant à l'action de la chaleur de l'alcool saturé de HCl ou encore en chauffant un mélange à volumes égaux de HCl du commerce et d'alcool, ce dernier produit en plus petite quantité, cependant il donne moins d'éther que le 1er sans doute parce que n'ayant pas été soumis à une saturation préliminaire d'alcool.

L'éther brut, dans les 2 cas passe d'abord dans 2 flacons, le 1er contient de l'eau des traces de HCl qui aurait pu passer à la distillation, le 2e contient de SO^3HO concentré qui a pour but de dessécher l'éther; puis il se condense dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Cet éther est liquide, incolore, soluble dans 24 p. d'eau, très-volatile, son odeur

ou les plus agréables, il est très volatil et bout à 12°, aussi vue la forte tension des vapeurs on est prudent de le conserver dans des flacons bien bouchés entourés d'un mélange réfrigérant. D=0,874. Il se précipite par le nitrate d'argent, traité avec une flamme bordée de vert en produisant de l'eau, du CO^2 et de la HCl qui se recombinent à sa première de précipiter le nitrate d'argent. Regnault en montrant cet éther à l'action du chlore a obtenu une série de composés chlorés qui par leur formule se confondent avec les composés chlorés de substitution de la liqueur des Hollandais mais qui en diffèrent par leurs propriétés.

Dérivés de l'éther chlorhydrique

En traitant l'éther chlorhydrique par un courant de chlore, il a obtenu un corps qui a pour formule $C^4H^4Cl^2$, isomère avec le composé de la liqueur des Hollandais $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}+Cl^2$ et $\left.\begin{matrix}C^4H^4Cl\\Cl\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ mais s'en différe en ce que la potasse caustique agit dans ce dernier cas sur lui et que le brome forme pas en présence de l'hydrate de gaz de la lacune protéiques, Regnault l'appelle éther chlorhydrique monochloré. Traité par un nouvel excès de chlore il a fourni successivement à Regnault $C^4H^3Cl^3$ éther chlorhydrique trichloré; $C^4H^2Cl^4$ éther tétrachloré, C^4HCl^5 éther quintichloré isomères de la liqueur des Hollandais mono, di, trichlorée, mais qui en diffèrent par l'action de la potasse qui n'agit pas sur les éthers di, tri, quadrichlorés ce qui leur forme les homologues des Hollandais mono, di, trichlorée en gaz de la lacune di, tri, quadrichlorée. Enfin si on prolonge l'action du chlore, on arrive à $C^{16}Cl^4$ éthérine de carbone ne qui est la forme de la série des liqueurs des Hollandais chlorées.

Éther bromhydrique

L'éther bromhydrique mérite une importance par ses applications que l'éther iodhydrique obtient en traitant le bromure de phosphore sec et bouillant et chauffant le mélange. Cet éther bout à 40°. Liq. incol. d'une suffocante

Cl 1 Alcool 40 Dz 8 $\left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Cl \\ 3\left(\begin{matrix} C^4H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right)O^6 \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} 3\left(\begin{matrix} C^4H^5 \\ 3Cl \end{matrix}\right) \\ + \\ \left(\begin{matrix} Cl^2 \\ H^3 \end{matrix}\right)O^6 \end{matrix}$

©BTUP

464

Ether iodhydrique $(C^4H^5)I$

Cet éther est plus facile à manier et à préparer, mais qu'il est toujours facile de faire entrer l'iode en dissolution alcoolique et que ce corps est moins dangereux à manier que le brome.

On le prépare en chauffant une dissolution alcoolique d'iodure de phosphore, mais cet iodure préparé, et l'iodure dans la cornue même, à cet effet on dissout du phosphore dans l'alcool, on chauffe et on y verse de la teinture d'iode, il se forme d'abord PhI^3 qui réagit ensuite sur l'alcool. On représente une partie du phosphore se transforme en phosphore rouge et le rendement est moindre que le rendement théorique. On peut obtenir rigoureusement la quantité théorique en suivant le mode ci-suivant. On emploie donc d'abord le phosphore au moyen d'un fil de platine ou d'une simple ficelle dans la teinture d'iode, on ajoute juste de moins que l'on en faut pour décolorer tout le phosphore, quand la teinture d'iode est complètement décolorée, on y ajoute une nouvelle dose égale à la 1re, quand cette 2e dose est à son tour décolorée, on met la moitié de la quantité théorique de teinture, enfin quand le tout est décoloré on distille cette solution alcoolique de PhI^3 et on obtient alors une quantité théorique d'éther iodhydrique. $\left.\begin{matrix}Ph\\I^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}3(C^4H^5)\\3H\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3(C^4H^5)\\3I\end{matrix}\right\}$

L'éther distille mêlé d'alcool non décomposé, l'acide phosphoreux reste dans la cornue. Le produit de la distillation est lavé à l'eau pure qui retient l'alcool et précipite l'éther, on décante et on rectifie sur $CaCl^2$. Il est un liquide incolore, bout à 64°8, a une odeur aromatique, $D = 1,920$. L'éther iodhydrique se décompose à l'éther surtout quand il est exposé à la lumière, il y a dégagement d'iode. Aussi si on veut employer de vieux éther déjà âgé, il est bon de le laver par HO qui décompose de l'HI, de le sécher et de rectifier sur $CaCl^2$. Si on enflamme de l'éther iodhydrique il est décomposé et il y a de l'HI, quand on fait passer sa vapeur dans un tube en porcelaine chauffé

Propriétés

au rouge, il se décompose en hydrogène et en iodure de éthylène ou liqueur des Hollandais iodée et en éthylène. Cette décomposition est due à Hofm.

$2\left.\begin{matrix}C^4H^5\\2I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\I^2\end{matrix}\right\} + C^4H^4 + H^2$. Ce corps est uniquement employé pour obtenir des bases ammoniacales, par exemple l'éthylamine par ex.

Type Ammoniaque

Ce type a pour représentant principal l'éthylamine. $Az\left\}\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H.\end{matrix}\right.$

Éthylamine.

Ce corps a été découvert par Würtz, voici comment : en grand chimiste en traitant le cyanate de potasse par le sulfovinate de potasse, il avait obtenu un corps qui est décrit dans beaucoup d'ouvrages sous le nom d'éther cyanique, il lui avait trouvé pour formule $\left.\begin{matrix}C^2Az\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$. Würtz voulant vérifier si ce corps était bien de l'éther cyanique, le soumit à l'action de KO,HO. Il était du cyanate d'éthyle il devait régénérer par action de KO,HO il se dédoublait en cyanate de potasse et en alcool. Mais Würtz comptait bien obtenir de l'alcool régénéré et de l'eau C^4H^6O mais il obtint un gaz d'une odeur ammoniacale très-prononcée, il condensa le vapeur de ce gaz et il fut frappé de trouver l'éthylamine, en traitant le cyanate de méthyle il obtint le résultat de l'action de KO,HO sur le sulfométhylate de potasse par exemple KO,SO³,C^2H^3O il obtient avec la méthylamine. Plus tard Hoffmann a trouvé d'autres méthodes pour préparer les amines, mais aucune n'a pu rivaliser avec la méthode de Mr Jacquemin au sujet de la formation de l'éthylamine par le procédé de Würtz. En considérant l'éther cyanique comme un éther cyanique on ne peut rendre compte de quelque manière qu'on s'y prenne à expliquer la transformation de ce corps en éthylamine. Cependant on admet la manière de voir de Jacquemin on admet

Zinc-Méthyle $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Zn^2$.

Le corps se prépare en ~~traitant~~ distillant un mélange d'iodure de méthyle et de zinc; il faut opérer dans une atmosphère de gaz de l'éclairage. C'est un corps liquide incolore, mais il se solidifie à −22°. Il bouillonne à 118°. D = 1.182

L'alcool et l'eau en font les composants.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Zn^2 + \left.\begin{matrix}2H\\2H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}H^2 + \left\{Zn\,O.\,HO\right\}^2.$$

$$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^4 \left.\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K\\K\end{matrix}\right\}O^4$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}KK\\HH\end{matrix}\right\}O^4 \left.\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

$$\left.\begin{matrix} Ag\,H^2\,C^4H^5\,H \\ I \\ Ca \\ H \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} Ag\,H^2 \\ C^4H^5\,H \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \quad CaI$$

assez facilement. M. Wurtz a pu prouver la première constitution de cet éther organique. De nombreuses expériences l'ont conduit à prouver que le corps obtenu par Wurtz était ~~un éther~~ ~~organique ce que Hofm. appelait de l'ammoniaque~~ ~~Le qu'on avait cru~~ en un mot un isomère de l'éther organique, mais le groupement moléculaire y est tout différent et serait après l'ammoniaque représentée par la formule $\left.\begin{matrix}Az\\H^2\\H\end{matrix}\right\}$ $C^4H^5 = Az\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right.$ et $\left.\begin{matrix}Az\\C^2O^2\end{matrix}\right\}(C^4H^5 + \left.\begin{matrix}H^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Az\\K^2\end{matrix}\right\}(C^4H^5 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$ représentant l'action de KO sur l'urée de l'éther organique.

Procédé de Wurtz. Wurtz chauffe donc une urée avec un éther organique et la potasse, conduit les vapeurs dans un réservoir contenant de l'éther et obtient la diéthylamine. Il fait ensuite cristalliser dans l'alcool le chlorhydrate d'éthylamine qui est décomposé par la chaux.

Procédé de Hoffmann. Le mode de préparation de Hoffmann est plus général et peut servir à préparer toutes les ammoniaques composées, et voici en quelque sorte la diéthylamine. On met dans une cornue une dissolution alcoolique d'éther iodhydrique et on y fait passer un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à refus, puis on chauffe la cornue à la digue bouché et les vapeurs qui s'en dégagent passent dans un réservoir contenant de la potasse pour retenir les vapeurs étrangères (alcool, éther iodhydrique non décomposé), puis vient s'y condenser et retourner dans la cornue, cette disposition a pour but de faire entrer en combinaison le plus grand nombre des corps mis en présence. Quant à l'éthylamine elle reste dans la cornue combinée à l'acide iodhydrique à l'état d'iodhydrate d'éthylamine ou d'iodure d'éthylammonium dans la réaction. $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\} + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}$. On sépare ensuite la solution pour chasser l'excès d'alcool et on fait cristalliser. Les cristaux purifiés sont mêlés avec de la chaux vive, placés dans un petit ballon, le mélange est recouvert d'une couche de chaux vive destinée à retenir les gaz, on chauffe légèrement le ballon et

les vapeurs de l'hydramine sont condensées dans un tube entouré d'un mélange de glace, d'acide chlorhydrique et de sel marin. $N_2H^4 + HCl = NH^4Cl + N_2H^3$ elle s'enflamme en opérant la formation de l'hydramine dans des tubes secs et à la lampe mais on a reconnu plus tard que la manipulation était à peu près inutile.

Propriétés

L'hydramine est liquide à la température ordinaire, très mobile, répand une odeur d'ammoniaque très prononcée, qui piquait les yeux et les plus courageux. Elle est très volatile et bout à 119° comme l'ammoniaque et l'densité de sa vapeur, le poids des vapeurs étant 16 fois au contact de H2O, entièrement dissoute à la température ordinaire et bouillante avec une flamme violette. D = 0,6964, D de vapeur = 1,594. Comme l'ammoniaque il se dissout presque en toutes proportions dans l'eau, cette solution se nomme hydrate d'hydramine ou oxyde d'hydrammonium, précipite les sels de platine, précipite les sels de cuivre et bleuit avec, précipite en donnant le bleu les sels de cobalt comme l'ammoniaque liquide, mais ne précipite ni précipite en présence d'un grand excès d'hydramine liquide. Elle précipite aussi avec l'ammoniaque les sels de zinc.

$C^4H^5 H^2 A_2 \}O^2$ 1-18

Ce qui la distingue de l'ammoniaque liquide c'est que l'ammoniaque précipite les sels d'alumine sans pouvoir les précipiter en dissolution dans un excès de réactif; tandis que le précipité formé par l'hydramine dans les solutions alumineuses se redissout facilement dans un excès de réactif. Cette réaction peut être mise à profit pour séparer les sels de fer des sels d'alumine dans une analyse de minerai, l'hydramine précipitant les sels de fer comme celle d'ammoniaque, mais redissolvant le précipité d'alumine dans un excès de réactif. Hofmann a étudié le nombre d'hydrates de l'hydramine, mais nous ne citerons que ceux qui ont été mis en évidence en traitant les sels par leur mélange avec l'hydrate d'hydrate d'

©BIUP

La Propylamine $\left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ d'un appl médic.
Or la ppre an

L'Alcool propylique $\left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ existe dans l'huile de marc de raisins produit obtenu pendant la rectification de l'esprit de vinaigre qui renferme en outre l'alcool butylique et amylique.
Wurtz sépare l'alcool propylique par distillation fractionnée en recueillant la partie qui bout de 96°-97°.

L'Alcool butylique $\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ existe dans l'huile de betterave produit ayant soin dans la distillation de l'alcool de betterave. On l'obtient par distillation fractionnée en recueillant ce qui passe de 105°-115°. On fait bouillir ce liquide avec la potasse caustique et on utilise le nouveau à 108°.

$Ag\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}$ Iodure de diéthylamine $Ag\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}+\frac{I}{H}$ qui traité par la chaux vive donne la diéthylamine. Et nous l'ammoniaque traité par un 3e ep. d'iodure d'éthyle a fourni l'hydriodate de triéthylamine qui a donné la triéthylamine. Et lui ici enfin traité par un dernier $\frac{C^4H^5}{I}\}$ a donné l'iodure de tétréthylammonium, qui traité par de la potasse a fourni de l'hydrate de tétréthylammonium $Ag\{C^4H^5\}I+KO,HO=KI+Ag\{C^4H^5\}O,HO$. C'est une base très énergique qui agit sur les autres oxydes, contient l'équivalent de la eau et l'on porte comme une base très puissante qui dégage même à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Hoffman a aussi obtenu des ammoniaques, par mode de radicaux différents, parmi ces composés qui peuvent se multiplier, mêlant à l'éthyle, en voici une. En traitant l'iodure de méthyle par triéthylamine on obtient de l'iodure de méthyltéthylammonium et par suite la méthyléthylamine (base de la chaux $Ag\{C^4H^5\}$ $\frac{C^2H^3}{H}$ traité par l'iodure d'amyle fournit la méthyléthylamylamine $Ag\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}$ qui enfin traité par l'iodure de méthyle donne de l'iodure de méthyléthylamylammonium $Ag\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\\C^{10}H^{11}\\C^{12}H^{15}\end{matrix}\right\}$ analogue de l'iodure de tétréthylammonium, et cet iodure traité par l'oxyde d'argent forme une dernière base $Ag\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\\C^{10}H^{11}\\C^{12}H^{15}\end{matrix}\right\}O,HO$.

Alcool amylique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Nous passerons sous silence l'alcool propylique découvert par Chancel et qui bout à 96°, l'alcool butylique qui bout à 112° et dont la découverte est due à Wurtz pour arriver à l'alcool amylique ou huile de pommes de terre, ce nom l'alcool a été découvert par Balard, on le rencontre surtout dans l'alcool propylique et butylique dans l'eau de vie de maïs ou encore dans les résidus des distilleries à vapeur de vin de fruits ou même de vin, il se mélange avec lui au commencement sous le nom d'huile de pommes de

tème brute. Pour obtenir de l'alcool amylique pur, on distille le produit dans une cornue on ne recueille que ce qui passe à 132° ou plutôt on change le récipient au moment où le thermomètre de la cornue marque 132°. À cette température on recueille un liquide incolore, assez fluide mais moins fluide que les alcools qui le précèdent dans la série $C^{2n}H^{2n+2}O^2$; il prend de cure d'eau assez dangereuse, brûle avec une flamme très éclairante, aussi les distilleries du nord-ouest en allument avec de l'alcool amylique brut. Il est incolore, densité $D = 0,812$. Pdeg. ébull. = 3,147.

Son histoire chimique est très intéressante, en chauffant cet alcool amylique, il se forme le corps $C^{10}H^{10}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2$, traité par des corps très avides d'eau il donne un hydrocarbure l'amylène $C^{10}H^{10}$ appartenant à la série de l'éthylène C^4H^4.

Amylène — L'Amylène se prépare à proximité en faisant travailler de l'alcool amylique en présence du chlorure de zinc, cette distillation donne lieu à 3 produits liquides :

1. l'amylène qui bout à 39°; 2) le paramylène qui bout à 190° et le métamylène qui bout à 300°; 3) le métamylène est le dernier terme de l'action du $ZnCl^2$ sur l'alcool amylique, il agit sur les plus fortes à cause de la haute température d'ébullition de ses composés. Ce corps est liquide, très inflammable, on a cru longtemps qu'il était propre à brûler en lui substituant du chloroforme, on a cru que son action était plus vive, mais la facilité d'inflammation du corps a donné lieu à des graves accidents qui ont fait renoncer à toutes les expériences.

Ether amylique — L'alcool amylique traité dans les mêmes conditions que l'alcool éthylique c'à d. soumis à l'ébullition en présence de SO^4H^2 fournit aussi un éther simple ou oxyde d'amyle amylique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}O^2$. Cette réaction se fait assez difficilement et l'éther qui distille est toujours accompagné d'une proportion assez forte d'alcool

©BIUP

1) Il a une odeur de choux pourris

2) odeur de benzoïne camphrée

3) odeur aromatique.

©BIUP

476

amylique non décomposé. Williamson auquel est due la découverte du véritable éther amylique conseille de traiter le produit brut par du SO^3HO qui dissout l'alcool amylique et laisse surnager l'éther pur. Balard avait obtenu un éther amylique bouillant en ébullition à 132° en traitant le chlorure d'amyle par une dissolution alcoolique de potasse, il a montré plus tard que l'éther de Balard n'était pas un éthérate simple mais bien un acide double d'amyle et de style comme l'indique la réaction de l'alcool potassé sur $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\H\end{matrix}\right\}O^2$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^{10}H^{10}\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Tel fut l'éther simple de Williamson bouillant à 176°. De plus l'alcool amylique mis dans les conditions de l'alcool éthylique fournit aussi des éthers composés dont nous étudierons brièvement les plus intéressants.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^{10}H^{10}\\C^{10}H^{10}\end{matrix}\right\}O^4$ L'éther oxalamylique se prépare en faisant bouillir dans une cornue de l'alcool amylique avec de l'acide oxalique ou du oxalate acide et SO^3. Le produit de cette distillation est lavé à l'eau alcaline puis à l'eau pure puis enfin rectifié sur du $CaCl_2$.

$$2\left(\begin{matrix}S^2O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left(\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\begin{matrix}S^2O^4\\C^{10}H^{10}\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left(\begin{matrix}S^2O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\2C^{10}H^{10}\end{matrix}\right\}O^4.$$

Ce corps est liquide, incolore, bout à 264°, il possède une odeur désagréable, odeur de pommes aigres, il est combustible, chauffé avec de la potasse caustique, ce corps se décompose en régénérant l'alcool amylique et donnant de l'oxalate neutre de potasse, un contact prolongé avec l'ammoniaque et une forte agitation finissent par le décomposer en régénérant l'alcool amylique et produisant une polyimide stable, l'oxamide.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^{10}H^{10}\end{matrix}\right\}O^2$ L'Acétate d'amyle s'obtient en faisant bouillir dans une cornue 1 p. de l'alcool amylique 2 p. d'acétate de potasse et 1 p. de SO^3 on répète à plusieurs reprises et le produit brut est lavé à l'eau alcaline puis à l'eau ordinaire, puis dessèché sur du $CaCl_2$ et rectifié; on ne recueille que ce qui passe à 125°. C'est un liquide incolore, d'odeur agréable plus légère que l'eau, d'une odeur de poire, ainsi lui a-t-on donné dans le

commence le nom de cette de poire, il est combustible et brûle avec une flamme éclairante, il est employé en pharmacie et plus souvent en conserve.

Le Chlorure d'Amyle s'obtient mal par action de HCl sur l'alcool amylique, son moyen qui donne un produit plus pur et plus grand consiste à décomposer le pentachlorure de phosphore par l'alcool amylique, vive ébullition prolongée donne lieu à la réaction suivante $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\}Cl^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}Cl^2}_{1^{er}} + \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Ph\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.}_{1^{er}}$ il se forme donc du chlorure de phosphoryle ou oxychlorure de phosphore et du chlorhydrate de chlorure d'amyle qui se décompose spontanément en HCl et chlorure d'amyle.

Ce corps est liquide, incolore, odorant, d'une densité 0,8, il est combustible et brûle avec une flamme verte sur les bords, son point d'ébullition est environ 101° environ à la pression ordinaire. Il fournit une série de composés chlorés de substitution analogue à celle qui a été découverte par Regnault pour le chlorure d'éthyle.

L'Iodure d'Amyle se prépare en mettant dans une cornue du phosphore divisé dans l'alcool amylique, échauffant et y versant peu à peu une solution d'iode dans l'alcool amylique. Il se forme d'abord de l'iodure de phosphore qui réagit sur l'alcool amylique pour former de l'iodure amylique et de l'acide phosphoreux hydraté. Le produit de la distillation est lavé puis rectifié au thermomètre, on ne recueille que ce qui passe à 146°. Ce corps est liquide, incolore, d'une densité plus élevée que celle de l'alcool amylique, il est combustible, des vapeurs d'iode. Ce corps a pour formule $C^{10}H^{11}I$. Il est employé dans la préparation de l'amylamine, dans la préparation du radical amyle, en traitant l'iodure d'amyle par du zinc on obtient de l'iodure de zinc et de l'amylène une combinaison de zinc et du radical amyle et enfin l'amyle lui-même.

