

**TRAITÉ**  
**DE**  
**CHIMIE ORGANIQUE.**

**Cet ouvrage se trouve aussi :**

- A Amsterdam*, chez Van Bakkenes, Caarelsen.  
*Berlin*, — Behr, Duncker.  
*Besançon*, — Bintot.  
*Bordeaux*, — Lawalle, Chaumas.  
*Brest*, — Lepontois, J. Hébert.  
*Bruxelles*, — J. B. Tircher.  
*Florence*, — G. Piatti, Ricordi et Jouhaud.  
*Genève*, — A. Cherbulliez et C<sup>e</sup>.  
*Leide*, — Luchtmans.  
*Leipsig*, — Brockhaus et Avenarius, L. Michelsen.  
*Liège*, — Collardin, Desoer.  
*Lille*, — Vanackere, Leleu.  
*Londres*, — H. Baillière, 219, Regent Street.  
*Lyon*, — Ch. Savy.  
*Marseille*, — V<sup>e</sup> Camoin, L. Chaix.  
*Milan*, — Dumolard et fils.  
*Montpellier*, — L. Castel, Sevalle.  
*New-York*, — W. Radde.  
*Rotterdam*, — Kramers.  
*Rouen*, — Lebrument, Édet.  
*Strasbourg*, — Derivaux, Levrault, Treuttel et Wurtz.  
*Toulon*, — Monge et Villamus.  
*Toulouse*, — Delboy, Gimet, Lebon.  
*Turin*, — J. Bocca, Pic.

---

PARIS. — IMPRIMERIE DE BOURGOGNE ET MARTINET,  
rue Jacob, 30

**TRAITÉ**  
DE  
**CHIMIE ORGANIQUE**

PAR

**M. TH. GRAHAM,**

Membre des Sociétés royales de Londres et d'Édimbourg,  
professeur de Chimie au Collège de l'Université,  
Président de la Société de Chimie, membre correspondant  
des Académies de Berlin, de Munich, etc.;

TRADUIT DE L'ANGLAIS

**PAR M. E. MATHIEU-PLESSY.**

---

**PARIS.**

**J.-B. BAILLIÈRE,**  
RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 17.

**L. MATHIAS (AUGUSTIN),**  
QUAI MALAQUAIS, 15.

---

**1843**



*Monsieur Pelouze,*

MEMBRE DE L'INSTITUT,

Professeur de chimie à l'École Polytechnique, etc.

*Son élève reconnaissant,*

**E. MATHIEU-PLESSY.**



## NOTE DU TRADUCTEUR.

---

Le traité de chimie publié par le D<sup>r</sup> Graham est divisé en trois parties : la première ne renferme que des considérations générales, la seconde traite de la chimie inorganique, et la troisième de la chimie organique. Je me suis borné à traduire cette dernière partie, qui est en quelque sorte indépendante des deux autres. Cependant, pour rendre cet ouvrage aussi complet que possible, j'ai fait quelques emprunts à la seconde partie. Quant à leur choix, et à la place qu'ils doivent occuper, j'ai été guidé par les excellents conseils de l'auteur lui-même.





# TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.

---

---

## CHAPITRE PREMIER.

---

### **Considérations préliminaires.**

On entend par substances organiques, les composés définis que l'on trouve tout formés dans les êtres organisés, et les produits qui résultent des modifications que peuvent subir ces composés. On dit que ces substances ont une composition chimique définie lorsqu'elles sont cristallisables, lorsqu'elles entrent dans des combinaisons cristallisables, ou enfin, lorsque, liquides, elles ont un point d'ébullition fixe. Au nombre de ces substances, qui s'est fort accru dans ces derniers temps, se trouvent beaucoup d'acides, plusieurs corps alcalins, et des matières neutres qui ne peuvent être assimilées à aucune classe de composés inorganiques.

Des recherches récentes ont fait voir qu'il existait entre différentes substances organiques certaines relations qui ont permis de former des groupes de composition analogue. Ces substances renferment évidemment des radicaux composés qui peuvent passer d'un élément sur un autre, comme les corps simples du règne inorganique, dont ils diffèrent toutefois en ce qu'on n'a pas pu les isoler, si ce n'est peut-être dans un seul cas.

Les radicaux les plus caractéristiques des composés exa-

minés jusqu'ici sont électro-positifs (Basyle) (1). Ce sont donc des corps qui ressemblent aux éléments métalliques quant à leurs fonctions et quant aux séries de composés qu'ils sont susceptibles de former avec les corps halogènes.

L'ammonium a servi de prototype à tous ces radicaux, qui diffèrent toutefois de l'ammonium et des métaux en ce qu'ils se combinent directement avec l'hydrogène qui agit envers eux comme un corps halogène.

L'existence supposée de radicaux dans la constitution des composés organiques a conduit M. Liébig à définir la chimie organique : *Chimie des radicaux composés*.

## SECTION I.

### **Composition des substances organiques et méthode d'analyse.**

Les éléments qui entrent dans la composition des matières organiques sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. L'azote se trouve particulièrement dans les alcalis végétaux et dans des combinaisons qui appartiennent plutôt au règne animal qu'au règne végétal. Outre ces éléments, les substances organiques renferment quelquefois du phosphore, du soufre, de l'arsenic, du tellure, et du chlore, que l'on substitue à l'hydrogène par des procédés artificiels.

L'analyse élémentaire des matières organiques se fait avec beaucoup d'exactitude et de rapidité, si bien que souvent on l'emploie comme le moyen le plus prompt pour reconnaître la pureté d'une substance.

Le procédé généralement suivi consiste à brûler la matière par l'oxide de cuivre. Le carbone passe à l'état d'acide car-

(1) Ce terme est appliqué par M. Graham aux corps simples électro-positifs qui, comme le potassium, l'ammonium, donnent des bases en se combinant avec l'oxygène. T.

bonique, et l'hydrogène à l'état d'eau; on recueille ces deux produits de la composition, et on les pèse. L'azote se dose en volumes, et l'oxygène par différence. Je ne ferai que décrire en gros cet important procédé, renvoyant, pour plus de détails, au traité du professeur Liébig sur l'analyse organique (1). Le nitrate de cuivre, décomposé par la chaleur, donne un oxide très convenable pour la combustion des matières organiques, en ce qu'il a la propriété d'être réduit avec une extrême facilité par le carbone et l'hydrogène à la chaleur rouge, et de résister à cette même température en l'absence des matières organiques sans perdre la plus petite quantité d'oxygène.

Supposons maintenant que l'on ait une matière organique à analyser, le sucre, par exemple.

On prend un tube en verre réfractaire. Le meilleur pour cet usage est le verre blanc de Bohême. Le diamètre intérieur doit être de 9 à 10 millimètres, la longueur de 14 à 15 décimètres. On effile l'une des extrémités et l'on recourbe la partie effilée,

Fig. 1.

comme on le voit fig. 1, puis on scelle cette

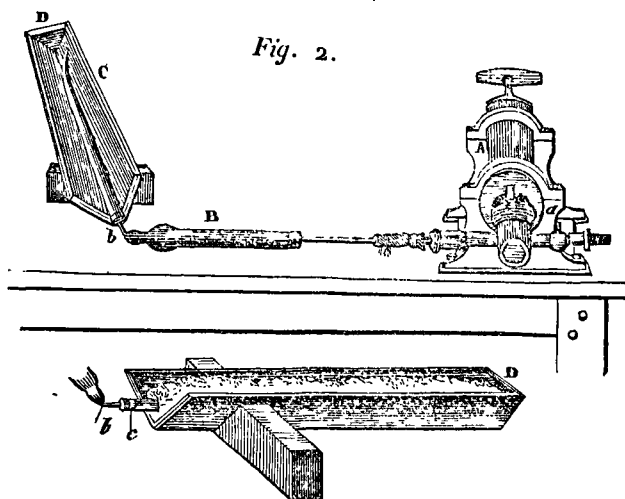


pointe. Afin de prendre une suffisante quantité d'oxide pour mêler avec la matière, il est bon de mesurer cette quantité en remplissant le tube aux trois quarts environ. L'oxide doit être pris directement du creuset encore chaud. On introduit alors 250 à 500 milligrammes de matière desséchée et pulvérisée dans un mortier de porcelaine, et on y ajoute peu à peu l'oxide mis en réserve. On a soin de laisser au fond du tube une petite quantité de cet oxide, une colonne de 1 à 2 centimètres environ. On introduit alors le mélange, et on

(1) Liébig, *Instruction sur l'analyse des corps organiques*, traduit par Schmersahl; ou *Manuel pour l'analyse des substances organiques*, traduit par A.-J.-L. Jourdan; avec des additions par F.-V. Raspail. Paris, 1838, in-8°, fig.

lave le mortier avec de l'oxide pur jusqu'à ce que le tube soit à peu près plein. Les longueurs des différentes colonnes d'oxide pur, de mélange, etc., sont indiquées par des lignes pointées dans la figure. La quantité d'oxide ordinairement employée est de 100 grammes.