©BIUP

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2$$

$$\left.\begin{matrix}C^{11}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}S^2 \quad \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2$$

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2$$

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\S^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 + 2H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2 + 2H_2O$$

Les huiles de marc de raisin par distillation fractionnée donnent l'alcool caprique $C^{12}H^{13}\}O^2$ qui bout à 148°–156°
l'alcool oenanthique $C^{16}H^{15}\}O^2$ qui bout à 165°

L'alcool capryligue $C^{16}H^{17}\}O^2$ qui bout à 180° s'obtient par distillation de l'huile de ricin saponifiée avec une excès de potasse.

$$C^{36}H^{34}O^6 + H^2K^2O^6 = H^2 + C^{16}H^{17}\}O^2 + C^{20}H^{16}K^2O^8$$

L'alcool oenanthique
[illegible] à cet alcool une [illegible] de champhre [illegible] de Bohn, Clan de [illegible]

Pour avoir l'éther cétylique on traite l'alcool par Na, il se forme du cétylate de soude, qui traité par l'iodure de cétyle

$$\left.\begin{matrix} C^{32}H^{33}\}O^2 \\ H \\ + \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^{32}H^{33}\}O^2 \\ Na \\ + \\ H \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} C^{32}H^{33}\}O^2 \\ Na \\ C^{32}H^{33}\} \\ I \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} I \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^{32}H^{33}\} \\ C^{32}H^{33}\} \end{matrix}\right. O^2$$

Ce procédé est général pour les éthers [illegible].

©BIUP

Blanc de Baleine

Nous allons passer sous silence les alcools qui suivent l'alcool amylique et qui n'ont aucun intérêt pour faire l'objet du blanc de baleine qui n'est autre chose que du palmitate d'éthyle ou éther palmitique. Ces éthers à toutes les propriétés des corps gras, il se trouve surtout dans le tissu cellulaire, il entoure entre les membranes du cerveau de dessus, spécialement de cachalots, on l'emploie comme huile pour de magasine et d'éclairage, le blanc de baleine du commerce n'est pas autre chose que magasine de ces membranes. Aussi n'obtient il liquides plus ou moins de huile, on le purifie par cristallisation dans l'alcool, il cristallise en aiguilles larges brillantes, est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Il est plus grand leur que, fond à 49° et se prend par refroidissement en une masse composée de belles aiguilles et non de lames comme quand il cristallise dans l'alcool ou l'éther. C'est indore, sans couleur, il est employé dans les pharmacies et plus souvent pour la préparation des bougies qui sont transparentes quand elles sont fraîchement préparées dont la flamme est très éclairante mais qui sont d'un prix inabordable. Ce corps traité par les alcalis donne comme tous les éthers un sel métallique alcalin du palmitate de potasse ou de soude plus l'alcool éthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^{32}H^{31}O^{2} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix}\right\} O^{2} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{32}H^{31}O^{2} \\ K \end{matrix}\right\} O^{2} \text{ palmitate de potasse} + \left.\begin{matrix} C^{32}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2} \text{ alcool éthylique}$$

Le produit est dissous dans l'eau puis traité de nouveau par la potasse pour entraîner les dernières traces de blanc de baleine. On fait enfin cristalliser le produit dissous dans l'alcool et on obtient un mélange de potasse argentée paillettes brillantes, nacrées d'alcool éthylique. Ce corps fond à 50° et se solidifie à 48° en formant une masse plus ou moins bien cristallisée. L'alcool éthylique est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, il est volatile sans résidu et sans se décomposer quand on n'opère pas sur de très grandes masses.

Le seul dissolvant approprié est l'huile de térébenthine ou l'éther de térébenthine ou l'huile de baleine.

Cires.

Parmi les cires, les unes appartiennent au règne végétal et se trouvent sur les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges de beaucoup de plantes, les autres dépendent de l'organisation animale et se rattachent à nos usages et à l'économie de quelques insectes.

Cire jaune — Cire des abeilles. Quand on prend les cellules des abeilles qui ont été faites pour une purification préalable et qu'on les comprime on obtient une cire de couleur jaune qui fond entre 62° et 63°. Le produit est ordinairement coulé à une 2e fusion et coulé dans des moules. Cire blanche et cire ordinaire : la cire blanche s'obtient de la cire commune en exposant la cire ordinaire à l'air et à la lumière qui détruit ainsi une cire qui fond entre 64 et 65°. La blanchissage ne fait pas la cire en la rendant à l'état de chlore, elle se détruit mais une certaine quantité de chlore entre en combinaison, ce qui est un grand inconvénient. En réalité plus rapide que celui de l'air et à la lumière solaire on peut dans la cire jaune fondue un mélange de nitre et de SO3HO, les formé du HO, SO3 et le caude nitrique qui détruit la matière colorante jaune dans laquelle la cire. La cire des abeilles contient : 1° de la cérotine en petite quantité se dissout par alcool. 2° de la cérine très soluble dans l'alcool et qui n'est autre chose que de l'acide cérotique. 3° de la myricine presque insoluble dans l'alcool et qui n'est autre chose que du palmitate de myricyle $C^{32}H^{31}O^2 \left\{ \begin{matrix} C^{60}H^{61} \\ O^2 \end{matrix} \right\}$ ou $C^{32}H^{31}O^2$ ou $C^{32}H^{31}O^2$ correspondant de l'alcool myricique et un acide palmique. Nous avons vu en parlant de l'acide cérotique que pour séparer cet acide de la myricine, on traitait la cire blanche par de l'alcool bouillant qui dissout

à placer après la paraffine page 485.

Pseudo-alcools

Les pseudo-alcools dont la formule est écrite de celle des alcools correspondants peuvent être considérés comme des hydrates d'hydrocarbure. Ex. le pseudo-alcool amylique $C^{10}H^{11}\}O^2$.

La vérification leur procède de M. Berthelot pour la synthèse de l'alcool et amont de M. Würtz et la décomposition de ces corps. M. Berthelot traitant l'hydrogène bicarboné par l'acide sulfurique chlorhydrique qu'il soumettait à l'action de l'éthylate d'argent. Comme produit final il obtenait l'éthylate d'éthyle de la chlorure d'argent, l'éthylate d'éthyle huileux avec la pesanteur caractéristique donnait l'alcool éthylique.

M. Würtz répétant ces expériences sur l'amylène au lieu de C^4H^8 et le chlorure hydrique ou bromhydrique au lieu d'acide chlorhydrique obtient non pas de chlorure d'amyle mais le chlorure pseudo-amylique $C^{10}H^{11}H\}O^2$ et par suite l'alcool pseudo-amylique $C^{10}H^{11}H\}O^2$.

Les pseudo-alcools ne résistent point à une température de 250° à 260° et se dédoublent, paraît-il en hydrocarbure correspondant et en 2 HO.

Ils réagissent avec avidité sur les hydrates acides mais pas d'acides ou d'alcalis à froid pour former des alcools correspondants.

Traités par du bromure de zinc $C^{10}H^{11}\}Br^2 + H\}O^2$, ils donnent les alcools ordinaires dérivant du bromure.

Avec le sodium ils donnent un pseudo-amylate de sodium réaction analogue à celle que donnent les alcools ordinaires.

L'acide sulfurique concentré au lieu de donner un acide copulé produit une sulfure d'éthylène avec mise en liberté d'un gaz hydrocarbure.

L'acide azotique transforme les pseudo-alcools que nous prenons en nitrate nitrique ou quelques bases.

Les acides chlorhydrique iodhydrique bromhydrique transforment les pseudo-alcools à chaud en une valeur analogue à celle de l'action des alcools ordinaires.

$$\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10}H \\ H \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10}H \\ I \end{matrix}\right\}$$

Les éthers composés sont très instables.

Les pseudo-alcoolates traités par une solution alcoolique de potasse donnent l'hydrocarbure correspondant, l'eau et de l'iodure de potassium.

que l'alcool et la solution de potasse intervienne toutes
que l'éthor iodhydr. amylique ordin. donne l'éthor éthylamylique
de Frank et de Weidenbusch et Kolbe.

$$\left.\begin{array}{l} C^{10}H^{10}H \\ I \\ K \\ H \end{array}\right\} O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \end{array}\right\} O^2 \\ \\ \left.\begin{array}{l} C^{10}H^{10} \\ + HI \\ + 2HO \\ + C^4H^5 \\ H \end{array}\right\} O^2 \\ \\ \left.\begin{array}{l} C^{10}H^{11} \\ I \\ K \\ H \end{array}\right\} O^2 \\ \left.\begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \end{array}\right\} O^2 \\ \\ \left.\begin{array}{l} C^{10}H^{11} \\ C^4H^5 \end{array}\right\} O^2 \\ \\ \underline{KI} \\ 2\,HO.$$

La paraffine peut s'obtenir des huiles lourdes
obtenues par la distillation du goudron
en Angleterre. Cette paraffine impure est traitée par un mélange
d'alcool amylique et d'acide sulfurique
On abandonne à tout fond une 12 jours. Il se dégage SO^2
La paraffine surnage, on la lave et on la fait cristalliser
dans l'alcool.

l'acide arsénique et précipite la myricine, beaucoup insoluble dans l'alcool. La préparation est bien plus facile si l'alcool bouillant peut lui enlever les graisses. Dans ces traces de cire, la myricine n'est pas pure. $\left.\begin{matrix}C^{32}H^{31}O^2\\C^{60}H^{61}O^2\end{matrix}\right\}$ est à préparer le cétylique, comme la myricine est un éther, il suffit de saponifier par de la potasse pour en retirer l'alcool myricique, et la forme du palmitate de potasse et de l'alcool myricique $\left.\begin{matrix}C^{60}H^{61}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ alcool dont l'histoire est encore à faire, ainsi que du reste l'histoire de l'acide cérotique.

La cire commise à l'action de la chaleur se détruit en formant des traces d'acide arsénique et propionique, des HC, des CO², des hydrocarbures huileux et enfin un hydrocarbure solide (la cérotène ou paraphine) $C^{54}H^{54}$, les hydrocarbures correspondants à l'alcool cétylique $\left.\begin{matrix}C^{54}H^{55}\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Cet alcool cétylique nous le trouvons aussi à l'état de combinaison avec l'acide cérotique dans la cire de Chine qui est moins pure de cérotate de cétyle pur $\left.\begin{matrix}C^{54}H^{55}O^2\\C^{54}H^{55}\end{matrix}\right\}O^2$. Si on fond de la graine sortie de cette combinaison, si on saponifie la cire de Chine par KO, HO et on extrait de l'alcool cétylique et la cérotate de potasse.

Paraphine — La paraphine peut aussi s'extraire facilement des goudrons de bois et de houille, elle peut servir à préparer des bougies de luxe, aussi diaphanes que les bougies de blanc de baleine. Son nom de paraphine lui vient de ce que aucune de toutes les agents chimiques que nous employons ne la saisissent, n'a d'action sur elle, elle n'est attaquée ni par SO³HO ni par NO⁵HO, et après dépit de tous les essais, on n'a pas jusqu'à l'employer dans aucune combinaison. Cependant si la longue NO⁵HO concentrée l'attaque légèrement.

Voir page 483, suivi page 486 a.

Alcalis Organiques ou Alcaloïdes.

Nous avons vu comment les ammoniaques composées formaient une transition naturelle entre les alcools et les alcalis organiques, ce n'est donc pas sans raison que l'on met ici l'histoire des alcaloïdes végétaux immédiatement après celle des alcools.

Généralités. On désigne sous le nom d'alcalis organiques des composés très divers, végétal ou plusieurs artificiellement, qui possèdent comme lui et comme les alcalis minéraux, se combiner aux acides pour former des sels. Pendant longtemps on en connaissait peu, et ce n'était vraisemblablement que des corps purs ou acides. En 1805 Derosne avait déjà remarqué que la suspension des cristaux de sulfate de l'opium dans une solution de potasse, il était accompagné d'un corps alcalin. En 1817 Sertuerner est le premier qui découvrit dans l'opium un nouveau corps dont il constatait l'alcalinité mais les chimistes de l'époque refusèrent de croire à la réalité d'une nature absolue et attribuèrent à l'ammoniaque du sel dans les essais qui avaient servi à sa préparation. Ce ne fut qu'en 1817 que Sertuerner put les convaincre que l'opium contenait une substance spécifique possédant les propriétés de toute base minérale qui est par lui nommée morphine ou alcaloïde. Sertuerner avait ainsi le mérite d'être le premier à faire des recherches faites par Pelletier et Caventou, aujourd'hui la classe des alcaloïdes naturels est très grande, elle vient d'être enrichie par les alcaloïdes artificiels qui ont été découverts par Wurtz et Hoffman.

On peut dire qu'il existe 2 méthodes générales pour extraire ces corps azotés qui diffèrent suivant que l'alcaloïde est volatile ou non volatile.

Suite page 189.

Nous allons maintenant passer en revue des alcools encore monoatomiques mais correspondants à la série des acides dits aromatiques. Le radical $C^{12}H^5$ qui paraît préexister dans le radical de l'acide benzoïque nous fournira le 1er terme de cette série alcool. ce sera l'alcool phénique $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ aussi appelé acide phénique.

Ce même radical phénique nous fournira à l'hydrure de phényle ou benzine $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}$, des ammoniques composés telles que l'aniline $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

Alcool phénique $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Cet alcool encore appelé acide phénique ne cristallise pas quoiqu'on l'extraie avec bien des phases, existe dans les huiles lourdes provenant de la distillation des goudrons de houille. Il pourrait encore s'obtenir par distillation de l'acide salicylique avec un excès de chaux $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ca^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2O^4\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4$. Parmi les produits de la distillation sèche du benjoin, dans les urines des bestiaux et même de l'homme on trouve des traces d'acide phénique. On industrie pour le préparer on part des huiles lourdes dont il faut se débarrasser en les distillant entre 150° et 200°. On les traite par de la potasse caustique en poudre, il se forme une masse cristalline qu'on exprime pour en tirer les parties encore fluides. La partie expriminée est traitée par l'eau. Il se forme 2 couches, l'inférieure formée de phénate de soude, la supérieure qui est un hydrocarbure huileux inerte. On enlève la couche inférieure et on la décompose par l'acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$. L'acide phénique de Pelouze vient en paillettes solubles dans l'eau. On le purifie avec soin et on obtient des cristaux blancs altérables à la longue. Bouillant à chaud inaltéré, se colorant au contact de l'air, d'une odeur caractéristique fusible à 35°, bout sans v à 187°, D = 1.065. Cette fois qu'on attribue les effets de la fumée dans la conservation des viandes. Il est peu soluble dans l'eau guérit la

la moindre humidité le dépouille. Il est cependant assez soluble dans l'eau pour communiquer au liquide une saveur très-amère. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Comme application il sert 1° en teinture on l'emploie pour des couleurs peu solides. 2° en thérapeutique, c'est un antiphlogistique, on le donne à l'intérieur (Ho. ortheim). Il forme avec les bases des sels peu solubles, mais ne se combine pas avec l'amidon, il ne l'est à la chaleur et sous pression pour former de l'eau et de l'aniline.

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right. + 2\,HO.$$

L'acide sulfurique agit avec lui comme avec les autres alcools.

$$\left.\begin{matrix}S^{2}O^{4}\\H\\H\end{matrix}\right\}O^{4} + \left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}S^{2}O^{4}\\C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}O^{4} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$$

L'acide nitrique à divers degrés de concentration donne des produits nitrés de substitution, acides mono, di-, tri-nitrophéniques. Le plus important est l'acide trinitrophénique ou picrique. Cet acide se produit encore par action de $NO^{5}H^{5}$ sur la soie, les résines, la salicine et la indigotine, mais pour sa production et l'acide phénique on emploie plus $NO^{5}HO$ à 36° et on opère. On fait bouillir ensemble sous le entonnoir jusqu'à cessation de vap. rouges. Par refroidissement l'acide picrique se dépose sous forme de poudre jaune. On lavant cette poudre dans l'eau on y ajoutant un sel de potasse, le prénate de potasse

Acide Picrique $3\,Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{2}\\O^{4}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{2}HHH\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + 3\left\{\begin{matrix}Az\\O^{4}\\3H\end{matrix}\right\}O^{6} = C^{12}H^{3}\,3Az\left\{\begin{matrix}O^{4}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + 6\,HO.$$

qui a été attaqué par l'ammoniaque à froid du ppté.
L'acide nitrique agit peu sur elle même à 15°. 86 40 p. 1 d'acide
Soluble dans l'alcool et l'éther, peut jouer le rôle de la vie
au jaune, par très amer. Voir le nom d'amer de Welter
Il détonne aussi que ces sels lorsqu'on les chauffe brusquement.

Hydrure de Phényle ou Benzine $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}$

La benzine s'extrait des huiles légères de houille qui renferment
en outre les homologues de la benzine, toluène, cumène, xylène et
leur traite ce qui passe avant 150° par l'acide sulfurique fumant
et l'eau. On rectifie ce qui passe entre 80-85° est principalement
de la benzine. C'est la benzine commerciale. Pour l'avoir pure
il faut rectifier de nouveau cette benzine et la faire cristalliser
à — 5° ce qui a passé entre 80-85°. Les cristaux sont exprimés.
C'est de la benzine pure. On peut l'obtenir pure dès la première
fois par action de la C. Hl sur $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$ à ébullition.
$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\} + 2(Cl\,HO^{2})$. Lorsqu'elle est
chimiquement pure la benzine a une odeur aromatique, sa densité est
0.85. Elle bout à 85°, sa densité de vapeur est 2.77
Elle brûle avec une flamme éclairante, dégageant
beaucoup de suie. Elle sert comme dissolvant, comme
dégraissage. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther.
Suivant le degré de concentration, l'acide nitrique

transforme la benzine en nitro ou binitrobenzine
C12H5 / H O4 ou C12H4 / 2 H O4. La nitrobenzine ou essence
de mirbane bouillant par action de volumes égaux
d'acide nitrique fumant sur la benzine.
La binitrobenzine bouillant par action de 80 vol +
100 vol fumant sur la benzine.
La nitrobenzine a été employée comme matière première
de la fabrication de l'aniline. Elle a une odeur
rappelant celle des amandes amères, un poids 1.209
à 16 bouillant à 213°. D. 1 vapeur = 4.14, dont on dégage
facilement, et de 1 à 3° mêlée dans l'eau.

Aniline voir page 503.

Quinoléine $C^{18}H^{7}Az$ (se mettre après les couleurs d'aniline page 513)

La quinoléine ou leucol accompagne ordinairement la naphtaline et les autres produits de la distillation de la houille, existe par conséquent dans le goudron de houille, elle se forme aussi chaque fois qu'on distille un alcaloïde naturelle (Ro. 44) à une température assez élevée.

C'est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, peu soluble dans l'eau, il bout à 238°, n'est pas altéré par les hypochlorites, reste quelquefois, son caractère propre est de rester le sulfate de cuivre en bleu inaltérable par la chaleur, tandis que les autres bases précipitent les sels de cuivre à l'état d'oxyde hydraté devenant noir par la chaleur.

Naphtaline $C^{20}H^{8}$ = $H^{8}O^{4}H^{2}$

La naphtaline est un des produits du goudron de houille. Pour l'avoir pure, on la fait cristalliser dans l'alcool, ou on la sublime comme l'acide benzoïque.

La naphtaline a une odeur goudronneuse, elle cristallise en paillettes hexagonales brillantes et sublimées, fond à 79°,2, bout à 218°, insoluble dans l'eau.

L'action du chlore sur la naphtaline fournit a obtenu toute une série de composés chlorés des substitutions; par action de 100°/0 il a obtenu des composés mixtes dont le plus important

486 8)

ou le nitronaphtaline $C^{20}H^{7}\,Az\,O^{4}$.

Nitronaphtaline $C^{20}H^{7}\,Az\,O^{4}$.

La nitronaphtaline s'obtient par dissolution de la naphtaline dans l'acide nitrique à une douce température. Par refroidissement la nitronaphtaline se dépose en longues aiguilles.

Naphtylamine $C^{20}H^{7}\,H\,H\,Az$

Mr Berlamp en a traité par l'hydrogène naissant, d'après une méthode analogue à la réduction de l'aniline, et la transforme en naphtylamine $C^{20}H^{7}\,H\,H\,Az$

$$6H + C^{20}H^{7}\,Az\,O^{4} = C^{20}H^{7}\,H\,H\,Az + H^{2}\,O^{4}$$

La naphtylamine se présente en longues aiguilles incolores. C'est un alcaloïde naturel analogue à l'aniline, fournissant par l'action des agents réducteurs des couleurs fort belles.

©BIUP

©BIUP

dans l'eau ou fixe et volatile

1ère. Alcaloïdes volatils. On contuse la plante ou la partie de plante et on la distille dans un appareil ordinaire avec de la potasse caustique ou simplement avec l'alcaloïde lavé dans l'eau et mélangé intimement à de l'ammoniaque, car les plantes contiennent presque toujours des sels ammoniacaux, on sature le produit bouilli par SO^3H ou HCl et on évapore à siccité, on reprend ensuite le mélange par de l'alcool qui dissout l'alcaloïde sans dissoudre le sel ammoniacal, la solution alcoolique évaporée donne un sulfate ou un chlorure d'alcaloïde redissout, il est ensuite mélangé à une dissolution de potasse et à un volume égal d'éther, il se produit 2 couches, la couche supérieure est une dissolution éthérée de l'alcaloïde en question. Cette dissolution est distillée dans une cornue pour chasser l'éther et les dernières traces d'ammoniaque, il ne reste plus qu'à distiller l'alcaloïde en donnant lieu complètement que.

2ème. Alcaloïdes fixes et insolubles. On fait bouillir 2 ou 3 fois la plante avec une eau acidulée par SO^3 ou HCl de manière à épuiser complètement en recueillant chaque fois sur une étoffe le liquide ayant bouilli et le pois à part. On traite par de la potasse, de l'ammoniaque ou de la magnésie, de la chaux par exemple qui se trouvait à l'état de chlorure ou de sulfate et ainsi mise en liberté avec formation de sulfate ou de chlorure soluble, on recueille le précipité sur filtre et on lave à l'eau distillée, on se sert ensuite de la chaux pour précipiter l'alcaloïde et dans ce cas on obtient un compagnon de sulfate de chaux peu soluble. Dans ce cas on traite le précipité par de l'alcool qui dissout la base et en dissout peu SO^3Ca. On filtre et la solution évaporée abandonne des cristaux d'alcaloïde. Ces cristaux sont purifiés ou les purifie par cristallisation répétée dans l'alcool. Ils sont colorés ou les entoure de nouveau par SO^3H ou HCl

on traite par le charbon animal. La chaleur ainsi donnée à l'extrait sec, on filtre
jusqu'à quelque temps de contact et on précipite de nouveau la base par un alcali.
Une 2e cristallisation dans l'alcool donne alors la chlorhydrate pur.
3 Cas. Base fixe mais soluble. Dans ce cas on épuise la plante par SO^3 on
purifie par cristallisations répétées le sulfate ainsi formé et on précipite par
de l'eau de baryte, on filtre et le produit de l'opération est purifié par cristallisations
répétées dans l'alcool. On peut aussi traiter le chlorhydrate de sulfate par de la
potasse, filtre, forme alors les H, si soluble dans l'eau mais insoluble dans l'alcool.
aussi pour obtenir l'alcaloïde pur on ajoute à eau le produit et on le reprend par de
l'alcool qui dissout l'alcaloïde et l'abandonne par évaporation.
Note. Dans le cas de l'alcaloïde insoluble il peut arriver que l'alcaloïde se trouve
combiné dans la plante à des matières résineuses, pour l'obtenir pur, on en traite
les dissolutions par un grand excès de potasse ou de soude caustiques qui forment
des résinates solubles, Exp. pour l'alcaloïde de l'aconit on commence toujours
par laver une fois les matières avec eau froide qui enlève les matières étrangères
qui leur restent, il suffit alors de bien laver le précipité et de le purifier par
cristallisations dans l'alcool.

Etat de ces corps. Les alcalis organiques sont généralement fixes et solides solides, quelques uns
comme la morphine, la codéine, la strychnine, la narcotine et peut-être la somnine
se cristallisent parfaitement bien, d'autres seulement rare sont amorphes comme
la quinine. Plusieurs bases organiques sont liquides et volatiles, ex. nicotine,
conine, quinoléine; les bases solides sont insolubles, en général peu solubles
dans l'eau froide (excepté la nicotine) se dissolvent facilement dans l'alcool et l'éther

©BIUP

©BIUP

492

Leurs combinaisons salines sont en général solubles dans l'eau et avide l'air et assez régulièrement cependant leur solubilité est en général presque dans les sels à mixture sont insolubles et insipides. Les alcalis organiques ont pour ainsi dire la composition de la ammoniaque qui se volatilise sans décomposition à une température assez élevée. Quantaux bases organiques fixes chauffées ensemble elles se fondent d'abord comme des résines et puis dégagent naissance à des vapeurs ammoniacales. Plusieurs alcalis chauffés avec de la potasse se décomposent et donnent une base volatile qu'on a nommée Quinoléine. Quelques-uns détruisent complètement et donnent de l'eau, du hydrocarbures, des azotures et de l'O^{de}. La composition chimique

Composition chimique

de ces corps est loin d'être bien connue, on peut les considérer comme des ammoniaques composés, par exemple pour la conicine qui a pour sa formule brute $C^{16}H^{15}Az$; cette formule peut se représenter $Az\left\{\begin{matrix}C^8H^7\\C^8H^7\\H\end{matrix}\right.$ ainsi représentée la conicine est donc analogue de la diethylamine $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$ ce qui paraît prouver cet arrangement moléculaire, lorsque le dernier hydrogène de la conicine peut être remplacé par des radicaux organiques de mêmes fonctions, le radical chimique quelconque la conicine se comporte absolument comme les deux autres plus de Wurtz et Hoffmann. Tous les alcalis organiques ont une constitution analogue, seulement dans la majeure partie des cas nous ne connaissons de la constitution moléculaire, par induction nous sommes alors conduits à leur supposer une constitution analogue, sans toutefois avoir pu en montrer la formule des radicaux composés qui entrent dans leur formation. Ainsi la formule de la mixtine peut s'écrire $Az\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{7}\\H\\H\end{matrix}\right.$ le radical étant considéré comme stéatomique, la formule de l'aniline est bien $Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right.$; il n'en est pas de même de la quinéine, de la morphine, dont on

connaît les formules brutes mais ignore leur assigner leur formule rationnelle.
Les théories de combinaisons des chlorures avec les acides et autres sont aussi les théories de combinaison de l'ammoniaque avec ces mêmes acides. Ainsi la combinaison de $C^{12}H^{5}Cl$ avec AzH^{3} pourra être considérée comme un chlorure d'ammonium $(C^{12}H^{5})AzH^{4}Cl$ ou comme un chlorhydrate d'ammoniaque $AzH^{3}HCl$, de même aussi pour la combinaison de HCl avec l'aniline soit en tant qu'un chlorure $Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Cl$ ou bien un chlorhydrate d'aniline $Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}HCl$ ainsi pour les $C^{12}H^{5}$.
On peut donc supposer 2 cas: 1° ou bien la base se combine telle qu'elle avec les acides. 2° ou bien elle décompose de l'hydrogène de l'hydracide (dans le cas d'un hydracide) pour former un métal hypothétique analogue à l'ammonium lequel forme alors un chlorure avec le chlore restant, d'un ex. d'eau de l'oxacide (dans le cas d'un oxacide) pour former un oxyde de ce métal qui se combine avec l'acide en sorte.

1. Alcaloïdes volatils.

Nicotine.

Cette substance connue depuis quelque temps a été analysée pour la 1re fois par Barral. Depuis elle a acquis une grande célébrité par suite d'un procédé qu'elle a découvert et grâce auquel la préparation a été rendue aussi facile et Schlösing la rendit avec le plus grand soin et la donna comme procédé pour préparer en grande quantité.
Deux procédés peuvent servir à préparer ce corps, c'est d'abord le procédé général que nous allons indiquer plus haut, puis ensuite le procédé de M. Schlösing légèrement modifié par Jacquemin. On fait bouillir dans l'eau bouillante les feuilles de tabac grossièrement hachées; la décoction filtrée est

©RTUP

©BIUP

496

concentrés jusqu'à consistance sirupeuse, on traite l'extrait par le double de son volume d'alcool à 80° qui forme un dépôt abondant de matières étrangères et dissout les sels de mixture en se colorant en brun. On filtre et on répète cette 1re dissolution alcoolique jusqu'à consistance d'extrait puis on la reprend par une nouvelle alcool, on obtient ainsi une solution moins colorée et plus pure que la 1re, on l'additionne d'une 2e dissolution très concentrée de potasse et d'éther sulfurique du commerce. La potasse met en liberté la mixture en dissolution dans l'éther. On agite vivement et on sépare bientôt à l'aide d'un entonnoir la couche supérieure d'éther renfermant en dissolution la mixture plus pure que ne le font les journaux; l'inférieure est l'alcool qui retient les sels de potasse et des matières étrangères. La séparation des 2 couches ne se fait bien qu'autant que l'alcool ne renferme pas plus de 80° d'eau environ. On traite la solution éthérée et alcoolique par un peu d'acide oxalique en poudre qui forme de l'oxalate de mixture insoluble dans l'éther, et oxalate de potasse soluble, sous forme de couche inférieure et peut contenir un excès d'acide oxalique, on décante la couche éthérée et on lave l'oxalate avec une nouvelle quantité d'éther qui entraîne l'excès d'acide oxalique. L'oxalate ainsi lavé est additionné de solution concentrée de potasse et d'éther, il se forme de l'oxalate potassique insoluble dans l'éther qui retient la mixture en dissolution. Cette solution éthérée est chauffée dans une cornue munie de son récipient dans laquelle on fait passer un courant continu de gaz hydrogène. La cornue renfermée d'un thermomètre, on chauffe à 100° jusqu'à ce que tout l'éther, de l'eau, de l'alcool et de l'ammoniaque mis en liberté par la potasse aient été chassés de la mixture. Puis le lendemain on porte la température à 190°, la mixture passe alors goutte à goutte et parfaitement pure. La cornue est chauffée au bain d'huile.

Propriétés. La mixture est un liquide incolore dont on la conserve dans des tubes bien

brûlés, mais prenant peu à peu une couleur d'un beau jaune doré. Elle est aspirée à l'air, son odeur est vive, sa saveur brûlante, D = 1,024. Elle est très volatile, une goutte de nicotine suffit pour tuer un chien, un lapin, et les tue rapidement. Les vapeurs sont si irritantes qu'elles peuvent y rendre un appartement si l'on en répand une goutte. Densité des vapeurs = 5,617. Elle est très soluble dans l'eau, elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses et les essences. Elle bout à 250°. Les dissolutions aqueuses agissent comme elle sur la teinture de violettes et les couleurs végétales. L'action du chlore sur la nicotine est curieuse, l'iode se combine à la nicotine en formant l'iodonicotine $C^{10}H^{7}Az\,I$ ou l'iodure de nicotine qui cristallise en petites aiguilles d'un beau rouge en bois.

Composition chimique — La nicotine est considérée par ceux qui lui donnent pour formule $Az\,C^{10}H^{7}$ comme de l'ammoniaque dans laquelle les 3 H ont été remplacés par le radical hypothétique hypothétique $C^{10}H^{7}$. D'autres chimistes lui donnent pour formule $C^{20}Az^{2}H^{14}$ et ce qui semble prouver que cette formule est la véritable c'est que le chlorure double de nicotine dont on parlera plus que $C^{10}H^{7}$ correspondant que 2 vol.; ce qui est une exception. Par cette nouvelle formule la constitution chimique est complètement changée. L'hydrate de nicotine aurait alors pour $C^{10}H^{7}Az\,HO$ ou $C^{20}H^{14}Az^{2}\,H\,O^{2}$; cette théorie considère la nicotine comme une base diatomique et qui exige 2 molécules d'un acide monoatomique pour être saturée. En prenant la formule double nous aurons $Az^{2}\,C^{10}H^{7}$ ($C^{10}H^{7}$ étant toujours triatomique). Cette molécule se sature quelquefois en 2 molécules et représente la monoatomicité. Elle est quelquefois bien quand elle est haute jusqu'à l'état de sulfate, elle forme deux séries d'isomères monoatomiques et d'autres

©RTIUP

©BIUP

Il y a donc les sels d'étain, y a-t-il aussi
les sels de bismuth, et dans ces cas
en faut-il conclure les sels ferriques

d'ammoniaque $Az\,(CH^3)^3$, C^4H^3.

La nicotine précipite le chlorure de platine en formant un chlorure double de platine et de nicotine. Il précipite le chlorure d'or sans former aucun chlorure double, mais le précipité se réduit très rapidement en laissant de l'or métallique. Il précipite les sels de manganèse, de zinc (précipité soluble dans un excès de précipitant), les sels de fer (précipité vert). L'eau iodée précipite la nicotine en jaune brun, l'ammoniaque la précipite (lorsque la nicotine).

La meilleure la plus sûre pour reconnaître la présence de la nicotine dans un empoisonnement consiste à faire, par une distillation convenablement dirigée, les produits toxiques par ce poison, on sépare avec précaution les eaux de lavage, on prend pour l'effet le résidu de l'évaporation, on y ajoute de la potasse (liant concentrée) on y ajoute environ 4 fois le tout dans l'appareil distillatoire, on procède avec les précautions indiquées plus haut et si les traces étaient présentes par la nicotine, on verra se distiller 2 à 3 gouttes d'un liquide reconnaissable à ses réactions caractéristiques.

Conine ou Ciculine $C^{16}H^{15}Az$

La conine se trouve dans toutes les parties de la ciguë, on peut l'extraire des feuilles, fleurs et semences de cette plante. On prépare ordinairement la conine en distillant les semences de ciguë avec de la potasse. La liqueur qui distille contient un mélange de conine et d'ammoniaque, on la sature par SO^3HO on évapore à siccité et on reprend par l'alcool qui dissout le sulfate de conine, on filtre pour séparer SO^3KO, SO^3HO et on distille comme la liqueur. Après de la potasse on y ajoute de l'éther qui dissout la conine dans une couche surnageante, cette couche est en la hauteur comme la nicotine.

La conine est incolore, oléagineuse, $D = 0{,}89$, elle a une odeur pénétrante et désagréable, bout à 170°, se résinifie quand on l'expose à l'air, elle est plus soluble dans

froide que dans l'eau chaude, et elle en résulte représentant dans la chaleur l'éther. Elle est très vénéneuse, mais elle est volatile, mais elle est vénéneuse, elle forme le bout avec $C^{12}H^{15}Az$, sa formule rationnelle $\left.\begin{matrix}C^8H^7\\C^8H^2\\H\end{matrix}\right\}Az$, est donc une diamine, mais analogue de la diéthylamine $\left.\begin{matrix}C^8H^5\\C^8H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$. Elle est de cette formule, on explique facilement l'action de AgO^2NO^5 et les idées de radicaux alcoolique avec cette. Ces derniers se dédoublent en formant des diamines c.à.d. que le radical alcoolique de l'iodure vient remplacer les derniers équivalents d'H libres pour former $\left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}$ et de l'éthylamine, de la méthylamine et $\left.\begin{matrix}C^8H^2\\C^8H^2\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}I\\C^4H^5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}2C^8H^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az$. Elle est colorée en rouge pourpre très intense quand on la traite par AgO^2. L'acide arsénique la convertit par distillation en acide cyanique, car le radical cyanogène qui y forme se forme lorsque aux dépens de l'acide arsénique pour former de l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}C^8H^7\\H\end{matrix}\right\}O^2$. La cantharide présente les sels de fer, de cuivre, de zinc, de mercure, de platine etc.

Aniline ou Phénylamine $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = C^{12}H^7Az$.

L'aniline a été découverte plusieurs fois par Unverdorben, Runge et Hoffmann. Pour retirer d'abord des goudrons provenant de la distillation de la houille ou l'aniline s'appelle kyanol ou aniline, elle est accompagnée dans les goudrons d'un autre alcaloïde la quinoléine ou leucol qu'on sépare par ce moyen. M. Unverdorben l'a obtenue par action de la potasse caustique, du sulfhydrate ammonique sur la nitrobenzine et l'a nommée cristalline. M. Fritzsche la retire de l'indigo qu'il a traité par la potasse et lui a donné le nom d'aniline, enfin M. Zinin le nommé benzidame.

Préparation

1. Il faut d'abord se procurer à retirer l'aniline des goudrons de houille ou

©BIUP

+ Lett. vinta jusque au Bleu

dégagement abondant de gaz hydrogène. Pour obtenir un produit avantageux par le procédé de Béchamp il faut se garder de mettre toute la limaille à la fois comme l'indique M. Béchamp; la réaction est trop vive, elle va souvent trop loin et donne lieu à des produits tout autres que l'aniline. Pour obtenir les quantités indiquées on met dans des tonneaux l'acide azotique et la limaille bouillante, puis on y ajoute peu à peu et par petites portions. Pour une limaille la réaction est ainsi constante et dure ordinairement 8 jours. Il se forme du nitrate d'aniline qui se distille avec de la chaux ou seul; dans ce dernier cas l'aniline est décomposée par la chaleur seule mais il faut une température beaucoup plus élevée.

4. L'acide phénique qui se rencontre abondamment dans les goudrons de houille produit aussi de l'aniline quand on le traite par du gaz ammoniac et qu'on le chauffe dans un tube fermé à la lampe. $C^{12}H^5\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right. + Az H^3 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\}\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Propriétés. L'aniline est liquide, incolore, elle forme un liquide de viscosité qui lui permet de passer à la chaleur, elle est peu volatile dans l'eau, volatile dans l'alcool et l'éther. Son odeur est caractéristique, sa saveur très brûlante, $D = 1,028$. Sa vapeur $3,022$. Elle est insoluble dans le liquide de Fourcroy, mais soluble à froid elle se vinifie et se dévie le sens de rotation, elle bout à 182°, elle incommensurable qui entraînent des isomères de l'aniline bout entre 192° et 200°; ces isomères ont des propriétés différentes de l'aniline.

L'aniline forme avec les acides des sels bien définis. Quand on la traite ~~par~~ ~~les~~ sels par les hypochlorites alcalins ou par un mélange de bichromate de potasse et de SO^3HO on voit apparaître une couleur violette très caractéristique

©BNUS

©BIUP

Le zocatilline traité par de l'Iodure d'Iodyle donne un rose beaucoup plus beau que le rose Perkin

x Nous prendre la soie par les couleurs d'aniline et faire d'abord l'échantillonner.

On a remarqué que le corps préparé avec l'aniline pure ne donnait pas de bons résultats mais que l'aniline devait toujours renfermer un peu de toluidine

Violet d'aniline. Un Anglais M. Perkin a trouvé le moyen de rendre stable cette couleur que toutes les chimistes autrefois considérait comme impropre à toute application. Voici comment il procède: il prend un mélange de sulfate d'aniline et de SO^3KO pris à $2CO^2KO$, il obtient une matière résineuse qui tient le violet en forme d'une masse et le rend aussi insoluble. On met cette matière résineuse en contact avec un excès d'eau pendant 2 à 3 jours en traitant par CO^2NaO qui précipite le sulfate de chaux. On lave à l'eau jusqu'à ce que elle prenne une teinte violacée, on reprend enfin par de l'eau bouillante qui dissout l'aniline; par la précipitation du sulfate de soude dans l'eau qui a servi à la décoction on obtient NaO,CO^2. On recueille un filtre et on lave à l'eau froide dans laquelle le précipité est complètement insoluble. Nota: la couleur de l'aniline est remarquable par ce fait qu'elle teint les fibres végétales comme la laine et la soie sans mordant. Pour teindre p.ex. la soie en violet on dissout une partie précipitée dans l'alcool, on étend d'eau, et on ajoute du tartre de CO^2KO qui a pour but de maintenir le violet en dissolution, on fait bouillir et on y plonge la soie à teindre.

Fuchsine ou Rouge d'aniline Rosaniline. L'aniline traitée par des corps oxydants donne une magnifique matière colorante rouge appelée fuchsine. Jacquemin en traitant la sulfaniline par de l'acide nitrique a obtenu une matière résineuse rouge ressemblant une matière colorante rouge. Dalsace en faisant réagir l'aniline sur la résineuse des Hollandais a aussi obtenu cette matière rouge. Hoffman traitait une mesure d'aniline par du chlorure de carbone et obtenait une base incolore plus une certaine dose d'un riche en moins précipitable par les bases.

Je m'ai appris la découverte de Hoffman en Espagnol par Renguin. Le chlorure de carbone est du chlorure d'étain. Je a vendu un secret à cette maison Renard qui a pris un brevet et prépare depuis la fuchsine en grand. On prend 10 p. d'aniline et 5 p. de chlorure d'étain ou de chlorure mercurique (sublimé), on met le tout dans un matras et

on obtient peu à peu la température jusqu'à faire bouillir l'ambre, puis la maintenir en ébullition pendant 15 ou 20 minutes. La masse qui se forme est agitée par de l'eau bouillante qui divise le chlorure d'ambre en lui enlève et chasse précipite la matière colorante par refroidissement. Le précipité est dissous dans l'eau bouillante puis précipité de nouveau par de l'ammoniaque pour le laver ou enfin la Na Cl. Le précipité est lavé, dissous dans C4 H4 O4 et obtenu cristallisé par évaporation lente.

2e Procédé. Un procédé plus rapide et qui donne une couleur plus vive consiste à chauffer dans un tube du nitrate mercureux et l'ambre, on chauffe jusqu'à faire bouillir l'ambre et on obtient un chlorure ou sulfure, la mercure est réduit à l'état métallique. On peut employer 100 d'ambre et 85 de nitrate mercureux bien cristallisé qu'on met dans un ballon chauffé au bain de sable et fait passer de manière à ce que l'ébullition ne se manifeste guère. Dure de 3 heures et se maintient pendant 1 heure environ.

On 3e procédé consiste à traiter l'ambre par de l'acide nitrique du commerce étendu d'un peu d'eau. On chauffe dans une cornue et distillation. Le succinate d'ambre est à 40°, la transformation se fait très rapidement, il importe de retirer rapidement le feu au moment de la coagulation, de verser le liquide dans un vase refroidi, cette préparation a d'ailleurs déjà donné lieu à de nombreux accidents.

La 4e méthode employée en Angleterre et en France consiste à traiter l'ambre par de l'acide azotique. Les produits sont beaucoup plus colorés que les précédents et donnent un plus grand rendement.