Dans ces opérations, l'oxide de cuivre absorbe une certaine quantité d'humidité qu'il faut enlever, afin qu'elle n'amène pas d'erreur dans le dosage de l'hydrogène. A cet effet on place le tube à combustion c dans une caisse en bois D (fig. 2), et on le recouvre de sable à la température

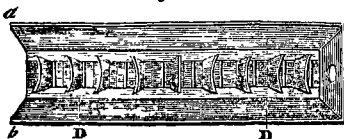


de  $250^{\circ}$ , qui n'altère point le sucre; on adapte à ce tube c un bouchon de liège muni d'un tube b rempli de fragments de chlorure de calcium; on met le tube b en communication avec la pompe aspirante A, et l'on fait le vide; puis, par le robinet a, on fait rentrer lentement l'air, qui, en passant sur le chlorure de calcium, perd son humidité et devient susceptible de dessécher l'oxide. Quand on a répété cette opération unedouzaine de fois, le mélange peut être considéré comme sec.

Le fourneau est en tôle, et de la forme représentée

fig. 3 ; sa longueur est de 6 à 7 décimètres, et sa hauteur de 9 centimètres ; la base est égale à la hauteur. De distance en distance se trouvent placés

Fig. 3.

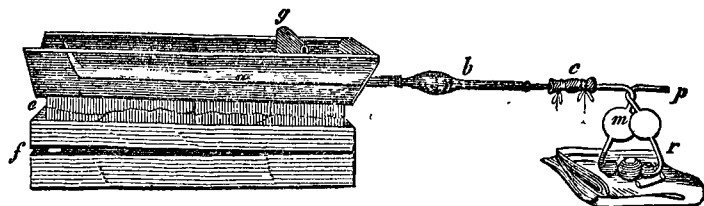


de petits supports en forte tôle de la forme D, représentée fig. 4 ; à côté de chaque support se trouve une ouverture pour donner passage à l'air ; les supports doivent être de même hauteur, et correspondre à l'ouverture pratiquée au-devant du fourneau (fig. 4 A). On place le fourneau sur deux petites briques reposant sur deux pièces de bois séparées par un coin, ce qui permet d'incliner le fourneau comme on le voit fig. 5.

Fig. 4.



Fig. 5.



Quand on veut augmenter l'intensité de la chaleur, on place un petit morceau de tuile sous le fourneau, ou bien l'on agite au-dessus des charbons une feuille de carton.

On adapte au tube à combustion un bouchon dans lequel est fixé un tube rempli de fragments de chlorure de calcium desséché fortement, mais qui n'a pas subi la fusion. Ce tube est destiné à absorber l'eau formée ; il en donne donc le poids par sa pesée avant et après la combustion. A la suite du tube à chlorure de calcium vient un appareil en verre *p, m, r*, contenant une forte solution de potasse caustique d'une densité de 1,25 à 1,27, destinée à absorber l'acide carbonique qui se produit dans la combustion. Cet appareil consiste en

cinq boules dont *m* est la plus grande; on y met une suffisante quantité de solution potassique pour que les trois boules du centre en soient remplies. L'appareil à potasse ainsi préparé pèse 50 à 60 grammes. Lorsqu'il est adapté au tube à chlorure de calcium, on le fait reposer sur un linge plié, et l'on relève l'extrémité par laquelle sort le gaz (*fig. 5*) au moyen d'un bouchon. On pèse cet appareil avant et après la combustion, afin de savoir de combien il a augmenté. Avant de placer le tube à combustion dans le fourneau, il faut tasser dans toute la longueur du tube l'oxide de cuivre, afin qu'il y ait au-dessus de cet oxide un espace vide pour donner passage aux produits gazeux qui prennent naissance (*fig. 1*). Il faut avoir la même précaution lors de la dessiccation de l'oxide de cuivre, autrement celui-ci est projeté hors du tube.

Avant de commencer la combustion, pour s'assurer que l'appareil ne perd pas, au moyen du tube à aspiration



*Fig. 6.* (*fig. 6*) adapté au tube de Liébig, on aspire deux ou trois bulles pour faire baisser ensuite le niveau du liquide dans la boule *κ*, en *z*, par exemple (*fig. 9*). Si l'appareil tient bien, ce liquide ne remonte pas. L'appareil étant ainsi disposé, on entoure de charbons rouges la partie antérieure du tube, qui ne contient que de l'oxide de cuivre;

*Fig. 7.* on maintient ces charbons par un écran en fer (*fig. 7*),



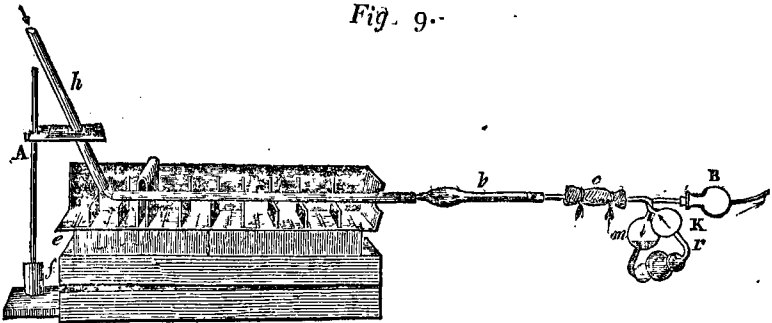
qui en même temps empêche que la chaleur ne se propage. On met aussi un écran (*fig. 8*) au-devant du fourneau, afin que le bouchon ne brûle point, et que le chlorure de calcium ne puisse s'échauffer par le

*Fig. 8.* rayonnement du foyer; toutefois, il faut avoir soin de maintenir la partie du tube à combustion, qui n'est point dans la grille, à une température telle que l'eau ne s'y puisse condenser.

Ordinairement, lorsque l'analyse a été bien conduite, on voit le dégagement du gaz s'arrêter tout-à-coup; c'est

qu'alors la combustion est complète, et l'on doit s'attendre à un bon résultat. Pendant la combustion, le tube doit être maintenu au rouge et non au-delà, si l'on veut qu'il n'adhère pas aux supports du foyer. Dès que le dégagement du gaz a cessé, la potasse remonte dans la boule *m*; alors avec une pince on brise la pointe du tube à combustion, eu ayant soin d'éloigner préalablement les charbons qui l'environnent; puis on engage le tube *h* dans la pointe brisée. Au moyen du tube *B* (fig. 9) on aspire, et l'air entrant par le

Fig. 9.



tube *h* chasse l'acide carbonique et la vapeur aqueuse qui sont absorbés par le tube à chlorure et l'appareil à potasse.

Les résultats fournis par la combustion d'une substance donnent les moyens d'en calculer la composition lorsqu'on connaît celle de l'acide carbonique et de l'eau. Il entre 27,675 de carbone et 72,325 d'oxygène dans 100 p. acide carbonique; et dans 9 parties d'eau, il entre 1 d'hydrogène et 8 d'oxygène. On voit donc que dans l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium l'hydrogène entre pour  $\frac{1}{9}$ ; que dans l'augmentation du tube à potasse, le carbone entre pour 27,97 pour 100. Dès lors il est facile de connaître par le calcul combien la substance analysée contient de carbone et d'hydrogène. Le poids de l'oxygène est donné par la différence entre le poids de la matière et la somme des poids de l'hydrogène et du carbone.

Voici les résultats d'une analyse du sucre faite par M. Dumas :

Poids du sucre. . . . .	600
Poids de l'acide carbonique. . . . .	921
Poids de l'eau. . . . .	353

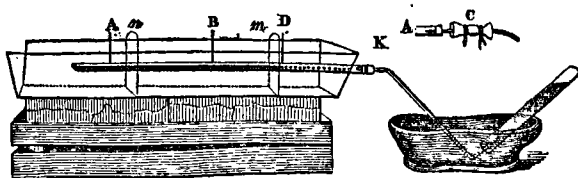
Par le calcul :

Carbone. . . . .	254,6	. . . . .	42,4
Hydrogène. . . . .	39,2	. . . . .	6,5
Oxigène. . . . .	306,3	. . . . .	51,1
	<hr/>		<hr/>
	600,0		100,0

Ces nombres étant trouvés, on en déduit la constitution atomique du sucre, en les divisant par les équivalents correspondants, 42,4 de carbone par 76,5, 6,5 d'hydrogène par 12,5. On arriverait ainsi à voir que la formule du sucre est  $C_{12}H_{11}O_{11}$ . Cette formule est généralement adoptée pour le sucre de canne.

Pour l'azote, il faut faire une combustion particulière, dans laquelle le gaz est déterminé en volumes. Les produits qui accompagnent sa formation sont en général l'eau, l'acide carbonique et le deutroxyde d'azote. Il est nécessaire d'éviter la production de ce dernier gaz. A cet effet, on introduit dans le tube à combustion, à partir de D jusqu'à K, de la tournure de cuivre, qui absorbe l'oxygène, et met l'azote en liberté. De D à B se trouve une couche d'oxide pur, de B en A le mélange (fig. 10).

Fig. 10.





On commence par chauffer le cuivre métallique et l'oxide pur, on chauffe ensuite l'espace compris entre l'écran et l'extrémité fermée du tube. Lorsque la quantité d'azote, par rapport à l'acide carbonique, est un peu considérable, il suffit généralement de déterminer ce rapport en volumes; et alors voici comment on opère. On adapte au tube à combustion un tube à dégagement plongeant dans le mercure, puis on recueille, à différents temps de l'opération, les produits gazeux de la combustion sous une cloche graduée, dans laquelle on injecte une solution de potasse caustique; l'acide carbonique est absorbé et l'azote reste. Si le rapport entre les volumes des deux gaz ainsi observés est le même dans plusieurs essais successifs, et que l'on n'aperçoive point de vapeurs nitreuses, on peut considérer le résultat comme suffisant pour l'azote. L'acide carbonique étant déterminé par une analyse préalable faite à la manière ordinaire, on peut par le calcul obtenir le volume de l'azote, et par suite la quantité pondérable de ce gaz. Or, comme 2 volumes d'acide carbonique et 2 volumes d'azote représentent un équivalent de carbone et un équivalent d'azote, les équivalents des deux corps sont dans le même rapport que les volumes observés. Conséquemment, quand le poids de l'acide carbonique est connu, celui de l'azote peut être calculé à l'aide des poids atomiques de l'acide carbonique et de l'azote.

Pour l'acide urique, qui renferme 36 de carbone et 33 d'azote, souvent cette méthode est satisfaisante; elle l'est encore pour le bitartrate d'ammoniaque, qui donne 4 d'azote pour 5 d'acide carbonique; mais lorsque la proportion d'azote est plus faible que dans ce dernier rapport, il faut recueillir la totalité de ce gaz dégagé, ce qui ne se fait pas sans quelque difficulté. Voici comment on opère: on prend un tube long de 5 à 6 décimètres, et à la partie inférieure de ce tube on introduit une colonne de 8 à 10 centimètres environ de carbonate de cuivre, puis l'oxide de cuivre pur, le mélange, une couche d'oxide, et enfin la planure de cuivre.

Afin de chasser l'azote de l'air contenu dans le tube, on fait le vide au moyen d'une pompe pneumatique, puis on chauffe le carbonate de cuivre, afin de dégager de l'acide carbonique; on répète cette opération une, deux, trois fois, jusqu'à ce que le gaz qui sort de l'appareil soit entièrement absorbable par la potasse. Lorsqu'il en est ainsi, on entoure de charbons ardents la partie du tube où se trouve le cuivre métallique, et quand celle-ci est portée au rouge sombre, on commence à chauffer le mélange. La combustion étant terminée, on dégage de nouveau de l'acide carbonique, du carbonate de cuivre, de manière à enlever jusqu'aux dernières traces d'azote. Cela fait, on observe le volume du gaz.

MM. Will et Varrentrapp ont proposé, dans ces derniers temps, pour la détermination de l'azote dans les substances organiques une méthode excellente, qui rendra vraisemblablement toutes les autres inutiles. Voici en quoi consiste leur procédé : on fait un mélange pâteux d'hydrate de soude, de chaux caustique et de la substance à analyser, puis l'on chauffe ce mélange à la chaleur rouge. Tout l'azote de la substance passe à l'état d'ammoniaque, qui peut être condensé dans un appareil contenant de l'acide hydrochlorique étendu. On ajoute à la solution de chlorhydrate formé du chlorure de platine; on évapore au bain-marie et on lave le chlorure double de platine et d'ammoniaque à l'éther, qui ne le dissout pas. La quantité d'azote est donnée par le poids du chlorure double ou par le résidu métallique que l'on obtient en calcinant le sel à la chaleur rouge.

L'oxide de cuivre ne peut être employé dans la combustion des matières qui contiennent du chlore, parce qu'il se forme du chlorure de cuivre qui, étant volatil, se condense en partie dans le tube à chlorure de calcium. Au lieu d'oxide de cuivre, on emploie le chromate de plomb, et l'on opère de la même manière. Le chromate dont on se sert pour l'analyse est fondu et réduit en poudre fine; ainsi préparé, il n'est point hygrométrique, et doit être préféré à l'oxide de

cuivre, lorsqu'il s'agit de déterminer la proportion de l'hydrogène avec une grande précision.

Quoique la méthode d'analyse par l'oxide de cuivre dont nous venons de parler fournisse des résultats d'une grande valeur, et souvent d'une concordance parfaite, on ne peut la considérer comme parfaitement exacte. M. Dumas a fait voir dernièrement par un examen rigoureux qu'elle donnait lieu à une perte de carbone. On attribue cette perte à plusieurs causes principales : 1° à de petites parcelles de carbone déposées çà et là dans le tube, et qui ne brûlent point faute d'oxigène; 2° à la formation de carbure de cuivre; 3° enfin, à l'absorption incomplète de l'acide carbonique par l'appareil à potasse, qui, lui-même, perd une certaine quantité d'eau. M. Dumas a réduit la proportion du carbone dans l'acide carbonique de 27,67 à 27,27 pour 100. En conséquence, il obtient pour l'équivalent 75 au lieu de 76,4. Cet important résultat a été obtenu en déterminant le poids de l'acide carbonique provenant de la combustion d'un poids connu de charbon pur, de graphite, de diamant par exemple (1). MM. les docteurs Marchand et Endman de Berlin ont répété les expériences de M. Dumas, et ils ont trouvé les mêmes résultats, si bien que maintenant on pense généralement que le poids de Berzélius est trop fort; mais les chimistes ne sont pas d'accord sur la réduction qu'il doit subir. MM. Redtenbacher et Liébig ont conclu d'une série d'expériences faites avec soin, que le poids atomique du carbone est 75,854. Ces chimistes sont arrivés à ce résultat par la combustion du malate, du racémate et du tartrate d'argent; ils ont déterminé l'équivalent de ces sels en prenant pour celui de l'argent le nombre 1351,6, sur l'exactitude duquel il peut s'élever quelques doutes. Le docteur Clark a remarqué que lorsqu'on fait certaines corrections aux calculs des

(1) MM. Dumas et Stass, *Annales de Chimie et de Physique*; 3<sup>e</sup> série, 1841, tome I, page 5.

expériences de M. Berzélius, elles donnent un nombre qui approche de celui de MM. Redtenbacher et Liébig.

Pour donner au procédé d'analyse organique toute la précision dont il est susceptible, M. Dumas recommande : 1° de tripler la quantité de matière ordinairement employée; 2° de faire passer dans le tube, après la combustion, sans cesser le feu, une grande quantité d'oxygène, afin de réoxyder tout le cuivre, et de brûler le carbone du carbure de cuivre; 3° d'employer, outre le tube à chlorure de calcium, un tube rempli de petits fragments de pierre-ponce imprégnés d'acide sulfurique concentré. Pour absorber l'acide carbonique, M. Dumas conserve l'appareil à boule de Liébig; seulement il le fait suivre de deux tubes, dont l'un contient des morceaux de potasse humide, et l'autre de la potasse sèche, destinée à arrêter l'eau des gaz qui en sont saturés par leur passage dans le liquide des boules.

L'observation la plus importante de Dumas sur la combustion par l'oxyde de cuivre, est que cette combustion ne peut être complète qu'autant qu'un courant d'oxygène a passé sur le mélange d'oxyde et de matière, de manière à brûler celle-ci dans une atmosphère d'oxygène. C'est sur cette observation, ou plutôt sur ce principe, que le docteur Proust avait fondé sa méthode d'analyse organique qui l'avait amené à cette conclusion, que l'équivalent du carbone est 6 sur l'échelle de l'hydrogène, et 75 sur celle de l'oxygène.

#### **Modifications des composés organiques produites par des procédés artificiels.**

Il est généralement établi qu'aucune substance proprement organique ne peut être produite par l'union directe de ses éléments ultimes, quoique quelques composés organiques puissent être produits par la combinaison de substances moins complexes qu'eux-mêmes, mais non élémentaires, comme l'urée à l'aide de l'acide cyanique et de l'ammoniaque. Ce dernier acide, en commun avec le cyanogène lui-

même et tous ses composés, est considéré comme organique, parce qu'il dérive de la décomposition des matières azotées. Mais il a été prouvé d'une manière non équivoque que le gaz azote s'unit avec le charbon sous l'influence du carbonate de potasse à une chaleur rouge pour former du cyanure de potassium (Thompson Fownes) (1), et que ce dernier sel cède de l'ammoniaque quand il est décomposé par l'eau; de sorte que le cyanogène, et par le cyanogène l'ammoniaque, peuvent être formés avec leurs éléments pris dans le règne inorganique. Ce n'est point ordinairement par ces moyens directs que l'on arrive à produire les matières organiques; c'est en modifiant les composés que l'on trouve tout formés dans la nature, et cela par des agents très variés, tels que la chaleur, l'hydrate de potasse, les acides, l'oxygène, le chlore, etc. L'action la mieux définie et la plus uniforme est celle des alcalis hydratés et de la chaleur.