Il est difficile de dire laquelle est la meilleure, depuis Hoffmann elle a reçu autant d'éloges que des critiques. Il est vrai que le succinite qui est très rouge, le succinite

2 p. Aniline 1 p. de perchlorure d'Iodi
ou " " 1 p. de nitr. mercureux cristall.
ou " " 1 p. d'Ag 1er titre.

Le Jaune d'Aniline est un produit dérivé de la fabrication du rouge, on traite les eaux mères par $SO^3 + Zn$, et le précipité hydrogéné avec formation de jaune d'aniline.

1/ à moins de se servir de mordants.

2/ Le fuchsine ou rouge d'aniline à l'état d'oxhydrate est par 3 molécules d'aniline, le bleu viol: dans l'eau peut être dissoute dans l'alcool ou attaqué par $SO^3 H^2$ lorsqu'il est sec pour la teinture.

3/ Le vert d'Aniline ou vert lumière s'obtient en dissolvant la rosaniline dans l'eau acidulée avec addition de $SO^3 H^2$, puis après de l'hydrate de potasse on voit au bout de peu de jours se développer une teinte bleu qu'on fait bouillir avec une solut. d'hypoculfite de soude. On filtre, la liqueur contient le vert qu'on précipite par NaCl. C'est un vert qui conserve sa couleur à la lumière artificielle.

elle interne étant une base insoluble, la fuchsine semait donc tantôt un chlorhydrate, tantôt un nitrate, tantôt un sulfate de rosaniline. Cette théorie paraît extraordinaire à M. Jaquemin. Elle lui semble en contradiction avec la règle généralement admise, depuis lors que les sels ont ordinairement la couleur de leur base ou du moins que les bases ne donnent des sels colorés à moins de l'être elles-mêmes. Or de la rosaniline, base insoluble, devraient des sels très colorés en rouge pourpre, cette théorie paraît assez hasardée.

La fuchsine donne des couleurs d'un vert magnifique, elle est peu soluble dans l'eau froide, teint la soie et la laine en rouge d'aniline, on dissout la fuchsine dans l'alcool, on étend d'eau après, on y ajoute un peu d'acide acétique qui favorise la dissolution de la fuchsine dans l'eau, puis on fait bouillir et on y plonge la soie ou la laine à colorer, et on la laisse plus ou moins longtemps en contact selon que la teinte doit être plus ou moins foncée. (Verla) Le coton ne prend difficilement les couleurs d'aniline. En ajoutant aux premières d'aniline un acide ou les sels qui donnent du rouge, on fuchsine dans les cas précédents, on obtient le bleu d'aniline. 2)

Bleu d'aniline.

Vert d'aniline. Dernièrement nous avons eu du vert d'aniline, cette couleur brûle un peu les étoffes, mais elle est sans contredit la plus belle et la plus vive de toutes les couleurs d'aniline. 3)

Violet d'aniline. On a obtenu dernièrement un violet magnifique en faisant réagir un mélange de sels d'aniline et de sels de cuivre ammoniacaux. Le sel de cuivre par sa réaction oxydante donne du jaune, du rouge et du bleu et par suite du noir très vif qui n'a pas comme tous les autres noirs un aspect rougeâtre ou verdâtre, ni rougeâtre, c'est un noir bleu qui est plus gai. On emploie à l'Exposition universelle dans la teinture des tissus de soie. Voir page 486 e.

Un Corps [illegible] dans la teinture de l'aniline.

©BIUP

Morphine $C^{34}H^{19}Az.O^{6}$

Quand on traite des raisons ou des grandes capsules de pavots non mûres on obtient un suc laiteux qui par dessiccation donne de l'opium. Cet extrait contient des bases organiques (morphine, codéine, narcotine, etc.) du caoutchouc, des matières colorantes et une acide particulier nommé acide méconique et qui se trouve combiné avec les bases et la chaux. Voici un procédé peu compliqué pour extraire la morphine de l'opium et qui repose sur la solubilité différente des méconates de morphine et de chaux.

Epuisez par le procédé de Robiquet modifié par Pelletier et Robinet l'opium à traiter, mettez l'opium dans de l'eau maintenue à 80° à 88°, on filtre sur flanelle pour séparer le caoutchouc et on le soumet à une 2e et même une 3e macération. On réunit les eaux de lavage, on les évapore en présence du carbonate de chaux qui neutralise les acides libres, quand on les évapore jusqu'à consistance sirupeuse on les traite par du ClH qui précipite le méconate de chaux accompagné d'une petite quantité de matière colorante, les bases de l'opium restent dans les eaux mères combinées avec l'acide HCl à l'état de chlorhydrate double de morphine et de codéine.

Dans les fabriques on emploie de préférence le $ClBa$ qui précipite moins l'acide méconique que le $ClCa$, mais ce dernier est beaucoup plus nuisible. On filtre et on évapore de nouveau jusqu'à consistance sirupeuse, on abandonne à cristallisation pendant quelques jours, on purifie par cristallisations répétées; on pourrait utiliser l'eau mère du sirop animal, mais ce dernier présente l'inconvénient de laisser une matière qui nuit à la solubilité.

On dissout le sel double dans l'eau et on traite par l'ammoniaque qui précipite la morphine en flocons et du chlorhydrate double d'ammoniaque et de codéine

©PIUP

©BIUP

L'alcool a 80° donnent plus fort.

Le précipité est dissous dans l'alcool bouillant et purifié par cristallisations répétées. Le quinine peut contenir jusqu'à 10 % de morphine.

On 2e procédé plus pratique mais moins parfait consiste à traiter le produit brut de la précipitation par l'ammoniaque pour précipiter toute la morphine. Après 1re précipitation, on sature la solution de toute matière colorante, on filtre et on ajoute au liquide filtré le reste de l'ammoniaque qui précipite les 3/4 de la morphine presque incolore. Ce précipité est facile à purifier par quelques cristallisations dans l'alcool. Quant au 1er quart qui se dissout dans l'eau, on retire ainsi de l'eau mère de morphine qui est toute comme le sel de Seignette. Seulement on perd de cette beaucoup d'alcool et ce procédé est peu industriel.

Propriétés. La morphine est une ammoniaque composée, comme le prouvent ses réactions les plus importantes, surtout son union avec la matière et la formule du radical qui est substituée à l'hydrogène lorsque de l'ammoniaque simple, on en a encore induit à les hypothèses. Elle est inodore, sans saveur et des plus amères, elle est un violent poison, cristallise en prismes rectangulaires transparents par un lixiveau, elle est insoluble à froid et entre en fusion à une chaleur importante. La morphine est soluble dans 1000 p. d'eau froide dans 1000 p. d'eau bouillante et 8 p. d'alcool 60 à froid, elle est presque insoluble dans l'éther, soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, aussi faut-il bien se garder d'employer dans la précipitation de la morphine de l'ammoniaque en excès sous peine d'avoir des pertes plus ou moins grandes.

Action de la chaleur et du calor et de l'air. La morphine altérée en fusion, quand on la chauffe modérément, si on pousse la température il y a destruction complète, formation d'ammoniaque, d'huile empyreumatique, de CO et dégagement de charbon. Le chlore dissout la morphine sans réaction, l'iode paraît former avec la morphine un composé plus ou moins bien défini d'un rouge brun

l'iodomorphine. Les alcalis caustiques en faisant disparaître rapidement la morphine, forment les produits de cette destruction on remarque la méthylamine. Les réactifs de l'iode, de l'iodure de méthyle donnent avec la morphine un iodure de méthylmorphine, l'éthylmorphine qui dérive également par double décomposition de l'éthylmorphine et de l'éthylmorphine. L'acide azotique colore la morphine en jaune et puis en rouge, la brucine au contraire se colore immédiatement en rouge. L'acide iodique forme avec la morphine libre ou combinée une coloration d'un rouge brun, le mélange en bleu une dissolution cette réaction est due à l'iodomorphine. Le ferricyanure de fer colore en bleu une dissolution de morphine mais cette réaction n'est pas pour la morphine. La morphine est précipitée de ses dissolutions salines par l'ammoniaque qui dissout le précipité, qu'on ne remplace. La précipitation du chlorhydrate de morphine par l'ammoniaque nous a fait que pris il effectivement. Cependant se résoudre comme un précipité abondant et immédiat dans les préparations d'opium. Nous à ce fait le morphate de morphine que les trouvent en dissolution dans les préparations d'opium est beaucoup plus soluble que le chlorhydrate de morphine. La solution alcoolique d'opium n'est pas précipitée par l'ammoniaque quoique la morphine soit insoluble dans l'alcool. Le bicarbonate de soude ne précipite pas les sels de morphine et précipite au contraire la narcotine, ce réactif peut servir à distinguer entre elles la morphine et la narcotine. On tire ici de cette question de toxicologie qui est actuellement de la plus haute importance. La toxicologie est un point de vue que les sels de morphine. Quand les préparations du vin d'antimoine et les sels de morphine administrés par les voies, ils sont rapidement, sont solubles dans l'alcool et l'eau, peu solubles dans l'éther, leur saveur est amère et nauséabonde. Employés à faible dose ils produisent des effets narcotiques, à haute dose ils sont toxiques. Le chlorhydrate de morphine cristallise en petits aiguilles fines et soyeuses, l'acétate

©BIUP

©BIUP

p20

de morphine au contraire est très altérable, aussi devrait on le rejeter complètement de la pratique et de ne pas l'employer dans le lieu de morphine.

Codéine $C^{36}H^{21}AzO^{6}$.

Cet alcali découvert par M. Robiquet est un produit accessoire de la préparation de la morphine, nous avons vu que l'ammoniaque précipite le sel de Pelletier en formant de la morphine insoluble et du chlorhydrate double d'ammoniaque et de codéine. On évapore la liqueur et on fait cristalliser le sel double, on le traite ensuite par de la potasse qui précipite la codéine sous forme d'une masse gluante qui bientôt devient cristalline. On reprend cette masse par l'éther qui la dissout et laisse cristalliser la codéine. Il faut les quantités d'eau suivantes pour faciliter la cristallisation dans l'éther. Il faut 1 partie de codéine et ensuite donne 80 p. d'eau froide et 17 p. d'eau bouillante. Elle cristallise tantôt en octaèdres tantôt en prismes rectangulaires très réguliers. La codéine fond à 150°, elle est altérable ni par le perchlorure de fer ni par AzO^{5}, elle est précipitée par les alcalis qui en sont dissolvants sous des traces quand on les emploie en excès. Elle est employée en médecine et paraît produire les mêmes effets que la morphine.

Narcotine $C^{46}H^{23}AzO^{14}$.

La narcotine est la substance qui est extraite de l'opium, elle a été découverte par Derosne en 1817. Robiquet en montra les propriétés alcalines et en donna le nom sous lequel elle est connue.

Pour préparer la narcotine on traite par l'eau froide le résidu de l'opium épuisé par l'eau et qui a servi à la préparation de la morphine et de la codéine. On précipite la liqueur avec du sous chlorhydrate de ammoniaque. Le précipité est repris par l'éther qui dissout facilement la narcotine et laisse la morphine qui est presque insoluble dans ce dissolvant. On peut aussi obtenir immédiatement la narcotine en traitant l'opium par l'éther qui dissout la narcotine et la laisse ensuite déposer en cristaux volumineux. Elle cristallise en prismes droits à base rhomboïdale

Propriétés.

fusibles à 170 degrés et bouillent dans leur fusion. Il peut arriver que la matière colorante
employée de la nature de celle-ci, il faut alors laisser refroidir le contenu du vase
de la cornue, il forme dans le cas du refroidissement de petites aiguilles et la matière avait alors
complètement et pure de couleur. Les dissolutions alcooliques deviennent à peu de la
lumière polarisée, les dissolutions de sel au contraire le dévient à droite. Il brûle
facilement la matière et dégage comme résidu de l'acide humique
acide analogue à l'acide humique et qui ne contient pas d'azote. Il est transformé
par la vinasse dans une substance amorphe et acide nitrique fumante la colore
en rouge. Le bioxyde de bande réagit la matière à nos dissolutions et ne précipite
pas la morphine. Les agents oxydants détruisent cet alcali et il forme fumante en
acétamine et en acide oxalique.

Alcali des Quinquinas.

Etymologie

Les noms des principes des quinquinas ont été employés les chimistes à connaître la
principe actif. Pelletier et Caventou ont fait les premiers recherches qui furent
rendu célèbre. Plus tard ils ont retiré du quinquina une matière cristalline qu'ils nommèrent cinchonine.
En 1820 Pelletier et Caventou reprirent les travaux de Fomiers et montrèrent la présence
du cinchonine auquel ils donnèrent le nom de cinchonine. Ils trouvèrent aussi
que tous les quinas ne renferment pas la même base et retrouvèrent la quina
jaune une base qu'ils nommèrent quinine.

Quinine

On trouve dans le commerce 3 espèces principales de quinas. 1: les quinquinas
gris qui contiennent beaucoup de cinchonine. 2/ les quinquinas jaunes qui
fournissent particulièrement la quinine et rendent produits jusqu'à 40 gr.
de sulfate de quinine par kilo d'écorce. 3/ les quinquinas rouges qui

On a constaté la présence de divers nouveaux produits parfaitement définis entre elles et caractérisés par le degré de substitution donné en présence à la potasse caustique

1. $Az\,C^{42}H^{40}O^{14}$
2. $Az\,C^{44}H^{25}O^{14}$
3. $Az\,C^{46}H^{25}O^{14}$
4. $Az\,C^{48}H^{27}O^{14}$

} + KO HO chauffage

le 1er	$H^3\,Az$	ammoniaque
le 2e	$C^2H^3 H^2\,Az$	méthylamine
le 3e	$C^4H^5 H^2\,Az$	éthylamine
le 4e	$C^6H^7 H^2\,Az$	propylamine

©BIUS

contiennent à peu près des proportions égales de quinine et de cinchonine. (Note) Les bases non ordinaires mais accompagnent les bases cinchoniques (quinidine, quinicine, cinchonidine, cinchonicine) (Nous ne parlerons pas de la cinchovatine qui n'est pas un extrait de quinquinas blancs, ni de l'acicine, analogue de la cinchovatine, et que M. M. Pelletier et Corriol ont extrait d'un quinquina d'Adica.)

Quinine.

On la retire ordinairement du sulfate de quinine que l'on rencontre très souvent dans le commerce. On fait dissoudre ce sel dans l'eau et on précipite par l'ammoniaque, on décante le précipité dans l'alcool et on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur devienne laiteuse. La quinine se dépose sous forme de cristaux, mais dans ce cas elle est souillée d'une matière résinoïde. Elle est soluble dans l'eau ($\frac{1}{400}$ à froid et $\frac{1}{250}$ à l'ébullition) elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Les propriétés physiques et chimiques de la quinine ne sont pas encore complètement connues. Sa formule est assez compliquée et est représentée par $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$. Quelques chimistes contestent cette formule et se fondent sur des expériences qui ne laissent aucun doute, lui donnent pour formule $C^{20}H^{12}N^{2}O^{2}$. Les dissolutions alcooliques diluées précipitent la quinine par la chaux et la quinine se transforme en un corps blanc pulvérulent. Les dissolutions aqueuses étendues de quinine, mises à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque se colorent en rouge ~~[illegible]~~ voir verso. Cette coloration n'a pas encore été appliquée aux teintures mais elle est intéressante à signaler. Chauffée avec de la potasse fondue, la quinine dégage du gaz ~~[illegible]~~ et se transforme en une base nouvelle la quinoléine ou lepidine qui diffère de l'aniline en ce que elle est précipitée par l'action des hypochlorites alcalins tandis que l'hydrate de chaux en fait magnifiquement. et on emploie de préférence du $CO^{2}K$ si on emploie un carbonate de potasse.

1° Bas. formiate potassique $C^{40}H^{22}Az^2O^4 + \left.\begin{matrix}K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2(C^{18}H^7Az) + \left.\begin{matrix}K^2\\2C^2HO^3\end{matrix}\right\}O^4 + H^{10}$.

2° Bas. $(CO^2.HO)$ $C^{40}H^{22}Az^2O^4 + \left.\begin{matrix}K^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^8 = 2(C^{18}H^7Az) + 2\left.\begin{matrix}K^2\\C^2O^2\end{matrix}\right\}O^4 + H^{21}$.

Enfin les iodures de méthyle, d'éthyle et autres forment avec la quinine des iodures doubles de méthylquinine, éthylquinine etc.

Sulfate de quinine. Passons maintenant au représentant le plus important des sels de quinine: au sulfate de quinine. Les sels obtenus par différents procédés industriels sont tous le sulfate le principal. On réduit le quina en poudre grossière, on le fait bouillir avec 10 p. d'eau, on ajoute 12 % de SO^3HO ou de vinaigre et enfin 25 % de HCl on épuise complètement l'écorce par une nouvelle quantité d'eau acidulée, on filtre dans une toile, on réunit les différentes eaux et on évapore, on traite le liqueur évaporée par un lait de chaux qui forme un précipité de quinine et de cinchonine du composé de SO^3CaO dans le cas où l'on a employé SO^3HO. (L'acide employé dans la décoction a pour but de décomposer les quinates de quinine et de cinchonine) Le précipité est recueilli sur toile, mis à égoutter, pressé, et repris par l'alcool bouillant qui laisse SO^3CaO et dissout la quinine et la cinchonine. On distille pour récupérer la solution alcoolique, on extrait ensuite par l'acide sulfurique le reste de la distillation et l'alcool par refroidissement abandonne le sulfate de quinine sous forme de ~~[illegible]~~ houppes ayant l'aspect d'aiguilles composées de petites aiguilles minéralogiques, on les égoutte soigneusement et on les purifie par cristallisations successives dans l'alcool. Quelquefois même on emploie du noir animal pour décolorer les cristaux et cela est absolument nécessaire. Les eaux-mères peuvent encore fournir d'une certaine dose de sulfate de quinine, il suffit de traiter par AgH^2 qui précipite la quinine et la cinchonine de traiter le précipité par de l'eau acidulée de SO^3H, la dissolution est ensuite abandonnée

©BNUS

©BNUS

528

de manière à ne laisser de sulfate de quinine qu'autant de dissous qu'il est possible.

Il existe un autre procédé, basé sur ce fait, que le tannin précipite l'alcaloïde quinique par une dissolution aqueuse de potasse ~~caustique~~ caustique qui précipite l'alcaloïde quinique. Après avoir retiré le lavage prolongé à l'eau distillée, il reste du sulfate neutre de quinine dont on extrait une haute concentration par de l'eau saturée de HO, SO^3 qui dissout le sulfate laisse le lignine. On filtre la liqueur, on sature et on précipite la quinine et la cinchonine par la chaux, on redissout le précipité par l'alcool, on extrait exactement par SO^3HO et par une nouvelle filtration on obtient le sulfate de quinine pur. On prend du vinaigre pour 1 kil. d'écorce, 6 lit. d'eau 25 gr. de HO, HO puis pour 1 livre d'écorce contenant de quinine et de cinchonine 7 litres d'eau de 15 gr. de HO, SO^3. La quinine précédente pour formule $C^{40}H^{24}N^2O^4$ correspond au gaz ammoniac N^2H^3 en se combinant à eau elle se comporte comme l'ammoniaque. Ainsi la formule de l'alcaloïde sulfurique étant $\left.\begin{matrix}S^2O^6\\H\\H\end{matrix}\right\}O^4$ la quinine en se combinant à SO^3 remplacera d'un H basique pour former un radical analogue à l'ammonium et formera ainsi un sulfate neutre $\left.\begin{matrix}S^2O^6\\C^{40}H^{24}N^2O^4+H\end{matrix}\right\}O^4$ ou un sulfate acide $\left.\begin{matrix}S^2O^6\\C^{40}H^{24}N^2O^4+H\\H\end{matrix}\right\}O^4$ lorsque le sulfate acidulé pour formule théorique $S^2O^6C^{40}H^{24}N^2O^4H^2O^2$ et $S^2O^6C^{40}H^{24}N^2O^4H^2O^3$. Par cette composition du sulfate de quinine et de tous les sels de quinine en général qui a conduit les chimistes à doubler la formule de la quinine. De même nous avons pour la formule du chlorure de quinicium $\left.\begin{matrix}C^{40}H^{24}N^2O^4\\H\\Cl\end{matrix}\right.$ ou $\left.\begin{matrix}C^{40}H^{24}N^2O^4\\H\\Cl\end{matrix}\right.$ ou chlorhydrate de quinine

Propriétés. Ce alcaloïde cristallise en aiguilles blanches soyeuses, prismatiques, brillantes, efflorescentes, très amères, peu soluble dans l'eau froide (200 eau froide et 50 eau bouillante). Il se dissout sans peine dans l'eau acidulée de SO^3HO mais il vaut plus à lui comme dissolution de sulfate neutre, il forme du sulfate acide qui est plus soluble

Non pas volatile dans l'alcool et les éthers et non dissolution. Brûlant à gauche le camphre et les dissolutions aqueuses présentent un reflet opalin bleuâtre caractéristique. Quand on fait bouillir contre chaque 2 morceaux de sulfate de quinine jaune on voit se produire une liqueur plus ou moins verte. Le sulfate neutre cristallise comme le sulfate acide avec 16 équiv. d'eau de cristallisation.

Réactif. Il est précipité par les alcalis; le bicarbonate de soude ne précipite pas le sulfate de quinine tandis qu'il précipite le sulfate de cinchonine, cette réaction permet donc de séparer facilement la quinine de la cinchonine. Il est additionné d'une solution de sulfate de quinine et d'un excès de chlore et d'ammoniaque il se produit une coloration verte caractéristique.