*Distillation avec un alcali.* — Quand une substance organique, ne contenant point d'azote, est fondue avec une suffisante quantité d'hydrate de potasse, il n'y a point de charbon déposé. Les produits formés sont ceux qui résultent d'une oxidation; l'eau, en général, est décomposée; son oxygène se combine avec le carbone et avec l'hydrogène de la matière organique, et l'hydrogène est mis en liberté. C'est ainsi que l'on explique la production de ce dernier gaz dans la décomposition de l'acétate de soude par l'hydrate de baryte. M. Dumas a fait voir que l'alcool et les autres corps de même nature, distillés sur un mélange de potasse et de chaux, présentent un mode de décomposition caractéristique dont le résultat est un dégagement d'hydrogène et la formation d'un acide particulier qui reste en combustion avec la potasse. L'alcool produit de l'acide acétique, l'esprit de bois de l'acide formique, et l'huile de pomme de terre de l'acide valériani-

(1) Observé en premier lieu par Desfosses, *Journal de Pharmacie*; 1828, tome XIV, page 280.

que. La glycérine, qui, sous certains rapports, peut être assimilée aux alcools, donne, lorsqu'elle est traitée comme il vient d'être dit, et à une basse température, non pas un acide glycérique particulier, mais un mélange des acides acétique et formique; la glycérine, dans cette réaction, perd 2 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène.

L'acétone en vapeur, passant sur un mélange de chaux et de potasse hydratée, chauffé au rouge, ne donne que de l'acide carbonique et une trace d'hydrogène carboné  $C_2H_4$ ; la vapeur d'aldéhyde, en passant sur le même mélange, à une température plus basse, donne de l'acétate de potasse et de l'hydrogène libre. Un corps qui a beaucoup d'analogie avec l'aldéhyde, l'huile d'amandes amères, présente une réaction semblable: lorsqu'on la distille avec de l'hydrate de potasse, elle donne du gaz hydrogène et du benzoate de potasse (1).

Dans d'autres circonstances, et suivant la température, nous voyons les acides ulmique, acétique, oxalique ou carbonique prendre naissance. Ainsi, l'acide tartrique, fondu avec de l'hydrate de potasse, donne lieu à une production d'oxalate et d'acétate de potasse: l'acétate de potasse, distillé sur un mélange de chaux et de potasse, donne du carbonate de potasse et une trace d'hydrogène carboné, qui, à cause de cela, a été désigné sous le nom de gaz des acétates. L'acide formique, l'alcool et, en général, les corps formés de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, quand ils sont distillés avec de la baryte anhydre, donnent les mêmes gaz. Lorsqu'on fait bouillir des matières azotées avec une solution de potasse caustique, lorsqu'on les fond avec l'hydrate sec, de l'ammoniaque se dégage, et des acides ne contenant point d'azote restent en combinaison avec la potasse. Quelques corps seulement qui renferment beaucoup d'azote perdent,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXIII, page 113.

par l'influence des alcalis, une partie de cet azote qui passe à l'état d'ammoniaque; l'autre partie, en se combinant avec l'oxygène, forme de l'acide cyanique que la potasse préserve d'une décomposition ultérieure.

Quand on décompose par la chaleur l'acétate d'un oxide métallique quelconque, capable de retenir l'acide carbonique à la chaleur rouge, et dans ce cas sont les acétates de potasse, de baryte, de soude, etc., il se forme un carbonate qui reste dans le vase opératoire, et un liquide combustible, l'acétone  $C_3H_6O$ , distille. M. Fremy a fait voir que le sucre, l'amidon et tous ces composés ternaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dans lesquels ces deux derniers éléments sont dans la proportion de l'eau, donnent par la chaleur, au contact de la chaux, à la manière de l'acide acétique, de l'acétone, de l'eau et de l'acide carbonique. L'acide benzoïque distillé avec trois fois son poids de chaux hydratée, donne du carbonate de chaux, un liquide volatil qui a la composition  $C_{12}H_6$  (c'est la benzine de Mitscherlich), et enfin du bicarbure d'hydrogène de Faraday. Le benzoate de chaux neutre donne, entre autres produits, de la benzène  $C_6H_6$ . Distillés avec de la chaux, les acides stéarique, margarique et oléique perdent les éléments de l'acide carbonique, et il se produit de la stéarone, de la margarone et de l'oléone, corps qui sont neutres et volatils. Les noms de ces corps pyrogénés sont terminés en *one*, parce qu'ils contiennent 1 équivalent d'oxygène et qu'ils sont neutres. La margarone, à son tour, portée au contact de la chaux, à une chaleur rouge, perd son oxygène, et un composé binaire de carbone et d'hydrogène, la paraffine, prend naissance.

Les alcalis déterminent donc, d'une part, la formation de corps très oxygénés, les acides, qu'ils saturent; d'une autre part, celle de corps partiellement ou complètement désoxygénés.

*Action de la chaleur. Distillation sèche.* — Les matières or-

ganiques fixes, soumises à la distillation sèche, déposent généralement du carbone, et donnent naissance à de nouveaux produits plus simples et volatils. Liébig a remarqué dans la distillation sèche des acides organiques fixes trois périodes, quant aux produits formés suivant la température. En premier lieu, il se produit des acides dont le poids atomique est inférieur à celui des acides qui ont servi à leur formation; et en outre, il se dégage de l'acide carbonique, de l'eau et un liquide inflammable soluble dans l'eau. C'est ainsi que les acides bibasiques et tribasiques, en perdant les éléments de l'eau et de l'acide carbonique, sont convertis en des acides pyrogénés qui sont moins basiques; en général, monobasiques: comme exemple, je citerai l'acide tartrique  $C_8H_4O_{10}$ , qui est converti en acide pyrotartrique par la perte de 3 équivalents d'acide carbonique et d'un équivalent d'eau. Dans la seconde période de la distillation, on obtient des corps qui résultent de la destruction des composés précédents; l'oxygène des acides, en s'unissant au carbone et à l'hydrogène des corps combustibles, donne naissance à des corps plus simples, tels que l'oxide de carbone, l'acide carbonique et l'eau; et du charbon, généralement, est mis en liberté, tandis qu'il se produit des hydrocarbures liquides ou solides volatils. Dans la dernière période, on n'obtient rien que du charbon et un mélange gazeux, principalement composé d'acide carbonique, d'oxide de carbone, de gaz oléfiant, et de traces d'hydrogène carboné.

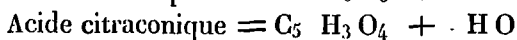
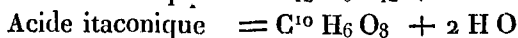
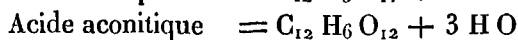
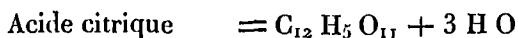
Les matières contenant de l'azote donnent de l'ammoniaque dans la première période, et du cyanogène ou de l'acide hydrocyanique dans la dernière.

La décomposition de l'acide nitrique par la chaleur a été minutieusement étudiée par M. Grasso. La variété des produits qui se forment aux différents temps de cette décomposition la rendent intéressante.

Après avoir perdu son eau de cristallisation, l'acide citrique  $C_{12}H_5O_{11}$  subit une décomposition dont les produits



sont : l'acide aconitique  $C_{12}H_{12}O_4$ , l'acide *aconitum napellus*, 1 équiv. d'acétone  $C_3H_3O$ , 4 équiv. d'oxide de carbone  $C_4O_4$ , et 1 équiv. d'acide carbonique  $CO_2$ . En continuant l'action de la chaleur, l'acide aconitique lui-même est décomposé ; 3 équiv. de cet acide,  $C_{12}H_6O_{12}$ , produisent 2 équiv. d'un acide pyrogéné volatil nommé acide itaconique 2 ( $C_5H_3O_4$ ), et 2 équiv. d'acide carbonique  $C_2O_4$ . L'acide itaconique, à son tour, est décomposé à son point d'ébullition, et donne un acide plus volatil et plus stable nommé l'acide citraconique,  $C_5H_3O_4$ , qui est conséquemment isomérique avec l'acide précédent. Grasso croit toutefois que ce dernier est le seul acide monobasique de la série, et que les vraies formules des hydrates des trois nouveaux acides produits par la décomposition de l'acide citrique à l'aide de la chaleur, sont, avec celles de l'acide citrique :



L'action combinée des bases et de la chaleur opère d'autres transformations. Lorsqu'on chauffe avec l'oxide d'antimoine ou avec la potasse les acides malique et citrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau, on convertit le premier en acide fumarique et en acide équisétique, et le second en acide aconitique et en acide tartrique.

#### Action de l'oxygène. — Erémacausie.

*Action de l'oxygène.* — Les composés organiques secs et purs sont en général susceptibles de résister à l'action de l'oxygène de l'air, ou de l'oxygène libre à la température ordinaire ; toutefois cet élément modifie un nombre encore assez considérable de ces composés. Ainsi, sous son influence, les huiles essentielles se transforment en résines, les huiles

fixes acquièrent les propriétés siccatives des vernis ; l'huile essentielle d'amandes amères est graduellement convertie en acide benzoïque, et la vapeur d'éther en acide acétique. L'altération que subissent l'indigo blanc et les autres principes colorants au contact de l'air, nous offre aussi un exemple de changements remarquables produits par une absorption de l'oxygène.

Les acides très oxygénés agissent avec beaucoup plus d'énergie que l'oxygène libre sur les composés organiques, et donnent naissance à des produits variés, suivant la quantité d'oxygène qu'ils cèdent. Ainsi l'alcool, par l'action des matières oxidantes, peut être converti en acétale, en aldéhyde, en acide acétique, en acide formique, en acide oxalique, en acide carbonique et en eau. Dans ces réactions on remarque fréquemment que l'oxygène se porte sur l'hydrogène, pour former de l'eau, tandis qu'une quantité d'oxygène exactement équivalente à l'hydrogène ainsi éliminé, entre en combinaison avec les éléments qui restent du composé, et semble se substituer à cet élément. C'est ainsi que, lorsqu'on fait réagir 4 équiv. d'oxygène sur un équiv. d'alcool  $C_4 H_5 O + H O$ , 2 équiv. d'hydrogène s'en vont à l'état d'eau, et sont remplacés par 2 équiv. d'oxygène, de sorte qu'on obtient un équiv. d'acide acétique hydraté  $C_4 H_3 O_3 + H O$ . Le sucre anhydre  $C_{12} H_9 O_9$  nous offre un autre exemple de cette substitution de l'oxygène à l'hydrogène. Car, lorsqu'on le traite par de l'hypermanganate de potasse, on remplace les 9 équiv. d'hydrogène par 9 équiv. d'oxygène, et l'on obtient 6 équiv. d'acide oxalique  $6 C_2 O_3$ .

*Érémacausie.* — La présence de l'eau exalte l'action de l'oxygène et de l'air sur les matières organiques, et la combustion toujours lente de ces matières qui s'opère alors a reçu de M. Liebig le nom d'*érémacausie*. C'est par une combustion de cette nature que la *matière extractive* se forme dans l'évaporation des sucs végétaux à une douce chaleur, et que le ligneux humide se change en *humus*, lorsqu'il est exposé

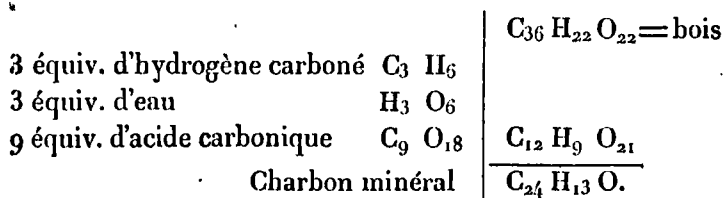
à l'air pendant un certain temps. L'acétification est une vraie érémacausie, et la nitrification aussi.

*Pourriture sèche du bois.* — Suivant une observation due à de Saussure, le bois de chêne sec en copeaux convertit, sans en changer le volume, l'oxygène en acide carbonique, et, pendant qu'il perd 3 parties de carbone par cette conversion, son poids se trouve diminué de 15 parties. Il s'est donc séparé, en outre des éléments du bois, 12 parties d'eau. Il suit de là que la proportion du carbone dans la nourriture du bois sec augmente avec les progrès de cette nourriture, et l'on est amené à conclure que l'hydrogène seul est oxidé aux dépens de l'oxygène de l'air, tandis que l'acide carbonique est formé par les éléments du bois (Liebig). On a analysé deux différentes espèces de bois de chêne pourri (*humus* de bois de chêne), et l'on a trouvé que leur composition était pour l'une  $C_{35} H_{20} O_{20}$ , pour l'autre  $C_{34} H_{18} O_{18}$ . Si l'on compare ces formules avec la formule  $C_{36} H_{22} O_{22}$ , qui représente la composition de la fibre pure du bois ou lignine, on voit que pour chaque 2 équiv. d'hydrogène oxidé par l'air, un équiv. d'acide carbonique  $CO_2$  a été formé par les éléments du bois et mis en liberté.

*Pourriture humide du bois.* — Lorsque l'eau est présente, et l'accès de l'air restreint, la décomposition du bois semble procéder d'une manière différente; car, tandis que l'acide carbonique prend naissance comme dans la nourriture sèche, une certaine quantité d'eau entre en combinaison chimique, ainsi que le fait voir la formule  $C_{33} H_{25} O_{24}$ , qui représente la composition du pourri humide de bois de hêtre. Il est à croire que dans la nourriture humide du bois il s'établit une espèce de fermentation analogue à celle que l'on observe lorsqu'on dispose des chiffons en tas et qu'on les humecte d'eau. Ces chiffons s'échauffent, dégagent du gaz, perdent 18 à 25 pour cent de leur poids, et se transforment en une substance blanche qui servait autrefois à la fabrication du papier, alors que l'on ne connaissait pas l'action blanchis-

sante du chlore. Il est probable que dans cette putréfaction, ou dans toute autre, l'oxygène de l'eau contribue à la formation de l'acide carbonique.

*Formation des lignites* — Les lignites qui retiennent la structure du bois semblent résulter d'une décomposition analogue à celle dont nous venons de parler. On a analysé un échantillon de lignite exempt de matière bitumineuse, et l'on a vu que sa composition était représentée par la formule  $C_{33}H_{21}O_{16}$ . Ce lignite peut donc avoir été produit de la fibre du bois par la séparation d'un équivalent d'hydrogène et de 3 équivalents d'acide carbonique. Ces lignites contiennent toujours plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour former de l'eau avec leur oxygène, et comme ils dérivent du ligneux, dans lequel la proportion de ces deux éléments est la même que dans l'eau, on s'explique ce dégagement d'acide carbonique que l'on remarque dans toutes les couches de lignites, et à toutes les profondeurs. La composition du splint-coal de Newcastle et du cannel-coal de Lancashire, a été donnée par Richardson et Regnault; elle est représentée par la formule  $C_{24}H_{13}O$ . On voit par l'inspection de cette formule que le charbon minéral et le lignite ne peuvent être formés de la même manière par la fibre du bois. Lorsque l'on retranche de la formule du bois 3 équiv. d'hydrogène carboné, 3 équiv. d'eau et 9 équiv. d'acide carbonique, on retombe sur la formule du cannel-coal et du splint-coal (Liebig).



Le caking-coal de Caresfield près Newcastle a pour formule  $C_{20}H_9O$ ; il contient donc les éléments du cannel-coal, moins les éléments du gaz oléfiant  $C_4H_4$  (Liebig). Le gaz

inflammable des mines de charbon est principalement de l'hydrogène carboné des marais. Bischoff a observé qu'une quantité notable de gaz oléfiant l'accompagne accidentellement. Les décompositions dont je viens de parler ne peuvent être dues à une érémacausie, car elles ont lieu dans des matériaux recouverts par une masse telle de couches, qu'il est impossible de supposer que l'air ait accès. Ces décompositions sont plutôt analogues à ces réactions internes que l'on observe dans les matières organiques, et que l'on regarde comme des espèces de fermentations, dans lesquelles les éléments d'une substance composée (telle que le sucre) se divisent en deux groupes ou plus, sans l'intervention d'aucun élément extérieur, si ce n'est peut-être les principes constituants de l'eau.

L'action de l'oxygène sur certaines matières organiques est exaltée souvent par la présence d'un alcali. Ainsi l'alcool qui tient de la potasse en solution s'oxyde rapidement à l'air, brunit, donne une matière résineuse et tous les produits de la décomposition de l'aldéhyde. L'oxidation de l'acide gallique, de l'hématine et de beaucoup d'autres composés est de même accélérée par cette influence des alcalis. Comme exemple remarquable de cette influence, on peut citer les lichens, qui, par l'action de l'ammoniaque, donnent des liquides colorés en violet, en rouge, etc. D'un autre côté, cette absorption de l'oxygène, ou plutôt cette érémacausie, semble être entièrement prévenue lorsqu'il n'y a point d'eau, ou lorsque la substance est à une température de 0° environ.