Fraude. Le sulfate de quinine est ordinairement falsifié par des substances inorganiques ayant à peu près même forme inorganique cristalline et même densité que le sel de quinine; il peut contenir du SO4Ca cristallisé, de l'acide borique, du chlorure de magnésie; et les inorganiques sont faciles à constater; il est falsifié de bribe une mince lame de platine une petite quantité de sel fraude, et le sulfate de quinine était pur il ne laisserait aucune trace de résidu; la présence des sels inorganiques donne un résidu à cinéraire dont la nature sera facile à reconnaître. Lorsque la substance frauduleuse est organique le problème se complique; si cette substance est insoluble dans l'eau, on traite le sulfate de quinine par de l'eau acidulée qui précipite la matière insoluble, cette matière peut être de la mannite, de l'acide mannique, il suffit de chauffer l'eau qui bout en nous prévenant le cas insoluble, si c'est un cas de la mannite il en est autre cas que il fondra rapidement, se fixera à la partie inférieure et se convertira par le refroidissement. Le sel de quinine peut reconnaître de la sortière, quelques gouttes de SO3 concentré étendues ou du sel de quinine se colorent en rouge pourpre le composé qu'il contient du Bas de cochenille.

©BNUS

©BTUP

532

Le sulfate de quinine peut encore être falsifié avec du sucre de canne, pour reconnaître la présence de ce corps, il faut le brûler, on peut aussi se servir de la réaction du sulfate de quinine sur le réactif de Barreswill qui précipite si l'état sulfatique est pur et la quinine. Le liquide filtré est ensuite à ajouter comme le CO² qui précipite l'eau de baryte en excès, le liquide filtré doit avoir une saveur sucrée s'il est falsifié. On le sommet à la fermentation en présence de la levure de bière, il doit donner de l'alcool et dégager du CO² et ne doit pas laisser de résidu de l'eau de Bal qui se précipite à l'état de BaSO⁴ et le sel contenait du sucre. Quand il est pur on le reconnaît en versant le liquide dans un long tube rempli de CO²H² pur et ce qui se dissout dans l'eau est séparé. Le tout à la partie supérieure on avale huit fois en fin soumise à l'ébullition en présence de SO³, la liqueur ne trouve forme; son excès de carbone s'hydrate et devient glucose reconnaissable avec la liqueur de Barreswill. Enfin il peut arriver par suite de fabrication que ce sel contienne du sulfate de cinchonine, pour reconnaître la présence de ce sel on prend une certaine dose de sulfate de quinine, on ajoute de l'ammoniaque, AzH³ précipite la quinine et la cinchonine, on lave la quinine est soluble dans l'éther, la cinchonine ne l'est pas. On a avec indication avec l'un subsiste, on y met 5g de sulf. de quinine 10cmc d'éther et 2cmc d'ammoniaque à 25°, on agite et on obtient un précipité de cinchonine et le sel de quinine transformé de la cinchonine.

Il existe un autre sulfate de quinine, le sulfate acide $\left.\begin{matrix} SO^4 \\ H \\ C^{40}H^{24}N^2O^4 \end{matrix}\right\}O^4$, il s'obtient en traitant le sulfate neutre par un équivalent d'acide. Il cristallise en petits prismes rectangulaires ou en aiguilles à reflets nacrés ressemblant à l'amiante. Il est dissymétrique du sulfate neutre par sa réaction acide et par sa plus grande solubilité dans l'eau.

Cinchonine $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}$

On peut considérer ce corps comme un produit accessoire de la préparation de la quinine, car nous avons vu qu'il reste à l'état de sulfate de cinchonine dans les eaux mères du sulfate de quinine. On additionne les eaux mères de ammoniaque caustique et on agite de l'éther pour dissoudre les dernières traces de quinine, on traite le résidu de la filtration par l'eau bouillante qui dissout la cinchonine et l'abandonne par refroidissement sous forme d'aiguilles.

Elle est alors cristallisée en prismes gros, brillants, agglomérés en grand nombre, et la seule formule $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}$ en diffère par 2 éq. de moins de la quinine, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther. Elle dévie à droite la lumière polarisée. Elle est volatile comme réduit, on peut aussi la sublimer, mais elle est peu altérable par sublimation de la cinchonine pure.

Traitée par le chlore la cinchonine donne un produit chloré de substitution, la cinchonine bichlorée $C^{40}H^{22}Cl^{2}Az^{2}O^{2}$. Le brome la transforme en cinchonine bibromée $C^{40}H^{22}Br^{2}Az^{2}O^{2}$. Si on traite la cinchonine bichlorée par BrH on obtient un bromydrate de cinchonine bichlorée $C^{40}H^{22}Cl^{2}Az^{2}O^{2}, Br^{2}H^{2}$, de même en traitant la cinchonine bibromée par HCl on obtient le chlorydrate de cinchonine bibromée $C^{40}H^{22}Br^{2}Az^{2}O^{2}H^{2}Cl^{2}$. Ces 2 corps présentent la propriété de la cinchonine, ils ont la même composition et ne se distinguent pas leurs caractères et leurs propriétés. Le 1er traité par la potasse donne un précipité de cinchonine bichlorée et le 2d un précipité de cinchonine bibromée, ce qui prouve la différence de ces 2 corps que leur formule pourrait faire confondre. Nous passerons sur quelques réactions peu connues de la cinchonine. On ne sait pas rien plus l'histoire de la quinidine, quinicine, cinchonidine et cinchonicine à la fin du cours de la quinine et de la cinchonine. Il est le commencement que je ne connais moins de toute la quinidine, quinicine, cinchonidine peu connues

©BTUP

©BIUP

896

Alcalis des strychnos.

Strychnine.

La strychnine se rencontre mélangée à la brucine dans plusieurs parties de strychnos : la noix vomique, la fève de St Ignace, le bois de couleuvre, on la trouve aussi dans l'upas-tieuté préparation vénéneuse dont les Indiens de Bornéo se servent pour empoisonner des flèches. La strychnine fut isolée pour la première fois par Pelletier et Caventou en 1818 ; comme les alcaloïdes le cédent à si peu de combinaison avec l'acide sulfurique, qui n'est autre chose qu'un acide lactique. On la retire du mélange de la noix vomique pour la détendre, qu'on fait bouillir avec de l'eau acidulée de SO4H2, et l'on ajoute un lait de chaux qui précipite un mélange de strychnine et de brucine, qui se sépare par la coagulation qui devient lait de chaux. On distille de manière à recueillir les 3/4 de l'alcool employé et on repère ensuite avec l'ether qui dissout les alcaloïdes. La brucine reste dans les eaux mères, on purifie les alcaloïdes par cristallisations successives en employant autant que possible l'ether dans lequel la strychnine est plus soluble que la brucine.

La strychnine cristallise en octaèdres incolores à pans terminés par des pyramides à 4 faces. Le savant est donc remarquable intelligence, inexplicable, une chose curieuse qui ne contient que $\frac{1}{600.000}$ de strychnine a encore une action marquée sur les tissus, elle indiquerait dans 250 g. d'eau ~~pure~~ et 7000 g. d'eau pure, elle est peu soluble dans l'eau froide et l'éther. Les dissolutions deviennent jaunâtres à la lumière solaire. La strychnine est fusible et fixe, elle se détruit complètement quand on la soumet à l'action de la chaleur. La formule est $C^{42}H^{22}N^2O^4$ et n'est pas de même avec les formules de la quinine et de la cinchonine. Le chlore se substitue à 10 H et donne des produits dans lesquels la strychnine chlorée $C^{42}H^{12}Cl^{10}N^2O^4$, on connaît aussi l'iodostrychnine, cap. rouge (Pelletier).

©BIUP

La strychnine donne la quinine et la cinchonine dépourvue de l'hydrogène qu'on en a retiré par la potasse fondue, donne du formiate de l'acétate, pas de quinoléine ni de la quinoléine ni de l'acide oxl. Les dissolutions acides sont précipitées par les alcalis, le tannin, le cyanoferrure. La strychnine ne rougit pas sous l'action des réactifs et le cuivre fait montrer quelque. La strychnine pure ne rougit pas, elle est rouge par AgO^2, elle ne rougit au contraire pas par quelque centième d'une trace de brucine. Traitée par les agents oxydants les plus minéraux elle donne une couleur bleue violacée qui vire rapidement au rouge puis au jaune sans pour cela laisser un effet $SO^3HO + MnO^2$ en mieux $SO^3HO + PbO^2$ ou ce qui vaut mieux $SO^3HO + 2CrO^3HO$. Pour faire cette réaction on dissout une petite strychnine de nitrate dans quelques gouttes de SO^3HO puis on ajoute ensuite quelque chose de l'acide chromique ou de cette solution ou de la strychnine placée dans la capsule, on voit aussitôt la couleur bleue violet apparaître. Ce mélange donne une couleur bleu violet mêlée de SO^3 et de sulfate basique de plomb. Puisque cette réaction est sensible il est nécessaire que la strychnine soit à l'état solide, elle est très amère, soluble pour des solutions très étendues de l'eau et l'alcool, la couleur violacée est plus une solution de strychnine étendue, pour cela prendre dans une quantité donnée une goutte de solution saturée de $KO, 2CrO^3$ on agite avec une baguette en verre et on y fait arriver lentement de l'acide sulfurique qui se laisse aussitôt au fond, le long des parois du verre à l'aide de manière à avoir au fond une couche horizontale de SO^3HO. On remarque alors que la surface supérieure de la couche acide qui se trouve en contact avec la solution alcaloïde prend rapidement une teinte violacée qui ne se répand pas et qu'on n'obtient qu'au bout de quelques minutes. On peut aussi remplacer la solution de $KO, 2CrO^3$ par des cristaux de ce sel simplement en versant dessus SO^3HO en employant les précautions ci-dessus, puis on y ajoute ensuite quelques petits cristaux.

©BIUP

539

Pour faire avec l'alkaloïde, faire la teinture ou mieux en faire une solut. alcoolique et y ajouter de l'eau jusqu'à commencement de trouble laiteux, ou laisser reposer la liqueur et ne prendre que le précipité.

(Même remarque pour la quinine.)

Atropine $C^{34}H^{23}NO^{6}$

Existe dans Atropa Belladona, Datura stramonium, Hyoscyamus ainsi que les alcaloïdes, mélangés à la manière ordinaire. On fait un extrait alcoolique de la plante, on fait avec cet extrait un sirop et on ajoute au liquide un tiers de chaux, puis 50.³ de alcaloïdes se dissolvent, on filtre, repris par l'éther jusqu'au 1/3 pour enlever l'alcool et on verse on ajoute une solution concentrée de $CO^{2}Na^{2}$ jusqu'à apparence de trouble laiteux. On lave à l'eau froide.

Veratrine $C^{36}H^{51}NO^{6}$

Existe dans les semences de cévadille dans l'Ellébore blanc. On le retire des graines de cévadille concassées d'une manière analogue à l'Atropine, seul. on remplace $CO^{2}Na^{2}$ par une qui sépare la vératrine qu'on redissout dans l'éther.

Aconitine $C^{60}H^{47}NO^{14}$

On la retire de l'Aconit. ~~une~~ par procédé analogue à celui employé pour l'Atropine.

La purifier par solut. alcool et noir animal.

Digitaline $C^{20}H^{18}O^{8}$.

La digitaline n'est pas encore bien étudiée. Elle semble être plutôt un glucoside qu'un alcaloïde. On l'obtient en traitant la digitale par l'eau, on filtre et on sature par l'acétate de plomb, on filtre et on ajoute $CO^{2}Na^{2}$ pour chasser le plomb en excès, un peu de phosphate de soude pour entraîner la magnésie, un peu de $CO^{2}Ba^{2}$ pour précipiter la chaux, toutes substances existant dans la plante.
On filtre et on traite par une solution concentrée de tannin qui forme une masse brune molle, visqueuse, pour malaxer avec la moitié de son poids de litharge. Après quelque temps de contact, on ajoute de l'eau qui dissout la digitaline. On évapore cette liqueur sur des assiettes. Elle cristallise difficilement, est blanc, amère, poisonneuse, fond vers 110 °/000,

©BIUP

540 ter

Brucine. $C^{46}H^{26}A_2O^2_8$ 840.

La brucine dans la Strychnée est due à M. M. Pelletier et Caventou. Elle existe dans les eaux mères qui ont déjà abandonné du sulfate de strychnine, par une évaporation ménagée et bouillonnant du pois noix vomique à base alcoolique de brucine.

Ce corps se dissout dans 500 p. d'eau froide et 800 p. d'eau bouillante. Elle est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, elle a pour formule $C^{46}H^{26}A_2O^2_8$ 840. Chauffée modérément elle se sublime immédiatement en vapeur, cette sublimation exige chaleur donne lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses, ce qui rend forme avec les agents réducteurs et chlorure d'étain, un sulfure d'ammonium pour indice de pureté. Chaude et bien cristallisée, le chlorure donne une autre à un dégagement d'hydrogène sulfuré mêlé de la fumée jaune prend une teinte jaunâtre. Pour obtenir la teinte violette dans toute sa beauté il ne faut pas employer trop peu de Sn. Il arrive que la couleur ne revient pas avec vive, il faut aussi ne pas en employer trop, car un excès de réactif détruirait déjà en partie la couleur.

Le sulfure ammonique ne donne que très difficilement la réaction violette. Cette réaction peut servir à reconnaître dans une plante la présence de la brucine, elle est aussi sensible que le chlorure et nécessite des quantités bien moindres. Elle a une longueur d'onde fausse, cette dernière contenant de la brucine.

©BIUP

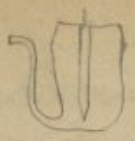
Huiles Essentielles.

Certaines plantes renferment dans des vésicules des huiles dans leurs tissus des produits huileux et volatils auxquelles on a donné le nom d'huiles essentielles. Quelques plantes comme l'angélique ont ces vésicules dans toutes leurs parties (racine, tige, feuille) et l'huile de ces différentes parties est identique. Cependant il peut arriver que les différentes parties d'une même plante fournissent des huiles différentes, ainsi les bourgeons, les fleurs, les zestes de fruit produisent une huile bien différente de celle des fleurs.

Quelque fois aussi cette huile essentielle ne préexiste pas dans la plante, ainsi l'essence d'amandes amères ne se développe dans ce fruit qu'au contact de l'eau et sous l'influence du ferment nommé émulsine. L'huile de moutarde ne se forme dans le sinapis nigra qu'au moment de l'action de la myrosine sur le ferment sous son action et après coagulation de notaire. Certaines huiles naturelles peuvent aussi être obtenues artificiellement, ainsi l'huile de colza brute provenant des pois colzas est traitée par du $SO^3 HO$ et $2 CO^2 HO$; après le bisulfate de magnésie au bouillon de feu l'huile incolore obtenue est traitée par $SO^3 HO$ un mélange d'huile rectifiée et d'esprit de bois.

Extraction. On obtient ordinairement les huiles essentielles par distillation, on introduit dans un alambic la plante entière ou seulement une partie, on y ajoute une quantité d'eau qui a pour but et d'empêcher la carbonisation des végétaux et de faciliter la distillation de l'huile qui se entraîne par la vapeur d'eau. On recueille ordinairement les huiles dans un récipient nommé récipient florentin et qui sépare l'huile en laissant couler l'eau distillée dans une huile plus légère que l'eau. Dans le cas contraire il est avantageux d'employer un récipient différentiel. Lorsque l'huile est plus pesante que l'eau

©BIUP



L'opération ayant cessé on retire de la poire l'hydrolat de leau hydrostatique et on le conserve; on continue la distillation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus d'odeur; on recueille toute l'huile contenue dans la poire. Il est possible qu'une huile essentielle soit moins lourde que l'eau (cas des essences aromatiques) on retire alors ordinairement l'eau de la cucurbite, l'huile surnageant alors la surface et moins facile à recueillir, on peut aussi se servir de l'huile en agitant l'eau, que la vient en ébullition avec de l'éther, que l'on distille ensuite pour recueillir l'essence. Quelques huiles essentielles s'altèrent par la chaleur, on fait passer dans l'alambic un courant d'hydrogène et le O^ne gaz entraîne la vapeur de l'huile essentielle; on peut aussi employer pour extraire ces éléments des végétaux qui sont ordinairement frais, le réservoir de cuivre des marchands, les presses à vapeur des parfumeurs et les appareils de M. Lefebvre, les fermiers en mettent au fond entre des dalles un tas de l'huile d'olive, on renouvelle les fleurs jusqu'à ce que l'huile soit suffisamment chargée puis on fait macérer les fleurs avec de l'alcool qui dissout l'huile essentielle et on distille ensuite. Enfin on peut obtenir l'huile essentielle par expression dans certains cas, dans ce mélange que l'huile ainsi obtenue a moins de cœur plus mauvaise que celle qui est le produit de la distillation, mais elle est aussi plus odorante (zestes de citron).

Propriétés. Les huiles sont rarement incolores, quelquefois rouges, ex. de gyrofle, ordinairement jaunes, ex. de citron, bleues, de la camomille, vertes, de genévrier, safran, de menthe, etc. Presque toutes sont liquides à la température ordinaire, quelques-unes solides à 12° ex. beurre de muscade, formée de 2 parties l'une solide qui a été appelée stéaroptène, ou suif des huiles essentielles, l'autre liquide et très volatile, l'élaïoptène; on dit que le stéaroptène prédomine plus ou moins, l'huile essentielle a plusieurs noms de fondue à 0 et solidifiée, aussi le point de solidification des huiles essentielles est de proportionnel aux quantités de stéaroptène

Elles sont liquides ou molles, rarement solides à la température moyenne de l'hiver, elles ne sont pas de densité égale et leur quantité varie d'un pays à un autre par effet mécanique qui le prouve, c'est que tous les hydrocarbures distillés sur de la chaux donnent et dans un courant d'hydrogène dégagent des huiles analogues qui exposées à l'air prennent un mouvement d'oxydation et se transforment en résines.

Leur nature est faite, très-caractérisée, elles sont que leur point de vaporisation. Leur densité est comprise entre 0,750 et 0,896; leur volatilité est en raison inverse de leur densité; les points d'ébullition varient entre 140° et 160° et peuvent aller jusqu'à 200°. Elles brûlent toutes avec une flamme très-éclairante mais très-fuligineuse. Les huiles essentielles produisent sur le papier une tache qui disparaît quand on chauffe la feuille. Leur densité qui surpasse celle des huiles essentielles en assez forte proportion et jamais elles sont assez légères pour surnager sur l'eau distillée.

Elles ne sont pas volatiles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool surtout les huiles essentielles oxygénées. Elles dissolvent les corps gras, les résines, certaines matières qui leur communiquent leur qualité dans la préparation des vernis. Elles dissolvent même le caoutchouc. Elle est employée en médecine, en pharmacie et par les dégraisseurs. Quelques-unes de ces huiles dévient à gauche la lumière polarisée comme les essences de térébenthine, de genièvre, de copahu; d'autres à droite comme les essences de citron, d'orange, de neroli.

Les huiles volatiles absorbent l'oxygène de l'air et se transforment en acide ainsi l'essence de cannelle donne de l'acide cinnamique, l'essence d'orange amère donne de l'acide benzoïque et l'acide cinnamique. Les eaux imprégnées des huiles volatiles sont toutes les plus riches. Quand on veut dans de l'essence de térébenthine un mélange d'acides gras et nitreux une réaction très-vive se manifeste et la température

©BIUP

©BIUP

548

bouquet de fleurs. Il peut modifier la réaction et la rendre triangulaire. Il peut se de la série nitrique étendu d'eau. L'acide chlorhydrique agit très activement sur les corps hydrocarbonés et produit des combinaisons solides ou liquides (camphres artificiels).

L'action de SO³H² sur les carbures est moins vive. Il forme avec eux des acides sulfo-conjugués, les éléments de SO³H² et ceux de l'eau. Quand on fait passer des vapeurs d'huiles essentielles sur de la pierre ponce, on obtient un dégagement d'hydrogène une augmentation de densité et la formation d'un acide organique qui se combine à la pierre. L'ammoniaque agit sur les huiles essentielles comme sur les alcools, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'un amide organique.

La classe des huiles essentielles est bien la classe la plus compliquée et la moins connue. Elle qui existe, elle renferme en effet des corps de toutes les natures imaginables, on y rencontre des véritables alcools (linalol, le nommé de rose); des véritables éthers (éthers salicylique) des éthers des aldéhydes (essence de cannelle, de menthe) des huiles solides qui ne leur ressemblent en rien, des camphres, des huiles essentielles acides, des huiles indifférentes, puis autre ou bien les corps entiers celles qui sont simplement formées de carbone et d'hydrogène et enfin les huiles qui renferment de l'oxygène ou du azote. Tous ces corps si différents par leur nature sont agglomérés dans une seule classe parce que ils sont tous volatils.

1 Huiles Hydrocarburées.

(Note) On ne donnera pour chacune de ces nombreuses classes qu'un ou deux exemples qui seront du type pour la classe entière.

Essence de térébenthine C²⁰H¹⁶.

L'essence de térébenthine est l'huile essentielle obtenue à la distillation de la térébenthine

du Pinus Mentissima, qui est un mélange de térébenthine et benzine térébenthine.