La fermentation et la putréfaction, qui diffèrent de l'érémacausie, semblent cependant être nécessairement précédées par une absorption d'oxygène. M. Gay-Lussac a observé que le jus de raisin, pressé sous une cloche remplie de mercure, n'entre pas en fermentation vineuse; mais qu'il suffit d'admettre une seule bulle d'air au contact du liquide pour que cette fermentation s'établisse. La parfaite expulsion de l'air est la base d'un procédé de conservation des viandes

et des légumes sans l'emploi des antiseptiques. Ce procédé consiste à mettre les aliments que l'on veut conserver avec de l'eau dans une chaudière tellement disposée que l'on puisse la fermer avec la soudure lorsque l'eau est en pleine ébullition. L'éremacausie est prévenue, ou du moins beaucoup retardée, par les substances aromatiques et empyreumatiques, et l'huile essentielle de térébenthine, dont la vapeur retarde de la même manière l'oxydation de l'hydrogène phosphoré et du phosphore.

Parmi les substances qui préviennent l'éremacausie, je citerai encore les acides minéraux et les sels de mercure, qui paraissent agir en se combinant avec la matière organique. On suppose que l'alcool, le sirop, le sel commun et beaucoup d'autres substances salines, doivent leurs propriétés antiseptiques en grande partie à leur affinité pour l'eau, les matières sèches étant moins susceptibles de se décomposer que les matières humides. Ainsi, lorsqu'on couvre de sel commun un morceau de viande, on voit celui-ci, au bout de vingt-quatre heures, nageant dans la saumure, et suffisamment privé d'eau pour résister à l'action de l'air.

#### **Action du chlore, sa substitution à l'hydrogène, types chimiques.**

M. Gay-Lussac observa il y a quelques années que la cire jaune absorbe le chlore, et que par cette absorption il se forme de l'acide hydrochlorique sans que le volume du gaz change dans le vase opératoire. Ce volume reste le même, parce que les éléments de l'acide hydrochlorique s'unissent sans condensation, et que la cire, pour un volume d'hydrogène qu'elle perd, absorbe un volume égal de chlore. M. Dumas répéta cette expérience avec l'essence de térébenthine, et obtint un résultat identique;  $4H$  dans ce dernier corps étant remplacés par  $4Cl$ ,  $C_{20}H_{16}$  devint  $C_{20}H_{12}Cl_4$ . Depuis, l'action du chlore sur les substances organiques a été étudiée par MM. Dumas, Laurent, Regnault, Malaguti

et autres. On l'a trouvée toujours remarquablement uniforme.

Ces recherches ont amené la découverte d'un grand nombre de nouveaux composés, et ont conduit M. Dumas à certaines vues théoriques qui ont eu une influence extraordinaire sur les progrès récents de la chimie organique.

Quand on mêle peu à peu du gaz hydrogène carboné  $C_2H_4$  avec trois fois son volume de chlore, et qu'on expose ce mélange à l'action des rayons solaires, les 4 équiv. d'hydrogène sont convertis en acide hydrochlorique, et les 2 équiv. de carbone réagissant sur 4 équiv. de chlore forment un chlorure de carbone liquide particulier  $C_2Cl_4$ , dans lequel l'hydrogène du composé primitif semble être remplacé par du chlore(1). Le déplacement de la totalité de l'hydrogène par le chlore a lieu dans l'hydrogène carboné, sans qu'il se forme d'autres produits intermédiaires qu'une trace de chloroforme; mais dans d'autres cas, là où il y a plusieurs équivalents d'hydrogène, celui-ci est remplacé, équivalent par équivalent, par du chlore; et il se forme des corps dans lesquels l'hydrogène diminue et le chlore augmente dans un rapport constant; tels sont les composés qui résultent de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther hydrochlorique(2). Les deux séries de corps ainsi produites ont un isomérisme remarquable, car les produits correspondants présentent la même composition; toutefois, leurs propriétés physiques et chimiques permettent de les distinguer. Ces composés chlorés sont tous volatils, à l'exception du perchlorure de carbone, qui est commun aux deux séries.

(1) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 94.

(2) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXI, p. 38.

**Gaz oléfiant et ses dérivés produits par l'action du chlore.**

Gaz oléfiant . . . . .	$C_4 H_3 + H$
Premier produit. Liqueur des Hollandais	$C_4 H_3 Cl + H Cl.$
Deuxième produit . . . . .	$C_4 H_2 Cl_2 + H Cl.$
Troisième produit . . . . .	$C_4 H Cl_3 + H Cl.$
Dernier produit. Perchlorure de carbone	$C_4 Cl_6$

**Éther hydrochlorique (chlorure d'éthyle), corps qui en dérivent par l'action du chlore.**

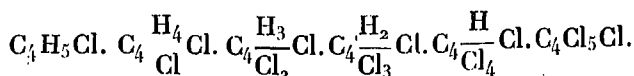
Éther hydrochlorique . . . . .	$C_4 H_5 Cl$
<i>Id.</i> protochloré . . . . .	$C_4 H_4 Cl_2$
<i>Id.</i> bichloré . . . . .	$C_4 H_3 Cl$
<i>Id.</i> trichloré . . . . .	$C_4 H_2 Cl_4$
<i>Id.</i> quadrichloré . . . . .	$C_4 H Cl_5$
Protochlorure de carbone . . . . .	$C_4 Cl_6$

On voit, d'après la seconde table, que l'éther hydrochlorique monochloré résulte de l'action de 2 équiv. de chlore sur l'éther hydrochlorique, comme il suit : l'un de ces deux équiv. de chlore enlève 1 équiv. d'hydrogène à l'état d'acide hydrochlorique, tandis que le second équivalent de chlore se substitue à l'hydrogène éliminé.

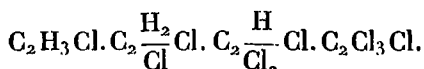
Si l'on expose maintenant l'éther hydrochlorique monochloré à l'action du chlore, 2 équiv. de cet élément réagissent comme précédemment, et il se forme 1 équivalent d'éther hydrochlorique bichloré et 1 équiv. d'acide hydrochlorique. Les éthers trichlorés et quadrichlorés et le perchlorure de carbone ont le même mode de formation. Comme chaque équivalent d'hydrogène éliminé est remplacé par 1 équiv. de chlore, le nombre total des éléments reste le même, c'est-à-dire 10 dans toute la série, et le dernier terme de cette série ne diffère du premier qu'en ce qu'il contient 5 équiv. de chlore au lieu de 5 équiv. d'hydrogène. Afin de mieux mettre en évidence la fonction complé-



méntaire du chlore et de l'hydrogène dans cette série de corps, on peut en écrire ainsi les formules :



L'analogie qui existe entre l'alcool et l'esprit de bois se poursuit dans l'éther hydrochlorique et le chlorure de méthyle ou éther chlorométhyle ; car ce dernier éther donne une série de composés analogue à la précédente, lorsqu'on la soumet à l'action d'un courant de chlore. On parvient à substituer le chlore à tout l'hydrogène, et à former ainsi un perchlorure de carbone analogue à celui qui dérive de l'hydrogène carboné des marais (Regnault). A chaque équivalent d'hydrogène substitué correspond un nouveau composé, et l'on forme ainsi la série des corps suivants :



Tous ces composés chlorés possèdent le caractère neutre des corps dont ils dérivent. Malaguti a aussi observé que l'éther hydrique (oxide d'éthyle) peut perdre 2 équiv. d'hydrogène, et prendre 2 équiv. de chlore,  $C_4 H_5 O$ , devenant  $C_4 H_3 Cl_2 O$ , sans que ses propriétés essentielles soient altérées ; car ses affinités sont les mêmes, et l'éther chloré est encore de l'éther. L'éther oxalique, ou l'oxalate d'oxide d'éthyle, peut avoir ces 5 équiv. d'hydrogène remplacés par 5 équiv. de chlore ; et puisque la formule de l'éther oxalique est  $C_4 H_5 O + C_2 O_3$ , celle de l'éther oxalique chloré sera  $C_4 Cl_5 O + C_2 O_3$ , ou  $C_6 Cl_5 O_4$ , si l'on adopte la formule empirique  $C_6 H_5 O_4$ . Maintenant, chacun de ces éthers est la base d'une classe de sels, les oxalovinates et les chloroxalovinates ; chacun d'eux aussi est décomposé de la même manière par le gaz ammoniac sec et par la solution de ce gaz dans l'eau. Avec le gaz ammoniac, il se

forme de l'oxaméthane ou de la chloroxaméthane avec la solution ammoniacale de l'oxamide (1).

**Éther oxalique et composés qui en dérivent.**

Ether oxalique. . . . .	$C_6 H_5 O_4$
Acide oxalovinique (hydraté) . . . . .	$C_6 H_5 O_4 + C_2 O_3, H O$
Oxaméthane. . . . .	$C_6 H_5 O_4 + C_2 O_2, N H_2$
Oxamide. . . . .	$C_2 O_2, N H_2$

**Éther chloroxalique et composés qui en dérivent.**

Ether chloroxalique . . . . .	$C_5 Cl_5 O$
Acide chloroxalovinique (hydraté). . . . .	$C_6 Cl_5 O_4 + C_2 O_3 H O$
Chloroxaméthane. . . . .	$C_6 Cl_5 O_4 + C_2 O_2 N K_2$
Oxamide. . . . .	$C_2 O_2 N H_2$

Il arrive rarement qu'on puisse comparer les formes cristallines des produits chlorés avec celles des composés hydrogénés dont ils ont été dérivés par substitution, et cela parce que, le plus souvent, les deux substances, ou du moins l'une d'elles, ne cristallisent point et se refusent à toute mesure exacte. Cependant, M. de la Provostaye est arrivé à établir une comparaison entre les formes cristallines de l'oxaméthane et de la chloroxaméthane; il les a trouvées isomorphes, ou plutôt dérivées de la même forme fondamentale (2). Cela tendrait à établir l'isomorphisme du chlore et de l'hydrogène; et il est à regretter, comme Mitscherlich le remarque, que l'on n'ait point observé cette identité de forme qui caractérise les corps isomorphes.

En exposant l'acide acétique pur à l'action d'un courant de gaz chloré sec, sous l'influence directe des rayons solaires, M. Dumas a remplacé la totalité de l'hydrogène de cet acide par du chlore, et l'acide acétique,  $C_4 H_3 O_3 + H O$ , a été converti en acide chloracétique,  $C_4 Cl_3 O_3 + H O$ , sans que

(1) Malaguti, *Annales de Chimie*, etc.; t. LXXIV, p. 299.

(2) *Annales de Chimie*, etc.; t. LXXV, p. 322.

la capacité de saturation soit pour cela altérée (1). Décomposés par les alcalis, ces deux acides donnent des produits analogues; l'acide acétique donne lieu à une production d'acide carbonique  $C_2 O_4$  et d'hydrogène carboné  $C_2 H_4$ ; l'acide chloracétique cède de l'acide carbonique et du chloroforme  $C_2 \frac{H}{CL}$ ; ce dernier produit est envisagé comme de l'hydro-

gène carboné des marais, dans lequel 3 équiv. d'hydrogène sont remplacés par 3 de chlore. On a observé un grand nombre de cas semblables de substitution du chlore à l'hydrogène; mais ceux que j'ai déjà mentionnés suffisent pour faire voir comment a lieu cette substitution, et pour prouver qu'un composé peut conserver ses principaux caractères chimiques, quoique son hydrogène soit remplacé par du chlore.

Les chimistes, ne voyant rien qui fût analogue dans les composés inorganiques, ont dû ne pas admettre cette substitution équivalente du chlore à l'hydrogène. C'est qu'en effet ces deux éléments semblent différer beaucoup l'un de l'autre; car le chlore est le type des éléments électro-négatifs ou halogènes, et l'hydrogène appartient, ainsi que les métaux, incontestablement à la classe *basyle* ou électro-positive des corps, quoique dans cette classe il ne soit point au premier rang. L'hydrogène semble avoir quelque analogie avec le manganèse comme membre de la famille *magnésienne* (2); et puisqu'un équivalent de chlore est isomorphe avec 2 équiv. de manganèse, 1 équiv. de chlore pourrait être isomorphe avec 2 équiv. d'hydrogène, et non avec 1 équiv. de cet élément, comme dans l'oxaméthane et la chloroxaméthane.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 77.

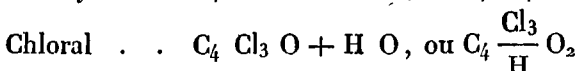
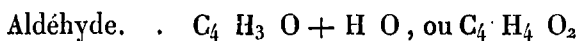
(2) M. Graham divise les corps élémentaires en onze classes. La seconde classe, qu'il appelle ici famille *magnésienne*, comprend: le magnésium, le calcium, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le zinc, le bismuth, le cadmium, le cuivre, l'hydrogène, le chrome, l'antimoine, le glucinium, le vanadium, le zirconium et le thorinium.

Mais on sait qu'il n'y a point de corps absolument chloreux (électro-négatif) ou zinceux (électro-positif); que cette propriété n'est que relative; si bien que, quoique zinceux au chlore, l'hydrogène est chloreux quant au carbone; ou bien, en d'autres termes, *l'hydrogène est le principe constituant chloreux de certains composés organiques*. Parmi les composés inorganiques eux-mêmes, nous voyons des exemples dans lesquels l'hydrogène remplit les mêmes fonctions que le chlore : je citerai, par exemple, les hydrogènes phosphorés et arséniés, où les 3 équiv. d'hydrogène sont chloreux, et peuvent être remplacés par de l'oxygène, du chlore, etc. ( Dans l'ammoniaque, au contraire, l'azote semble être négatif et l'hydrogène positif. ) Il suit de là que le dualisme s'étend aux composés organiques; ce dualisme qui conduit à la combinaison binaire, que l'on a toujours reconnue comme doctrine de la science chimique, sous telle ou telle forme, quant aux composés inorganiques. Les substitutions du chlore à l'hydrogène que l'on a observées semblent donc affermir cette doctrine, que des principes abstraits du reste auraient suffi pour maintenir.

Dans des composés tels que l'hydrogène carboné et le gaz oléfiant, le carbone étant l'élément *basyle* ou *zincoux*, et l'hydrogène étant envisagé comme chloreux, on conçoit que ce dernier puisse être remplacé par des corps placés plus haut que lui dans l'échelle des corps halogènes, tels que le chlore, sans qu'il survienne aucun changement essentiel dans la constitution du composé primitif. Alors la substitution équivalente du chlore à l'hydrogène est admise dans toute son étendue. Cette substitution, loin d'être incompatible ou opposée à nos vues théoriques sur la distribution électro-chimique des éléments qui est la base de nos idées de combinaison binaire, semble les confirmer et les étendre. Si l'isomorphisme du chlore et de l'hydrogène, équivalent pour équivalent, était reconnu, ce dernier élément ne pourrait plus faire partie de la classe magnésienne; mais

d'un autre côté il se rapprocherait de l'argent, et par conséquent du groupe potassium (1). L'hydrogène certainement a beaucoup de rapport avec le mercure, s'il n'est pas absolument isomorphe avec ce métal.

M. Dumas considère comme appartenant à un même type les corps qui renferment le même nombre d'éléments, unis de la même manière. Ainsi, les composés chlorés dérivés de l'éther hydrochlorique y compris le chlorure de carbone, sont du même type, parce qu'ils contiennent tous 10 atomes, qui sont supposés avoir le même arrangement que l'éther hydrochlorique lui-même. L'aldéhyde produite par l'oxydation partielle de l'alcool et le chloral formé par l'action du chlore sur l'alcool anhydre contiennent le même nombre d'atomes, et on les considère comme appartenant au même type.



Quand on enlève un atome élémentaire à un composé sans substitution, les atomes qui restent ne peuvent conserver leur constitution primitive, et il en résulte un nouveau type. Dumas suppose que le chlore peut remplacer le carbone, l'azote et d'autres éléments, comme il remplace l'hydrogène sans qu'il y ait destruction du type primitif. De tels résultats n'ont point été jusqu'ici effectués, et ne doivent pas être attendus; car le carbone doit être au moins considéré comme le constituant basyle, ou électro-positif, des composés organiques, et comme ne pouvant jamais, ainsi que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, être électro-négatif ou chloreux.

Alors même que le chlore remplace l'hydrogène, le type ne se conserve pas uniformément, car nous voyons quelquefois le même corps dérivé par substitution de deux types différents, comme, par exemple, le perchlorure de carbone,

(1) Le groupe du potassium comprend : le potassium, l'ammonium, le sodium et l'argent.

qui résulte à la fois de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther hydrochlorique.

Les types n'entraînent pas d'idées théoriques ; ils offrent, à cause de cela, un moyen de classer les corps, quelquefois plus avantageux que celui que fournissent les radicaux, ou toute autre théorie de constitution.

Le premier de ces deux modes de classification des corps affirme seulement que certains de ces corps contiennent le même nombre d'atomes et ont une constitution commune, mais il ne dit rien de la nature de cette constitution. Il suit de là qu'un type peut être REPRÉSENTÉ par une formule empirique n'exprimant que ces éléments et leurs nombres, quels que soient d'ailleurs les éléments. Et dans l'état d'incertitude où nous sommes quant à la constitution des composés organiques, il serait bon, sans toutefois rejeter les théories rationnelles de constitution, de formuler ainsi les corps composés, afin de mettre en évidence leurs rapports en composition.