Comme les produits résineux dégagés restent, on le distille avec 2 fois son poids d'eau et puis on décante avec CH_4O, on peut aussi le rectifier par une simple distillation, et surtout lorsque le cas de chauffer avec potasse afin de manière à éviter les soubresauts de la cornue. On obtient ainsi un liquide incolore, très fluide, d'une odeur forte et balsamique d'une saveur acre et brûlante. D=0,87, le produit est parfaitement neutre. Elle entre en ébullition à 156°, elle est très inflammable et brûle avec une flamme très lumineuse. Pouvoir rotatoire = 4,764. Elle est miscible dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Exposée à l'air elle absorbe une quantité considérable d'oxygène et se change en une résine qui devient peu à peu, cette résinification est accompagnée de la production d'une quantité notable d'acide formique. La matière résineuse peut être considérée comme un oxyde de benzine de térébenthine, sa formule est $C^{20}H^{16}O_2$, H^2O^2; on distingue facilement l'huile de térébenthine de la matière résineuse qu'elle peut contenir en dissolution, il suffit de rectifier ou de mélanger avec de la potasse caustique qui précipite la résine à l'état de résinate insoluble dans l'huile.

L'huile française dévie à gauche la lumière polarisée, l'huile anglaise la dévie à droite. M. Berthelot a étudié à l'aide de la chaleur les produits de réhydratation de l'huile rare et qui en sont les termes, ainsi C. Jozet et Berthelot, produit liquide qui a pour densité 0,843 qui bout entre 176 et 180° et qui dévie à gauche la lumière polarisée, cette poudre est de couleur de vieille corne de cerf; la Métatérébenthine, huile fluorescente, visqueuse, d'une odeur forte et désagréable qui bout au delà de 360°, D=0,913.

Le sylène transformé l'huile de térébenthine en un corps visqueux, D=1,36

©BIUP

843.

©BIUP

ppz

qui a pour formule $C^{20}H^{12}Cl^4O^4$ et qui devrait donc la formule polaire, le brome forme une composition analogue $C^{20}H^{12}Br^4$. Le chlore qui provient de la décomposition de l'hypochlorite détruit complètement cette oxame au profit de formes de chloroforme, il y a dégagement de CO^2 plus ammoniaque de chloraction en même temps que d'oxydation.

Il existe dans le commerce différents sulfates d'ammoniaque plus ou moins acides, mais le plus commun est le sulfate neutre $C^{20}H^{10}N^2O^6$ ou plutôt $C^{20}H^{10}N^2O^6H^2O^2$, car il est démontré que 2 éq. d'eau forment le rôle d'eau de cristallisation; cette formule est empirique comme le prouve ce qui suit: si on la prépare, on abandonne à lui-même un mélange de 8 p. d'oxamide de tributyrine et 1 p. d'alcool à 80° et 2 p. d'acide azotique d'une densité de 1,35 à 1,39 on expose au soleil pendant un demi-heure au plus pour accélérer la production des cristaux; il se forme des cristaux durs; pour les purifier on les dissout dans la quantité d'eau nécessaire, on les décolore par le charbon animal; la dissolution laisse déposer par refroidissement des cristaux de sulfate $C^{20}H^{10}N^2O^6H^2O$. La composition chimique de ces corps est encore inconnue mais il est probable qu'on a affaire à un formiate ammoniacal. Car on a obtenu quelque chose qui ressemble à un hydrocachine dans laquel on a fixé de l'ammoniaque et ici il est assez naturel que on affaire à un ~~sulfate~~ hydrocachine? et rejeté par ici aussi fixation de l'eau? Le nouvel alcool aurait pour formule rationnelle $C^{20}H^{18}O^6 \left\{ H^2 \right.$, c'est l'alcool hypothétique diatomique qui forme un éther chlorhydrique correspondant $C^{20}H^{18}Cl^2 \left\} \right.$ qui est connu depuis longtemps; en place de chlorhydrique il se comporte comme un acide tribasique en formant $C^{20}H^{16}H^2Cl^2$ le bichlorhydrate d'oxamide de tributyrine $C^{20}H^{18}H^2 \left\} O^6 + H^2 \right\} Cl^2 = C^{20}H^{18} \left\} Cl^2 \right\} + H^2 \left\} O^6 \right.$ ou de l'éther tribi-chlorhydrique.

Comptes artificiels

Lorsque j'ai mis du gaz ammoniac dans le bicarbure de tributyrine, on obtient à l'ordinaire, sur-le-champ à la température ordinaire (Compte artificiel [illegible])

Chlorure liquide de Camphre artificiel liquide. Le 5e produit dans l'alcool bouillant abandonne de certains chlorures transparents, plus lourds que l'eau et qui possèdent une odeur qui n'a rien de comparable à celle du camphre. Sa saveur est aromatique et camphrée. Il fond à 150° se sublime sans altération à 160° et brûle avec une belle flamme verte. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther. Il a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$.

On obtient un autre camphre dérivé en mettant en contact pendant 30 à 7 semaines l'essence avec HCl liquide; cet autre camphre est un bichlorhydrate $C^{20}H^{16},2HCl$.

Le camphre artificiel solide traité par le chlore donne un composé chloré $C^{20}H^{16}Cl^2,HCl$ qui perd de son HCl et donne le Chlorocamphène d'une densité de 1,59 qui fond entre 110° et 115° comme le précédent.

Camphilène. Lorsqu'on fait passer la vapeur du camphre dérivé sur de la chaux portée au rouge, il se détruit et donne naissance à un liquide incolore sous l'épaisseur de térébenthène qui bout à 154° et nommé Camphilène. Il possède la densité et attribuée à l'alcool et à l'éther, mais il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. Il est sans action sur la lumière polarisée.

$$C^{20}H^{16},HCl + CaO,HO = HCl,CaO + HO + C^{20}H^{16} \text{ (camphilène)}$$

Les acides sulfurique, chromique, fumant, nitrique donnent un sulfonate et un hydrate de camphilène analogue au camphre artificiel solide chloré.

Camphre liquide. Le camphre liquide peut être considéré comme un chlorhydrate d'essence de térébenthène nommé térébène ou térébyrène. Si on obtient en faisant passer la vapeur de camphre liquide sur de la chaux vive portée au rouge, on dégage de l'essence de térébenthène avec le camphène de son poids de 50^3H^4 et le transforme en 2 carbures isomères: la térébène base du camphre artificiel

©BIUP

559

©BIUP

liquide est le Colophane. Le 1er est fluide, d'une odeur agréable, son point d'ébullition est celui de l'essence de térébenthine. Ce corps a déjà souvent été cité par les Anglais pour faire des huiles commerciales essentielles, c'est-à-dire pour imiter les essences de lavande et autres, et cette addition est beaucoup plus adroite que celle de l'alcool, car il est presque impossible de montrer la présence de la térébenthine dans une huile essentielle vu que toutes 2 sont des hydrocarbures.

Colophane. Le colophane est vitreux, il bout entre 312° et 315°, D = 0,940. L'acide nitrique agit sur l'essence de térébenthine une action très vive, quand on veut avoir des flammes, et obtenir une oxydation régulière, on prend l'acide très affaibli du commerce mêlé de 20 parties d'eau, quand l'essence est dépourvue, on étend d'eau la liqueur qui laisse déposer les substances résineuses qui se sont formées. Les produits de cette réaction sont très-complexes, on y trouve de l'acide azotique, de l'acide azoteux hydrique, de l'ammoniaque, très matières résineuses particulières et enfin 2 acides: l'térébique, l'térébenzique, térébilique, térébylique, acides étudiés par MM. Platonine, Chiozzin et Cailliot.

Huiles essentielles oxygénées (Camphres).

Comme exemple d'huiles essentielles oxygénées nous donnerons le camphre, on désigne sous le nom commun de camphres des huiles ou solides concrètes qui se rapprochent beaucoup de la substance retirée du Laurus Camphora, du Camphre officinale. Il y en a différentes variétés et d'abord le Camphre de Bornéo.

Camphre de Bornéo. Ce corps se trouve dans un liquide qui est du dryobalanops camphora, on le trouve au 17e ou 18e, il se présente sous la forme de petits cristaux transparents, prend une odeur caractéristique très légère d'une odeur de poivre, il est plus léger que l'eau, insoluble dans l'eau

bien volatile dans l'alcool et l'éther, il dévie à droite la lumière polarisée, il est combustible, fond à 198° et bout à 212°. Quant à sa nature chimique elle peut se résumer en deux mots caractéristiques que voici : 1° Haute pondérance très avide d'eau Hydrogène Carbone ou $C^{20}H^{16}$ de double en eau et 1^{m} d'hydrocarbure la bornéine $C^{20}H^{16}$.

2/ Traité par les agents oxydants nitrique bouillant nitreux, il prend une certaine oxydation et se transforme en camphre des Laurinées $C^{20}H^{16}O^{2}$.

Camphre des Laurinées ordinaire

On distingue plusieurs variétés de camphres ordinaires ayant pour formule $C^{20}H^{16}O^{2}$. Et dans le camphre doit-on entrer le Laurus Camphora et qui devie à droite la lumière polarisée, le camphre gauche qui on retire des bois de Matsuzai et qui ne dévie à gauche et enfin le camphre inactif qui est le dans les bois et certaines racines et qui n'a pas d'action sur la lumière polarisée.

Camphre des Laurinées

Le camphre s'extrait au Japon en traitant le Laurus Camphora par de l'eau bouillante dans des chaudières surmontées de chapiteaux garnis de paille et on recueille condensé dans le sapin d'eau entraîne le camphre dont les vapeurs viennent se condenser dans le chapiteau. Le produit brun est enfermé en linge et il subit un raffinage. Il est plus fond de vastes matras, fort plats et chauffés au bain de sable. Le camphre qui vient se condenser dans le haut du matras qu'on brise pour obtenir les pains de camphre. Le camphre est solide, blanc, cassant, d'une saveur brûlante, d'une odeur caractéristique, il cuit à 175° en octaèdres mais qu'on le fait cristalliser dans l'alcool auquel on ajoute de la volatilité, il se sublime avec la plus grande facilité, si on l'humecte d'un peu d'alcool ou de chloroforme la sublimation se fait plus lentement, lorsque l'alcool ou le chloroforme se combinent après entre les molécules du camphre et facilitent la sublimation. Sa densité est 0,996.

Propriétés.

©BIUP

©BIUP

960

Les vapeurs de la température ordinaire, c'est ce que l'on voit dans les flacons qui en renferment depuis longtemps du camphre jusqu'à la moitié de leur hauteur, dans ce cas la partie supérieure se recouvre d'une infinité de cristaux de camphre puis est très blanc et très cassant. C'est aussi la température ordinaire du camphre qu'il faut attribuer le mouvement gyratoire de ce corps quand on jette des morceaux sur l'eau. Il fond à 175°, bout à 204° et se sublime sans altération. Densité = 3,317. Il est à peine soluble dans l'eau froide cette faible solubilité suffit pour donner à l'eau une odeur de camphre. Très nombreuses, il est soluble dans l'alcool et l'éther, l'eau le précipite de ses dissolutions alcooliques et éthérées sous forme de poudre blanche.

Le chlore à froid agit sur le camphre en produisant chlor de substitution $C^{20}H^{10}Cl^6O^2$.

Le perchlorure de phosphore agit différemment il forme du chlorure de phosphoryle et donne du $C^{20}H^{16}Cl^2$. $\left.\begin{matrix}PO\\Cl^3\end{matrix}\right\}Cl^2 + C^{20}H^{16}O^2 = \left.\begin{matrix}PO\\Cl^3\end{matrix}\right\}O^2 + C^{20}H^{16}Cl^2$.

L'acide sulfurique concentré paraît n'agir pas sur le camphre, il forme avec lui une dissolution brunâtre qui n'est pas un sulfate de camphre puisque elle est décomposée par l'eau froide précipitation de camphre pur. Cette dissolution ancienne connue sous le nom de camphre à été appelée camphre liquide. L'acide azotique se dissout également en formant une sorte de combinaison fort instable puisque l'eau la décompose avec précipitation de camphre. Le camphre a la propriété d'absorber et condenser les quantités considérables de O^3, de HCl et de NO^2, les quantités de gaz absorbés augmentent avec la température et la pression. L'eau de phosphore sulfuré et les corps dégageant du chlore en réunissent au camphre, il y a donc et se transforme en un hydrocarbure le cymène $C^{20}H^{14}$.

Quand on chauffe 1 p. de camphre avec 10 p. de NO^2HO il y a simplement oxydation

Également le rapport nitrique et formation d'Acide Camphorique

$$C^{20}H^{16}O^{2} + 2(NO^{5}, HO) = 2NO^{2} + 2HO + C^{20}H^{16}O^{8}.$$

Acide Camphorique

Voici comment on prépare cet acide. Pour obtenir l'acide camphorique, on chauffe jusqu'à ce que la couche huileuse de camphre ait disparu, puis on chauffe encore un peu pour faire partir tout l'acide azotique. On traite le résidu par du $CO^{2}KO$ qui forme du camphorate de potasse, et on obtient par cristallisation et purification cet acide camphorique $C^{20}H^{16}O^{8}$. Cet acide est diatomique, sa formule rationnelle est $C^{20}H^{14}O^{6}\left.\begin{matrix}H^{2}\\ \\ \end{matrix}\right\}O^{2}$. Il dévie à droite la lumière polarisée. Sa solubilité dans l'eau froide, sa solubilité dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et le chloroforme, est faible à 0°; au delà de 20° son dérivé est effective, il se forme un camphorique anhydre qui se sublime $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{14}O^{6}\\ C^{20}H^{14}O^{6}\end{matrix}\right\}O^{2}$. À cet acide correspond un radical monoatomique, c'est le camphre lui-même $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{15}\\ H\end{matrix}\right\}O^{2}$; un chlorure camphrique $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{15}\\ C^{20}H^{15}\end{matrix}\right\}O^{2}$; un acide camphoronique d'un radical alcoolique quelconque, par exemple un camphoronique; enfin le camphoramide, l'amide camphoramique etc., suivant le nom de cette fonction comme on a vu, on dit les théorie mais jeu commun.

On prépare aussi avec le camphre, cet acide qui est dérivé que l'on y a obtenu en faisant passer de la vapeur de camphre sur de la chaux portée au rouge. Enfin on l'obtient en faisant passer cette même vapeur dans un tube de porcelaine renfermant de la potasse fondue et chauffée au rouge sombre. On obtient l'acide camphorique. $C^{20}H^{16}O^{2} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O^{2} = C^{20}H^{16}\left.\begin{matrix}O^{2}\\ K\end{matrix}\right\}O^{2}$, l'hydrogène contenu dans la potasse réagit quasi sous l'influence du camphre de manière à former le radical monoatomique camphryle; le camphylate de potasse ainsi formé se saponifie et l'acide camphorique.

©BIUP

X En général dans une cornue on recueille plusieurs fois et quand la couche huileuse a disparu on verse dans une capsule en porcelaine ou dans un vase refroidi l'alcool mixtionné, on décante l'eau et on chauffe à feu nu le résidu complètement jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient complètement disparu. Il faut en outre se souvenir de rappeler au lecteur du compte-rendu. J. Pharm. 1864 p. 161

©BIUP

564

Huiles essentielles sulfurées

A cette dernière classe appartiennent les essences d'ail, de Moutarde, de raifort, de raphanistrum, de cochlearia, de raifort, de bulbe, d'ammoniaque, de cynoglossum officinale, l'essence d'ail peut être considérée comme le sulfure d'un radical inconnu à l'Algyle ou l'Acrylé C^6H^5, tandis que l'essence de moutarde et toutes les autres sont de véritables sulfocyanures de ce radical, leur formule sera $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2N\end{matrix}\right\}S^2$ tandis que l'essence d'ail a pour formule $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2$.

Essence d'ail $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2$.

Elle est un sulfure d'acrylé et d'oxyde, mélangé à l'alcool, l'huile et l'eau. On l'obtient en distillant des gousses d'ail avec de l'eau, on retire ainsi un liquide qui contient une grande quantité de gousses d'ail, mais pour la rendre pure, on la distille avec du potassium et puis avec du $CaCl_2$. On peut l'obtenir aussi en partant de l'essence de moutarde, il suffit de la traiter par du sulfure de potassium, il se forme du sulfure d'acrylé ou essence d'ail et plus du sulfocyanure de potassium. $2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2N\end{matrix}\right\}S^2\right)+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\C^2N\end{matrix}\right\}S^2\right)+\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2$. On peut l'obtenir encore d'une manière plus artificielle en partant de l'iodure minéral, en traitant le bromure d'acrylé par du monosulfure de potassium $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Br^2+\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2=\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Br^2+\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2$ formation de bromure de potassium et de sulfure d'acrylé.

Ce corps est incolore, possède une odeur des plus désagréables, surtout pour l'huile artificielle. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, ~~mais~~ moins soluble dans l'eau, soluble dans l'huile et l'éther.

L'acide nitrique le détruit complètement en donnant une couleur jaune, il y a donc ici ni destruction, ni combinaison, ni modification, on retire par lotion cette dissolution abondante d'huile d'ail inaltérée. HCl le détruit également en donnant une couleur bleue. L'acide sulfurique le détruit complètement, parmi les produits de

destruction en huile les acides formique, oxalique et sulfurique. Elle donne précipité avec les sels de mercure, d'or, d'argent, de platine etc.

Essence de Moutarde $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2A_3\end{matrix}\right\}S^2$.

L'huile de moutarde ne préexiste pas dans les semences de sinapis nigra, elle est le résultat d'une fermentation toute particulière, la fermentation sinapique. Elle est le produit de l'action d'un ferment, la Myrosine sur un sel, le sinapate de potasse et cela au contact de l'eau. Pour la préparer on distille les semences de moutarde avec de l'eau, on recueille sous un liquide huileux plus lourd que l'eau qu'on purifie par une 2e distillation. On peut aussi l'obtenir artificiellement en traitant l'essence d'ail par du cyanure $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^2A_3\\C^2A_3\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2A_3\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2A_3\end{matrix}\right\}S^2$ ou encore en traitant le sulfocyanure de potassium par de l'iodure d'allyle.

$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2A_3\\K\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}C^2A_3\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}$. On obtient encore le nouveau produit en chauffant une huile essentielle pure avec du soufre dans le vide ou plutôt on injecte par moins une huile essentielle pure, sa formule est $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2A_3\end{matrix}\right\}S^2$ elle est donc un analogue de l'huile de moutarde.

Ce corps est liquide, incolore, volatile, rapidement au contact de l'air et jaunit, il a une odeur caractéristique pénétrante, elle jouit d'une grande puissance subsistante sur la peau, c'est à sa présence que doit être rattachée l'action du sinapisme.

D = 1,015. Il bout à 148° environ, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, il dissout à chaud le soufre et le phosphore, l'oxygène de l'air le ramène à la longue.

L'ammoniaque convertit cette huile en un composé cristallisé, qui est toute

©BIUP

©BTUP

568

le magnesia du alcaloïde la Thyosinamine $C^8H^8N^2S^2$ qui traité par l'oxyde de mercure fournit du sulfure de mercure et un nouvel alcaloïde la Sinamine $C^8H^8N^2$. Traitée en présence de l'eau par de l'oxyde de plomb cette base se transforme en sinapoline, en dégageant des PbS et du PbO CO^2.

$$2\left(\begin{matrix}C^4H^3\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^2) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 6PbO^2 = 2(C^8H^8O) + HPbS + C^{14}H^{12}N^2O^8$$

Résines (Généralités).

On donne le nom de résines à certaines masses qui découlent des plantes après incision et qui durcissent à l'air. Les corps ont une grande importance commerciale mais leur étude chimique laisse encore beaucoup à désirer. Les résines sont généralement des produits d'oxydation des huiles essentielles. On distingue plusieurs groupes de résines. Ce sont 1°. les résines proprement dites qui sont solubles dans l'alcool 2°. les baumes aussi solubles dans l'alcool mais qui perdent sous la chaleur une huile qui se condense sur les parois du vase et possède une odeur aromatique due à une huile essentielle. 3) les gommes-résines qui fournissent à l'eau une matière gommeuse, à l'alcool une matière résineuse. Cette division est moins importante pour les chimistes parce que toutes les résines sont des mélanges de 5 ou 6 principes résineux plus communs et plus stables. Les corps sont extrêmement variés, transparents, ambrés, jaunâtres, quelquefois plus colorés et troubles, leur saveur est presque toujours amère et brûlante, leur odeur est souvent agréable (Benjoin) souvent désagréable et fétide (Asa-fœtida). Ils sont très combustibles et brûlent avec une flamme fuligineuse plus ou moins odorante. Les résines ramollissent à la chaleur et sont très cassantes, alors quand les résines renferment des huiles essentielles ces dernières peuvent par action de la chaleur et laisser la résine presque seule

(Conséquences)

D'autres résines se décomposent volatilisent et donnent lieu à de nouvelles ~~[illegible]~~ huiles essentielles, ainsi la colophane fournit jusqu'à 4 hydrocarbures : le métaphélate qui bout à 108° et qui a pour formule $C^{10}H^{8}$, et l'hydrocarbure entre eux pour le non gas mellitate de térébène ; le métaphélène $C^{10}H^{12}$ qui bout à 154° ; le métanol $C^{32}H^{16}$ qui bout à 240° et enfin la métaphélène, dimère de la métaphélène $C^{20}H^{8}$ qui fond à 62° et bout à 82°.

Quand on soumet les résines à la plus haute température possible, il y a formation beaucoup de CO_2 d'hydrocarbures légères et volatils. Cette décomposition est mise à profit dans les usines et fabriques des grandes villes d'illumination où l'on commence à substituer à une force chaleur la colophane et autres résines qui par leur décomposition donne lieu à un gaz d'éclairage des résines.

Le gaz est beaucoup plus riche que le gaz de la houille et est aussi d'un emploi plus facile, le coke fournit comme résidu un charbon analogue à l'anthracite.

Les résines sont insolubles dans l'eau, elles sont généralement solubles dans l'alcool et l'éther, on n'a pas encore pu avoir jusqu'à ce moment des résines non colorées, ce qui nous autorise à croire que toutes les résines sont le produit d'oxydation des huiles essentielles. Ainsi par la colophane $C^{40}H^{30}O^{4}$ est un produit d'oxydation de l'essence de térébenthine.

Quoiqu'il en soit au point de vue de leur composition chimique on peut diviser les résines en résines neutres ou acides et résines mixtes ou neutres, la colophane une principale des résines acides renferme 3 acides isomériques, les acides sylvique primarique et pimarique, ces acides sont très altérables et isolés par d'autres et des résines tirent déjà des produits d'oxydation mes [illegible] plus les uns tant de l'air, [illegible] la résine de gayac exposée à l'air se colore en bleu [illegible] indigo [illegible] oxydation

©BIUP

©BTUP

872

Le calorique doit se mettre en évidence et la résine et les huiles essentielles. L'eau en glycérique chauffée avec les résines dégagent un gaz qui est de 0°, de 50° et 100° comme résidus de composés auxquelles on a donné le nom de résines artificielles, ou artificielles, terminé par la forme et ne sont autre chose que des acides, ou de la combinaison de 50° et aux de la résine. L'eau en glycérique étant les résines et les huiles. Les calculs en dissolution chauffés avec de la résine donnent bleu à un composé qui mérite comme le matériau ordinaire et auquel on a donné un nom nouveau le nom de résine résinoïque. Les acides de résines commencent à être employés dans les usages domestiques ou leur dans prix les fait rechercher. Si les prix ordinairement on se sert régulièrement entre eux 350 kil. de bois, 150 kil. d'huile de colza ou de colza dans les Landes, 150 k. d'huile de palme, 60 kil. de résine de sapin donnent un produit de 115 g. à 140 k.

La chaux à une température un peu élevée transforme la résine en produit volatile:
la résine qui doit à 78° et la résine brûle qui doit à 148°.

Applications. Les résines servent à la confection des vernis, en pharmacie à la préparation de teintures, de pommades, on s'en sert pour préparer la cire à cacheter, la bougie, (non produite en poudre sert à donner de la rigidité au papier que le gratter a enlevé); la gomme gutte a de nombreux usages en peinture, en fait certaines résines sont employées comme aromates, le Myrrhe, l'Encens, l'Oliban, le Benjoin etc.

Matières Colorantes.

Les matières colorantes sont répandues indifféremment dans tous les règnes de la nature, comme des animaux, on en trouve dans les feuilles des végétaux, (chlorophylle) dans les racines (garance, curcuma, garance) dans les bois comme le santal, le bois de Campêche, le bois du Brésil, le Quercitron &c dans les fleurs (safran, carthame).

Les animaux entier peuvent être employés comme substance tinctoriale (cochenille) On connaît encore certaines liqueurs de l'organisation animale qui sont colorées.

Outre les couleurs naturelles il y a aussi des couleurs artificielles qui ont bien souvent détrôné les couleurs naturelles, ou elles sont plus pures et plus variées et donnent des nuances beaucoup plus vives. Les plus souvent les matières colorantes ne préexistent pas dans les végétaux, elles y existent seulement à l'état de principes colorables, lesquels principes se colorent ensuite en oxydant à l'air, il en est ainsi de la garance, de l'indigo, du bois de Brésil, du tournesol, de l'orseille etc. La racine de garance pris a un aspect jaunâtre dans tant que la plante vit, mais après la mort de l'individu, il suffit de la laver la soudre, de l'exposer à l'air, on voit bientôt se développer une série de fermentations dont le résultat est l'orange pour le développement de la couleur, c'est que les composés du garance ... Dans les matières colorantes, les réactifs et les dissolvants réagissent les uns sur l'oxydation. Une propriété plus curieuse encore du rôle que joue l'oxygène dans la formation des couleurs est l'expérience de M. Pouriz qui vient. Il prépare l'ammoniure de cuivre en faisant bleu à froid dans la potasse a dans cette dissolution, faisait de cellulose l'indigo et il constate dans peu de temps la coloration des filaments de la fibre en beau bleu. D'après lui les matières préparées le sont de réductions, car on voit nettement la coloration monter dans la fibre et se

©PTUP

57p

©BTHP

576

répandue dans toute la fleur, mêlée à l'acide en excès, devient d'abord jaunâtre et la fleur elle-même, bleuit de nouveau et retire par suite la fleur en bleu. Il est impossible de donner la liste des différentes matières colorantes, ou prétendues telles, que peut changer par nature les couleurs. Quoi qu'il en soit on met toujours à profit l'emploi des réactifs, ainsi pour retirer le principe colorant de la cochenille on la fait d'abord digérer dans l'alcool qui dissout le principe colorant et l'abandonne ensuite par refroidissement sous forme de trait rouge. Pour retirer la matière colorante dans le plus grand état de concentration et de pureté on fait des extraits, c'est ainsi qu'on fait les extraits de bois de campêche, de brésil, ces extraits présentent l'avantage de renfermer sous un petit volume un grand pouvoir colorant, ils ont de plus le grand avantage de ne être employés que dans l'impression des étoffes et jamais dans la teinture, car quelque soin qu'on ait mis à l'préparation de l'extrait il y a toujours altération, plus ou moins intime, formation de couleurs différentes et qui en diminuent l'emploi indue. Les matières colorantes se présentent tantôt sous forme d'une ~~masse cristallisée~~ ~~grenue~~ ~~amorphe~~ ~~grenue~~ ~~amorphe~~ cristalline, tantôt sous forme d'une masse cristallisée qui résulte des aiguilles fines et serrées qui composent avec un dans une même cuve, tantôt sous forme de poudre fine, tantôt sous forme de bois de couleur. Tantôt sous forme de corps amorphe (quercitrine, morine, la fuchsine, la coralline, la mauve, le violet d'aniline, la cartéramine, cristallisée en plaques nacrées). Elles sont quelquefois simples, quelquefois sous forme d'une couleur, leur couleur varie quelquefois suivant l'acide et de réactif, ainsi la fuchsine verte forme de base est jaune, mais la

dissolution alcoolique est d'un rouge très vif et magnifique. L'hématoxyline mal lavée
[illegible] se fixe dans l'alcool sans dissolution aucune. Elle est plus soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, moins encore dans le sulfure de carbone et la benzine, aussi les [illegible] réactifs employés pour mettre des matières colorantes, telles comme la fuchsine, la thionine, et [illegible] les matières colorantes. La chaleur produit le même effet que quand on chauffe avec ménagement. En général toutes les matières colorantes se détruisent quand on les chauffe suffisamment. Les unes en prennent une décomposition plus claire, les autres une décomposition moins claire. Quelques matières colorantes étant solubles, la chaleur appliquée avec soin peut déterminer la volatilisation ou sublimation du principe colorant, et c'est ainsi qu'on peut sublimer l'indigotine, l'alizarine, la purpurine même. M. Hopp a même indiqué un moyen de préparation de l'alizarine fondé sur la volatilisation de ce corps, il réduit la racine de garance en pulpe fine et y fait passer un courant de vapeur d'eau surchauffée à 300°, cette vapeur entraîne l'alizarine qui se sort à l'état cristallisé dans un réfrigérant à boule. Les autres matières colorantes sont fixes et se détruisent par l'action de la chaleur, cette destruction donne lieu généralement à de l'eau, à du CO², des hydrocarbures et de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées si la matière était azotée.

La lumière agit différemment sur les matières colorantes, les unes elle les décolore avec rapidité, la couleur du carthame jaune, d'autres résistent plus longtemps comme les couleurs du bois de campêche, du bois de Brésil, de l'orcanette, l'indigo [illegible] par [illegible] Cependant pour une même matière la lumière agit plus ou moins rapidement suivant la teinture, ainsi il est

©BIUP

979

©BIUP

580

certaine que son pouvoir de colorer est plus intense en bleu violet indépendamment de l'action de la lumière mais il est aussi incertain de la cause, pour se rendre compte du pouvoir de colorer de la lumière pour blanchir la toile. M. Chevreul qui a fait de nombreuses expériences sur l'action de la lumière comme des colorants a exposé les principes suivants:

1° La résistance d'une couleur à la lumière dépend beaucoup de la manière dont la couleur a été fixée. 2° L'association de plusieurs teintes produit une teinte foncée beaucoup plus fixe que la différence de une teinte simple. Pour une seule matière colorante etc. Enfin la nature du tissu influe beaucoup sur la fixité et la durée de la couleur, de plus les couleurs sont d'autant moins bonnes qu'elles sont, moins elles ont la propriété de leur détruire par la lumière.

Action de l'oxygène. L'oxygène est le plus abondant la cause de la matière colorante, mais quand il est en trop grande quantité, quand il se trouve accumulé en cette dernière, il détruit ce qu'il a fait et produit ce qu'il a détruit. Cela nous explique pourquoi on fait agir sur les matières colorantes des agents oxydants comme NO⁵HO, 6O³HO, l'oxygène se trouvant alors à l'état naissant et en excès, brûle une certaine dose d'oxygène de la matière colorante et la transforme en un autre corps tout différent et jamais coloré. Cependant, il est des cas où certains agents oxydants sont employés avec succès, c'est lorsque ces cas il on veut produire la combinaison d'une couleur. On emploie alors le plus souvent le bleu de Prussiate qui est le produit de réduction du bleu de Prusse par une combinaison avec la matière colorante pour former une nouvelle couleur différente, on se sert ordinairement de bleu de Prusse chromique pour convertir l'orseille en violette.

Action du Chlore. L'action du chlore peut être comparée à celle de l'oxygène, ainsi quand on fait passer du chlore sur une matière colorante réduite par un corps réducteur cette matière

[illegible] la couleur représentée, alors seulement quand l'action de la chaleur cesse, la couleur disparaît de nouveau. On a cependant cru à l'action de la chaleur. Quelques chimistes prétendent que le chlore agit sur l'eau, la décompose en formant HCl et dégageant l'oxygène, lequel alors agit sur la matière colorante et la détruit, sans former une matière colorante, mais si l'action de la chaleur continue, il se forme une nouvelle quantité d'oxygène et ainsi par conséquent qui détermine bientôt la destruction de principe colorant; cette théorie est basée sur ce fait que la décoloration par le chlore ne peut jamais se faire sans la présence de l'eau; du chlore sec n'agit point sur une couleur végétale sèche ni sur la chlorophyle. D'autres chimistes prétendent que le chlore agit directement sur le principe colorant, sans détruire [illegible] l'hydrogène pour former HCl et combinaison en combinaison avec la matière colorante; à la manière des autres chimistes il est facile de prouver que le chlore n'agit pas assez rapidement sur l'eau pour produire un tel changement de coloration, qu'il faut toujours un temps assez long pour que l'eau chlorée passe à l'état de chlorure, qu'en fait l'eau ne joue du point de vue de matière colorante à l'action du chlore sur la matière colorante.

Le chlorure d'iode a aussi été employé à détruire les matières colorantes mais sans les détruire. L'iode en effet détruit les matières colorantes et n'altère pas [illegible] les tissus, il les jaunit et emploie pour décolorer la soie et la laine, l'action de SO² a aussi donné lieu à l'hypothèse analogue à celle de l'action du chlore. Il emploie une rose rouge dans une atmosphère de SO² elle se décolore, mais dès qu'on ne sait il y a [illegible] d'oxygène sur la matière colorante en plongeant la rose dans une atmosphère de chlore et il y aura [illegible] entre le chlore et le chlore [illegible] de l'hydrogène, [illegible] d'abord l'hydrogène [illegible] de principe colorant.

©BIUP

583

©BTUP

584

L'hydrogène sulfuré se combine directement à la matière colorante et donne un composé insoluble. Il faut le faire reparaître la couleur. Le thermomètre doit être porté jusqu'à 145 en le chauffant au bain de mercure dans une solution étendue d'une dose de fer cuivré, la chaleur a donné ce cas. Il faut la combinaison, mais le nuire au 145 en détruit, ainsi que la matière colorante.

De 50 à 40. L'autre de 50 à 40 reste antérieure et est la concentration. L'acide monohydraté marque 66 Baumé. Il combine chimiquement aux matières colorantes et forme avec elles des acides copulés (l'on dit l'acide sulfindigotique du sulfate d'indigo). Il se combine aussi à l'indigotine, à la glucose, à la cellulose. Quand on ajoute de l'eau à ces acides, on a la matière colorante non précipitée avec sa couleur naturelle.

Quant aux matières colorantes, elles ne se combinent pas à 50 mais à 40. Quand cet acide est dilué, il ne combine plus et alors il tient pas les couleurs, il les rendre même dans certains cas moins solubles (différentes nuances).

Les acides sulfurique, chlorhydrique donnent des couleurs différentes. Ils ne peuvent la conserver, nous avons vu plus haut qu'on employait quelquefois certains agents oxydants comme 60 à 70 pour produire les couleurs de couverture.

Autre Des Bases. Les bases concentrées décomposent toutes les matières colorantes, mais lorsqu'elles sont assez étendues, elles les transforment seulement en leurs formes brunes, des nuances dans la teinture tire un grand parti. Il y a dans ce cas une combinaison, c'est une transformation. Quelques matières colorantes forment des composés avec les bases. Il se forme donc un sel insoluble qui malheureusement a une teinte différente de celle du principe colorant. Ainsi l'alizarine traitée par l'ammoniaque donne une belle teinte rouge pourpre.

Les sels agissent ou pas leurs acides ou pas leurs bases, certains agissent métalliques ou se combinent

avec les matières colorantes forment des sels dont la nuance varie avec l'oxyde employé et aussi avec la quantité d'oxyde mis en jeu, et qui ont reçu le nom de laques.

C'est principalement l'alun qui est employé dans les laques. Mais pour obtenir la laque carminée on emploie la quantité d'alun nécessaire pour la dissolution de cochenille concentrée, on ajoute environ moitié moins du C°K, l'acide sulfurique qui est combiné à l'alumine. cette base est ainsi mise en liberté, se combine avec la matière colorante de la cochenille et forme un précipité d'un beau rouge, si la quantité d'alun n'est pas trop forte; cette laque peut alors prendre toutes les nuances depuis le rose jusqu'au rouge pourpre, cela dépend des quantités d'alun employées.

Généralités sur la teinture et l'impression sur tissus.

La teinture comme la peinture a pour but de colorer des tissus, mais elle n'emploie que la dérivée de cette dernière, lorsque dans une toile blanche, la couleur pénètre toutes les fibres se combine pour ainsi dire avec les molécules du tissu et ne peut être enlevée ni par frottement ni par lavage. Les tissus avant d'être soumis à la teinture ou bien après la teinture de blanchissement sont blanchis au chlore, la laine et la soie à l'acide sulfureux. La teinture a pour but de donner à un tissu une couleur uniforme, l'impression sur tissus consiste à appliquer sur une même étoffe différentes couleurs.

Teinture.

On distingue les couleurs substantives et les couleurs adjectives. Les 1ères se combinent directement avec les tissus, les 2des ne se fixent sur les tissus qu'au moyen d'un intermédiaire nommé mondant. Comme couleurs substantives nous citerons le jaune picrique, le jaune naphtique, les couleurs d'aniline, ces couleurs sont substantives par rapport à la laine et la soie sont adjectives par rapport au coton.

©BIUP

©BIUP

588

Mordants. Le mordant est un corps qui a en même temps de l'affinité pour la matière colorante et pour l'étoffe, on emploie ordinairement comme mordants les sels de la terre d'Alun, de fer, de cuivre, de plomb, même les sels de mercure, pour ne rien dire des terres qui peut trouver à la mercerie. On emploie aussi des mordants organiques tels que les huiles ou mordants gras (huile d'olive, d'œillette) l'albumine, par fine, si le bain est chimique et mis en origine, on elle peut de la présente dans son contre, spécialement une matière colorante, de plus en se coagulant par la chaleur elle emprisonne dans ses cellules la matière colorante et si bien qu'elle résiste à tous frottements de la lumière, elle ne peut pas seulement à fixer un bleu de cœur pâte extrême, on de lait, l'albumine dans l'eau, on y ajoute de l'albumine puis dans le bain on plonge le tissu à teindre puis on chauffe alors dans une chambre où l'on fait arriver de la vapeur d'eau, on agite ainsi l'albumine et on fixe la couleur sur le tissu, l'albumine peut de même servir à coloner ou à fixer sur de la peinture de chaux qui donne un gris des plus remarquables.

Mordançage Le mordançage du coton par les mordants minéraux se fait à froid ou à ébullition, on plonge ordinairement le coton dans un bain d'alun et on le manipule ensuite dans une température de 30° à 35° environ, au bout de quelque temps l'alun ~~l'alumine~~ de l'alumine se combine avec la cellule en proportions considérables, on lave le coton et on obtient ainsi un tissu propre à la teinture. Le mordançage se fait quelquefois avec l'oxyde d'alumine pour les embarrassants quelque temps le coton dans la solution d'acétate de fer et quand il est bien imprégné on le suspend dans une étuve chauffée à 35° ou 40° dans le but d'activer la combinaison du mordant avec la cellule.

Le mordançage de la laine se fait à froid, celui de la laine se fait toujours en bouillant on fait une dissolution d'alun renfermant 1/2 de cristaux de soude, on fait bouillir et

Pharmacie Hôpitaux Bouchon Au Coq Rue de Mouchy 44

ing plongé la laine, le bain de la cuve de teinture n'est pas encore complètement épuisé, le plupart des matières colorantes qu'il contient sont mordantes. Je pense que il y a double décomposition entre la cuve de teinture et la laine, qui se forme de sulfate de potasse et du tartrate de la matière qui se dépose sur la laine, on maintient la laine au bouillon pendant 2 heures, au bout de 2 heures on laisse à grande eau et on ne la dégorge qu'après dissolution. L'étoffe mordancée est plongée dans le bain de teinture qui est ordinairement bouillant, on fait laisser un temps assez court, puis on lave à grande eau.

Impression.

Blanchiment. L'impression consiste à fixer sur un tissu du dessins d'une même couleur ou d'une même de couleurs différentes. Les tissus avant d'être soumis à l'impression, y subissent d'abord le blanchiment, ils sont blanchis au chlore ou au chlorure de chaux si c'est du chanvre du lin ou du coton, à SO² si c'est de la soie ou de la laine. Après le blanchiment vient le

Rasage qui a pour but de convertir la pièce de contexture au dessin qu'on applique à faire ou face au moyen de l'impression et d'enlever au tissu tous les poils, toutes les aspérités qui pourraient entraver les opérations subséquentes. Ce fait au moyen d'une machine nommée tondeuse formée de 2 cylindres dont l'un est garni de lames qui enlèvent le duvet et les poils et l'autre de lames contre lesquelles qui les coupent, cette machine est animée d'une vitesse très considérable.

Grillage. Ensuite vient le grillage qui achève d'enlever les poils qui ont pu échapper au rasage, pour qu'il se fasse on la fait passer très rapidement sur une plaque métallique chauffée au rouge blanc, ou bien on l'expose au dessus de tubes en platine, percés de trous très petits, dans lesquels circule un courant de gaz combustible.

©BIUP

©BTUP

592

alimentée par de la cire ou combustibles, servant aussi aux probatoires à la flamme du gaz de l'éclairage ou à toute autre flamme qui ne noircit pas les étoffes.

Impression. Nous venons l'impression, et les opérations se font de différentes manières dont voici les plus importantes : l'impression se fait au moyen de planches ou de cylindres sur lesquels le dessin est représenté en relief ou creux d'une ou des deux manières. On imprime et on ne teint. On imprime ou bien la matière colorante seule, ou elle a avec elle des affinités pour le tissu, ou cette même matière mélangée avec un mordant, ou enfin le mordant seul. Dans ce dernier cas le tissu est ensuite mordancé et plongé dans le bain de teinture bouillant ou marotique pendant quelque temps, les parties du tissu qui ont été imprégnées de mordant prennent alors une teinte uniforme, si le mordant a été partout le même, ainsi une toile mordancée avec de l'alun en proportion convenable et plongée dans un bain de garance, prendra une teinte uniforme et rouge, si dans les différentes parties on a employé des proportions différentes, la teinte présentera des teintes rouges de nuances variées, ainsi jaune, rose, rouge vif, etc. On peut aussi mordancer une toile avec des mordants différents et employés partout en une même proportion ou en des proportions différentes, on aura ainsi un dessin apparent avec des couleurs primitives, si on a employé des mordants et autant de teintes différentes dans chaque couleur qu'on aura employé de proportions différentes de chaque mordant. Il faut alors savoir d'avance quelle couleur donnera tel mordant avec telle teinture, quelle proportion de mordant il faut employer pour obtenir telle teinte de telle couleur. En mettant le bain de teinture le tissu est lavé à grande eau de manière à faire reparaître les blancs du tissu, dessin qui se fait par la couleur du bain.

On peut aussi appliquer sur la toile en même temps la matière colorante et le mordant. Le mordant qu'on emploie dans ce cas est l'alumine, et le genre d'impression porte alors le nom de genre vapeur, le genre d'impression simple sur laine et sur soie depuis les dernières années n'est plus guère usité pour coton. Pour imprimer genre vapeur on mélange la matière colorante et le mordant épaissi et on imprime ainsi sur toile; on abandonne ensuite la pièce à elle-même de manière à déterminer un commencement de dessiccation, puis on l'étend dans un double en toile et on la place ainsi toute dans des caisses en tôle dans lesquelles on fait arriver pendant 2 ½ à 30 minutes un courant continu de vapeur d'eau qui coagule l'alumine et donne à plus l'humidité nécessaire à la fixation de la couleur. Enfin ensuite la pièce est grande laver.

8) On peut aussi teindre en tissu d'une manière uniforme et se servir d'un rongeant pour produire des blancs, le rongeant qui est ordinairement un acide détruit le tissu combinaison de la matière colorante fixée par la couleur et le mordant se combine à ce dernier et détruit l'adhérence de la couleur qui a lieu ensuite facilement à l'aide d'un lavage à grande eau, on obtient ainsi des dessins blancs sur fond coloré et tout ce qui aura touché le rongeant sera blanc après lavage.

Dans certains cas, cas du rouge d'alizarine, le rongeant ordinaire n'a pas d'action, il faut alors le remplacer par un autre rongeant, le mordant qui n'a pas suffi, il faut la fixer l'oxyde de la soie dans le tissu. Lorsque le rongeant ne se combinait qu'au mordant, il détruit quand partie l'adhérence de la couleur et ne produit pas de blancs. Dans ce cas on imprime de l'acide arsénique épaissi, puis on plonge la toile dans une dissolution étendue de chlorure de chaux, l'acide arsénique dépose de l'acide hypochloreux qui a les propriétés des rongeants et détruit à la fois l'acide arsénique un lavage à grande eau fait disparaître tout ce qui est blanc sur fond coloré.

©BIUP

©BTUP

596

Epac

Épaississants. Les épaississants sont toujours indispensables et jouent un rôle très important. Dans les cas qui demandent une pâte de teinte complète, on emploie comme épaississant l'amidon, qui par sa blancheur ne nuit pas à la teinte, quand le couleur est naturellement verte et vierge par une grande intensité, ou encore de la dextrine, on peut employer la gomme dans les cas rares, la gomme blanche remplaçant l'amidon, la gomme adragante remplaçant la dextrine.

Les épaississants ont pour but de contenir les dessins, tout en permettant le tissage et le contact, car sans eux le dessin serait déformé et irrégulier, la couleur entraînée toujours comme actions physiques déterminées par la force attractive et capillaire des tissus qui donnent lieu à les infiltrations de matières colorantes en zones plus ou moins considérables et à des teintes très différentes entre les niveaux formés par les régularités et à la couleur en une seule naturelle.

Pourquoi l'impression se fait régulièrement et pourquoi l'impression de 15 à 20 cm carrés chacune demande dans les ateliers d'impression? Pour les pièces d'impression qui ne sont pas pleines ou pour il faut ajouter de gomme à la dextrine afin de l'empêcher de couler à travers les tissus, puis on doit remettre la table mordante à l'opération du lavage. Cette opération a pour but de laver la contenance des acides et la fixation du mordant sur le tissu, dissoudre la plus grande partie des matières solubles qui ont servi à épaissir le mordant, enfin l'alumine que contient la base détermine la coagulation de petites quantités de mordants, qui n'ont pas été combinées aux fibres et les empêche de se fixer sur les parties du tissu qui doivent rester blanches. Cette opération a lieu dans l'eau remplie d'eau et contenant de 6 à 7 % de bouse de vache. Au bain de la 1re cuve on ajoute de la craie en quantité suffisante pour neutraliser l'acide que contient le mordant abandonné sur les tissus, au cas que la bouse ne suffise pas suffisamment; la température de l'eau de la cuve varie avec les

différents mordants et la nature du tissu. Parlé enfin l'artifice pour donner de la vivacité aux couleurs.

Quelques genres de teinture

1. Couleur bleue. On obtient les tons en bleu de bien des manières: on peut teindre en bleu d'indigo, en bleu de Prusse, en bleu d'aniline, en bleu de cuve, mordancé ou non, et les teintes bleues obtenues en bleu mordancé ou en bleu de cuve, la cuve d'indigo est composée de 4000 lit. d'eau, de 20 kil. d'indigo, de 16 kil. de sulfate de fer, de 20 kil. de chaux vive, de chaux et environ le sulfate de fer, forme du sulfate de chaux et précipité de protoxyde de fer qui sur passe à l'état de peroxyde et devient insoluble. Il est mettre en tête et le bleu d'indigo ne devient bleu indigo bleu et transformé en indigo blanc soluble. L'indigo bleu étant insoluble, l'indigo blanc, étant soluble, pénètre facilement au contact de l'air et revient en bleu indigo ordinaire. On fait le mélange d'eau, qu'on dose d'une aide à la réaction qui est terminée au bout de 10 à 12 h. Alors 2 kil. de sulfate de chaux et 1 kg. de fer sont précipités. Le liquide qui surnage est bleu jaune et on décante pour ne conserver dans la cuve l'indigo blanc, tout transformé mordancé, et teinture avec à différents degrés de force, de manière à faire passer les teintes dans chacune de celles mordancées, la teinte jusqu'au blanc. Le blanc après avoir été imprégné de bleu les teintes d'indigo blanc sont exposées à l'air et elles reviennent indéfiniment.

Le tissu retiré de la cuve doit être dégorgé et lavé, on verse dans la cuve de mordure pour empêcher la fermentation d'indigo, puis on le tordu, fait dégorger et l'étendre sur un pré, après quoi on le lave et on le met au bain.

Bleu de Prusse.

Pour teindre en bleu de Prusse, on mordance la laine, la soie ou le coton en ramille

Bleu de Cuve.

©BIUP

599

©BTUP

600

solution de $3SO_3Fe^2O^3$ on lave à grande eau et on plonge dans un bain de grand fouve de potasse, il prend la teinte du bleu de Prusse qui est alors approuvé. Il est alors et puis tourne rapidement au bleu, le bain de garance jaune est ensuite alors 1/50 de KH.

Carmin d'Indigo.

On teint plus souvent la laine au carmin d'Indigo ou au carmin d'Indigo pur ou à la mordante la laine est blanche et on la plonge ensuite dans une teinture dans laquelle à la fois le carmin et le mordant qui sont absorbés, ensuite on ajoute le bain la laine, dans ce cas on a vin de maintenir le bain carminé dans une température convenable.

Le Bleu de Lyon ou Bleu d'Aniline est moins belle dans l'eau, soluble dans une eau alcoolisée, aussi, pour teindre en bleu de Lyon faut-il employer de l'alcool, ce qui rend cette teinture très coûteuse.

2) Couleur Rouge. Parmi les couleurs rouges nous citerons le rouge de la garance, le rouge d'Orseille, le Cochenille, la cochenille ammoniacale, le rouge d'Aniline ou fuchsine, les rouges et roses de Carthame. Pour la teinture au rouge de Carthame, on dissout la matière colorante dans une eau alcalinisée avec du CO^3K^2 et magnésie de 30 à 40°, on ajoute de l'acide tartrique qui décompose le Carthamate de potasse et met en liberté l'acide carthamique, cet acide se fixe sur les tissus comme mordant et donne des teintes très vives.

Acide arachique $C^{40}H^{39}O^{2}, HO^{2}$

État naturel. Huile d'arachide. Procédé général d'extraction.
Propriétés. Paillettes nacrées brillantes, fusibles à 75° et bouillant au-dessus.

Acide béhénique $C^{44}H^{43}O^{2}, HO^{2}$

État naturel. Huile de Ben du Moringa ou noix de Behen.
Procédé général en même temps que l'acide cocinique.
Paillettes nacrées, grenues en étoiles, fusibles à 76° et bouillant au-dessus.

Acide cérotique $C^{54}H^{53}O^{2}, HO^{2}$

État naturel. Cire des abeilles, lac et laine.
Préparation. Traiter la cire des abeilles par l'alcool bouillant, traiter la solution par Pb.O.Ac neutre, il se forme un précipité cérotique bouillant, épuiser le précipité à l'alcool absolu et à l'éther, décomposer le cérotate de plomb par l'acide acétique, laver à l'eau bouillante et faire cristalliser dans l'alcool.
Grains cristallins, fusibles à 78°.

Acide mélissique $C^{60}H^{59}O^{2}, HO^{2}$

Préparation. Fondre l'alcool mélissique avec la chaux vive.
Grains cristallins jaunes fusibles à 88°.

Acide myrobolanique $C^{108}H^{107}O^{2}, HO^{2}$

Préparation. Saponification du myrobolanate de céryle.
Acide tous pouvant passer dans la série sebacique par l'action du ferment myrodamne myrobolanique.

Avant de faire l'étude de la série stéatomique et bibasique correspondante à la série formique, nous allons d'abord passer en revue une série intermédiaire, celle qui a pour type l'acide glycolique, la formule générale de cette nouvelle série est encore plus $C^{2n}H^{2n}O^{6}$ mais bien $C^{2n}H^{2n}O^{6}$ le premier terme de cette série est l'acide glycolique $C^{4}H^{4}O^{6}$. Si dès le premier terme, c'est qu'on est en effet en droit de considérer comme premier terme de cette série l'acide carbonique, car la formule de cet acide, comme de la série hypothétique $C^{2}H^{2}O^{6}$ ne diffère que par le rapport commun additionné CH^{2} à l'acide glycolique, et à des considérations tirées de la constitution même de l'acide CO^{2} nous autorisent à ne pas de mettre cette série d'une façon absolue, CO^{2} en effet est un acide bibasique en même temps que stéatomique c.-à-d. que dans la formule stéatomique $C^{2}O^{2}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{4}$ les 4 H sont électro-positifs et peuvent tous les deux être remplacés par 4 de métal tandis que les acides de la série qui nous occupent sont moins basiques quoique stéatomiques c.-à-d. que des 4 H qu'ils ont, deux seulement, formule stéatomique $C^{2n}H^{2n-2}O^{2}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{4}$, un seul est électro-positif et susceptible de pouvoir être remplacé par un métal ou un autre radical également électro-positif, l'autre atome H étant électro-négatif et la preuve, c'est qu'il peut facilement être remplacé par tout autre radical de même fonction, un radical acide monoatomique.

Série glycolique

Les acides de cette série peuvent être considérés comme des produits intermédiaires d'oxydation des alcools stéatomiques ou glycols lesquels, si l'oxydation est complète se transforment en acides stéatomiques et bibasiques de la série oxalique tout comme les alcools monoatomiques correspondants donnent à la suite d'une oxydation complète des acides monoatomiques et moins hautement de la série formique. Les termes de la série glycolique qui doivent faire partie de cette série sont maintenant d'origine avec les alcools glycols.

Ainsi si nous oxydons complètement le glycol éthylique, nous le transformons en acide oxalique $C^{4}H^{6}O^{4}+O^{6}=4HO+C^{4}H^{2}O^{8}$

Par oxydation incomplète au contraire nous tombons sur l'acide glycolique $C^{4}H^{6}O^{4}+O^{2}=4HO+C^{4}H^{4}O^{6}$, dans lequel on devra donner pour formule rationnelle $C^{4}H^{2}O^{2}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{4}$ les 4 H étant

pour formule $C^4H^2O^2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4$ l'acide glycolique est donc un intermédiaire entre l'alcool et l'acide métaglycolique, glycol et l'acide tétraglycolique oxalique ; il naît lorsque l'on change un H négatif contre un radical de même fonction, puisque la base forme une combinaison comparable aux éthers et les acides en ce qu'il tendra toujours faire échanger un H+ contre un métal pour former les sels.

D'un autre côté cet acide glycolique se dédoublera aussi par action de KO.HO en le monochloracétate de potasse. La possibilité de cette génération artificielle constitue donc un trait d'union de plus entre cette série et la série monochloromique ou formique.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2HO^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O^2 = C^4H^2O^2.\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}$$

Il est d'autre part le résultat de l'action de la vapeur nitreuse sur le glycocolle ; enfin les alcalis agissent en transformant sous l'influence de C_4H_4, de l'eau et une acide.

©BIUP

©BIUP

612

©BIUP

©BIUP

©BIUP

©BIUP

©BIUP

Cyanogène et ses composés $Cy = C^2Az$.

Cyanogène	Cy	$HgCy = Hg + Cy$ + paracyanogène ; $KCy + HgCl = Cy + KCl + Hg$
Acide cyanique	$CyHO^2$	$3(Cy^2H^3O^3) = 3(CyHO^2)$; $3(CyAzH^4O^2) = 3AzH^3 + 3(CyH$
Cyanate de potasse	$CyKO^2$	$2Cy + 2KaHo = CyK + CyHO^2$ (1er instant) ; $CyHO^2 + KHO^2 = CyKO^2 + 2HO$ (2 instant) ;
Cyanate d'ammoniaque urée	$CyAzH^4O^2$	$NO^5.CyAzH^4O^2 + KO.CO^2 = KO.NO^5 + CO^2 + CyAzH^4O^2$ ou action du Cl. ou et du Cl. humide sur l'urée,
Acide sulfocyanique	$Cy^2H^2O^4$	donne le sulfocyanate d'argent (1 Ag. 10 NO^5HO 20 alliage)
Acide cyanurique	$Cy^3H^3O^6$	$3(CAz^2O.AzH^4O^2) = 3HO + 3AzH^3 + Cy^3H^3O^6$ ou
Acide sulfocyanique	$CyHS^2$	$HgCyS^2 + HCl = HCyS^2 + HgCl$; Insoluble, lg. cl.
Sulfocyanure de potassium	$CyKS^2$	$2KCy.FeCy + 6S = 2KCyS^2 + FeCyS^2$; $FeCyS^2 + KO.CO^2 = KCy$
" ammoniaque	$CyAzH^4S^2$	$AzH^3.HO + CyH = AzH^4Cy$; $AzH^4Cy + 2HS = CyAzH^4S^2 + 2H$
Chlorures de cyanogène : gazeux	$CyCl$	$2Cl + CyHg$ humide $= CyCl + HgCl$; gaz incol.
liquide	Cy^2Cl^2	Un courant de Cl sur HCy étendu d'eau,
solide	Cy^3Cl^3	Lapis sur soleil de CyH anhydre + Cl, aiguilles
Bromure de cyanogène	$BrCy$	$2Br + HgCy = BrCy + HgBr$ cristallisé,
Iodure de cyanogène	ICy	$2I + HgCy = CyI + HgI$ aiguilles blanches
Acide cyanhydrique	CyH	$HgCy + HS = HgS + HCy$ (10 gr HgCy + 1 gr HS) ou $HgCy + HCl = HCy$
Cyanure de potassium	KCy	$2KCy.FeCy = 2KCy + FeC^2 + Az$ (calcin) ; $2(K^2FeCy^3) + 2KO.CO^2 = 4KCy + 2Az$ (calcin)
" " zinc	$ZnCy$	$CyK + SO^3ZnO = CyZn + SO^3KO$; $C^4H^3KO^4 + CyH = CyZn$
" " mercure	$HgCy$	$HgO + HCy = HgCy + HO$; $Fe^2Cy^3 + 9HgO + 9HO = 9HgCy +$
" " d'argent	$AgCy$	$KCy + NO^5AgO = KO.NO^5 + AgCy$; Flocons rés.
Prussiate jaune	$(2KCy.FeCy)$	Calcin. de mat. orgs. avec $KO.CO^2$ et lim. de fer, ou procédé ordi
Acide ferrocyanhydrique	$FeCy^3H^2$	$FeCy^3K^2$ à chaud $+ 2HCl$ à chaud $= FeCy^3H^2 + K^2Cl^2$ ou

gaz inodore, non permanent, ed. caust.; brûle flamme pourpre; D=1.40; sol. dans $C^4H^6O^2$ éther,
$C^2AgHO^2 + 2HO = 2CO^2 + AgH^3$ (cristall. rhomboïd. au rouge)
$KCyO^2 = KCyO$; ou Pcrongé de manganate prussiate jaune ou $KCy + PbO^2 = KCyO^2 + 2Pb$. $AgC^2HO^2 + 4HO = C^2AgH^4O^2 + CHO^3$
$CyKO^2 + SO^3.AgHO = CyO.AgHO^4 + SO^3KO$, cristallin long prismes inod. aux fraîche, sol. alk. fond à 110°
1°: $3(C^2H^4AgO^2) + 6Cl = C^6H^6O^6Ag^3 + AgH^3 + 5HCl + Ag^2$ } 2. $AgH^4C^2O^2 + 2HO + 6Cl = 6HCl + 2Ag + 2CO^2$. Action SO^3 qui
et le sulfomate de mercure AgH, 12 HO^4H: 36 Alcool. $(C^2H^4AgO^2 + 2HO + 2SO^3.HO = 2CO^2 + 2(AgH^3.SO^3H))$.
$3(HCl, C^2AgHO^2, AgH^3) = 3(HCl, AgH^3) + C^6H^6O^6$; cristall. sol. dans HO. Sulfate de cuivre ammon. donne avec Cy: de nitrate de vert et bleu.
se convertit à 110°; fond à 85°.
$S^2 + FeO.CO^2$) $KCyO + 2HS = CyHS^2 + 2HO$; $KCy + 2(SO^3NaO) = KCyS^2 + 2(SO^3NaO)$. Rest. dans le fer ignis
D
se condense à −18°, sol. dans eau, éther, alcool,
liq plus lgr que eau, incolore, bouillant, flamme violette,
jaunes brillantes, D 1.32, fond à 140°; bout à 190°; peu sol. dans eau.
fond à 4, rapprochée à 15°, sol. dans HO et C^4HO^2
volat. à 45°, inflamm.; la potasse le transform en III, KCy et $KOIO^5$.
$+ HgCl$ (10 CO, HCl) ou $4(FeCy.2KCy) + 6(SO^3KO) + 6HCy + 6SO^3HO + Fe^4Cy^4.K^2Cy^2$. Cyanure bleu hg inod. brun; ed. cas. D=2.70
$; KO + HCy = KCy + HO$; cristal blanc; agent réduct. $HCy + 2I = HI + CyI$; form dans gaz d'éclair. a odeur en sol. aqueuse
$+ C^4H^3HO^4$. corps blanc, viscoeuxe
$3FeCy.2Fe^2O^3.9HO$ cristal blanc, non décomp. par HO.HO, donnant $HgO = HgO.CyHg$
sol. dans KCy
$+$ ferrocyanure. corps cristall. ou $4(K^2Cy^3Fe) + 6SO^3HO = 6SO^3KO + 6HCy + C^4Fe^4.K^2Cy^2$
lavé par éther et on obtient un corps blanc.

Analyse organique.

Dosage du Soufre. Calcination avec NO^5HO et $NaO.CO^2$ formation de sulfate de potasse. Solution dans eau, neutralisation avec KHO Reste $HO.SO^3$ plus $NaHO$; addition de $BaCl$ précipité de sulfate de baryte grossi par un peu de sulfate.

Dosage du Phosphore. Idem que pour le soufre seulement après avoir ajouté HCl, on ajoute AgN^3 en excès puis SO^3AgO; formation de phosphate d'ammoniaque ammoniaco-magnésien ($2NH^4O.AgN^5O.PhO^5$) qui décomposé donne $2MgO.PhO^5$ (pyrophosphate).

Dosage de l'Azote.

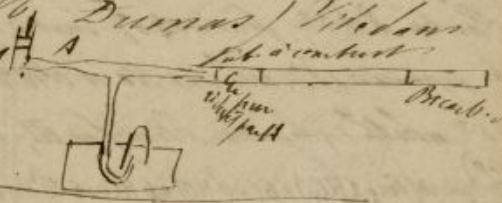
Dans procédé Will on chauffe la substance avec de la chaux sodée, formate d'AgN^3HO qui se rend dans HCl étendu.

Addition de $PtCl$, format. de $PtCl.AgN^4Cl$ dont on connaît la composition.

M. Péligot remarque l'abnormité dans une solution normale de SO^3 (sucrate de chaux).

Dosage par volume (M. Dumas) Vitesse

Appareil. Tube



Quand la matière qu'on veut analyser est solide, on remplit le tube à combustion par le tube à boules de Liebig. La matière y rend en partie à l'état de SO^3 et SO^2 tandis qu'une partie reste dans le tube à combustion à l'état de sulfate et sulfure. Il faut avant faire rougir le tube et faire brûler le cuivre avec de la potasse pour former SO^3KO

Quand la substance est analogue au flegme du chlore, on la chauffe avec de la chaux caustique chimiquement pure obtenue par détitation de chaux vive, slaked lime, et distillée, parce que cette eau ne donne plus de réaction avec le nitrate d'argent. On la conserve alors pour usage.

Quand la calcination est complète on dissout le tout dans de l'eau, on ajoute NO⁵ jusqu'à séparation de CaO, on filtre le tout et on le détermine de chlorure qui seront formés précipités par NO⁵ Ag à l'état de chlorure d'argent qu'on recueille, sèche et pèse. De ce poids on déduit le poids du chlore.

Le dosage du ~~H~~ Br. et I. se fait de la même manière, seulement dans le cas d'I. Iode comme il a pu se former pendant la calcination un peu d'iodate, il faut ajouter à la dissolution un peu de SO^2 pour transformer les iodates en iodures.

Calcul et établissement des formules

©BIUP

624 Suite du Cat 374

Madame Rapp
Chant de Lis

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

©BIUP

©BIUP