## SECTION II.

### **Transformation des substances organiques.**

#### **Action des ferments.**

Certaines matières organiques se transforment quelquefois en composés d'une constitution plus simple, sous l'influence d'une action chimique dont on n'a pu jusqu'ici se rendre compte. Ces sortes de transformations se font à l'aide de corps organisés qui ne communiquent ni n'enlèvent aucun élément au corps en décomposition. Le sucre qui, par l'action de la levure de bière, se résout en alcool et en acide carbonique, nous offre un exemple familier de ces changements, qu'on distingue sous le nom de *catalyses*, et le corps qui les détermine par sa présence est appelé *agent catalytique*. Les études récentes auxquelles on s'est livré à ce sujet ont fait voir que l'activité de l'agent catalytique

est subordonnée à l'état de décomposition dans lequel se trouve cet agent. Le ferment n'est actif que lorsque, par l'accès de l'air, il a été soumis à une oxidation. Suivant M. Liebig, la décomposition du sucre par le ferment serait une *action réfléchie* de la décomposition de ce ferment. Les vues de cet éminent philosophe sur l'action de la levure et des autres ferments seront mieux exprimées par ses propres paroles :

« La cause qui provoque les phénomènes de fermentation peut s'exprimer par la formule suivante, depuis longtemps érigée en principe par Laplace et Berthollet sans qu'il la démontrassent par la voie de l'expérience pour les phénomènes chimiques : *Une molécule étant mise en mouvement par une force quelconque, peut communiquer ce mouvement à un autre molécule qui se trouve en contact avec elle.* C'est là une loi de mécanique qui se manifeste toutes les fois que la résistance (force, affinité, cohésion) qui s'oppose au mouvement, n'est pas suffisante pour le neutraliser.

» Or, nous savons que le ferment est un corps en décomposition, dont les molécules sont à l'état d'équilibre détruit, à l'état de mouvement. Si on l'agite dans un vase avec de l'eau et du sucre, ses molécules transmettent leur état aux éléments du sucre; ceux-ci se groupent alors de manière à former deux nouveaux composés plus simples, de l'acide carbonique et de l'alcool, composés dans lesquels les parties constituantes sont retenues en combinaison avec une force bien plus grande que dans le sucre. Cette force qui les maintient ainsi unies s'oppose à toute transformation ultérieure de ces nouveaux composés par l'effet du même mouvement.

» Nous savons de plus que, si l'on met ce même sucre en présence d'autres matières, comme de la présure ou des principes de sucs végétaux en putréfaction, matières dont l'état de décomposition est différent de celui où se trouvent, par exemple, les molécules de la levure; en d'autres termes, que si l'on communique aux éléments du sucre un

mouvement différent, il se transforme et donne d'autres produits : nous n'obtenons plus alors de l'alcool et de l'acide carbonique, mais de l'acide lactique, de la mannite et de la gomme.

» Un autre point que nous avons clairement établi, c'est que la levure mêlée à une solution de sucre pur disparaît peu à peu complètement, tandis que dans un suc végétal contenant en outre du gluten, ce dernier se décompose et se sépare sous la forme de levure. Cette levure elle-même était primitivement du gluten. Mais la transformation de celui-ci en levure dépend de la quantité de sucre en décomposition, c'est-à-dire en fermentation; car si la totalité du sucre disparaît et qu'il y ait encore du gluten non altéré dans le liquide, ce gluten ne subit aucune métamorphose par l'effet de la levure qui s'est séparée, mais il conserve entièrement ses caractères.

» La levure est un produit de la décomposition du gluten, qui, en présence de l'eau, entre à chaque instant dans une deuxième période de décomposition. C'est dans ce dernier état qu'elle acquiert la faculté de provoquer la fermentation dans une nouvelle quantité d'eau sucrée; et si cette eau renferme du gluten, comme c'est le cas pour le moût de bière, la décomposition des éléments du sucre a pour conséquence une nouvelle production de levure. On conçoit d'après cela qu'il ne peut pas être question d'une reproduction de levure analogue à celle de la semence par la semence. »

A ces résultats on peut ajouter ceux de MM. Boutron et Fremy sur les phénomènes de la fermentation de l'orge germée. Ces chimistes ont trouvé que, dans l'orge germée, la même matière azotée qui agit comme ferment passe par une succession de changements, et peut exciter différentes espèces de fermentations aux différents temps de sa décomposition. C'est d'abord comme diastase que cette matière se présente, ou plutôt la diastase est le premier état de ferment de l'infusion d'orge germée, comme le prouve l'action de



celle-ci sur l'amidon qu'elle convertit en sucre. Par l'acidité que l'on observe ensuite dans la liqueur, il est évident que la matière azotée a pris le caractère d'un ferment lactique et a converti le sucre jusqu'à un certain point en acide lactique. Alors il arrive une période à laquelle le liquide, de transparent qu'il est, se trouble et laisse déposer une matière qui est susceptible de produire la fermentation alcoolique ; c'est seulement à cette période que l'alcool se forme et que l'acide carbonique se dégage. C'est à ce précipité insoluble que doit être attribuée la fermentation alcoolique ; car, lorsqu'on le sépare par la filtration, toute fermentation est immédiatement arrêtée (1).

L'action de la levure et des autres ferments est détruite par la température à laquelle l'eau bout, par l'alcool, les acides, les sels de mercure, l'acide sulfureux, le chlore, l'iode, le brome, les substances aromatiques, les huiles volatiles, particulièrement les huiles empyreumatiques, la fumée et la décoction de café. Ces corps, dans quelques cas, se combinent avec les ferments, dans d'autres ils les détruisent.

L'odeur et la saveur qui distinguent les vins de tous les autres liquides fermentés sont dues à l'*éther œnantique*, qui contient un acide particulier ; les esprits de blé et de pommes de terre doivent leur odeur et leur saveur à une huile particulière, l'huile de *pommes de terre*. Cette huile et l'éther œnantique sont produits dans la fermentation ; celui-ci probablement à l'aide de l'acide tartrique du vin, celle-là par la décomposition simultanée du tissu cellulaire et de la graine de pommes de terre. L'huile de pommes de terre possède tous les caractères d'un alcool. La production de cette huile est complètement prévenue par la fermentation de la bière ou par la présence d'une substance aromatique, l'huile volatile de houblon. Dans la fermentation de l'*Herba centaureum minorius*, qui ne possède point d'odeur, il se forme une huile éthérée d'une odeur pénétrante agréable. Les feuilles

(1) *Annales de chimie*, etc., 3<sup>e</sup> série, t. II, p. 269.

de tabac, quand elles sont fraîches, ont peu ou point d'odeur, et quand on les distille, elles cèdent une substance blanche, grasse, cristallisable (la nicotianine), qui ne contient point d'azote, et qui est presque dépourvue d'odeur. Mais lorsque la même plante sèche, après avoir été humectée avec de l'eau, est disposée en tas, il s'opère une sorte de fermentation; l'oxigène est absorbé, la masse s'échauffe, et acquiert l'odeur caractéristique du tabac. Quand la fermentation se fait de manière à ce que la chaleur ne s'élève pas trop, cette odeur est plus forte et plus délicate. Lorsque la fermentation est complète, on trouve dans les feuilles une matière oléagineuse, volatile, azotée, appelée *nicotine*; cette substance, qui possède toutes les propriétés d'une base, n'existait pas avant la fermentation. Les différentes espèces de tabac se distinguent les unes des autres par les substances odorantes qu'elles contiennent, et qui sont produites par la nicotine (Liebig).

M. Liebig attribue la propriété morbifique des miasmes à leur action comme ferments, et il applique la formule de Laplace et de Berthollet aux substances de l'économie animale.

\* Nous savons d'abord que tous les éléments de ces matières dérivent du sang; nous reconnaissons dans le sang, d'après sa composition et ses principes, la plus complexe de toutes les matières existantes. C'est que la nature l'a destiné à la reproduction de chaque organe, et lui a précisément donné pour caractère essentiel d'obéir à toute espèce d'attraction: aussi ses éléments sont-ils dans une métamorphose continuelle, qui diffère suivant les modifications que chaque organe lui apporte. Mais tandis que par l'activité de certains organes, de l'estomac par exemple; il fait prendre de nouvelles formes à toutes les matières organiques susceptibles de se métamorphoser, tandis qu'il contraint leurs éléments à concourir à la formation d'une seule et même substance, destinée à produire du sang, lui-même manque totalement

de la faculté d'effectuer des métamorphoses ; mais, par contre, il se prête à toutes les transformations, et, sous ce rapport, aucune autre matière ne lui est comparable. Rappelons maintenant ce fait bien connu, que du sang corrompu, de la substance cérébrale, du pus, du fiel en putréfaction, appliqués sur des plaies vives, causent les vomissements, la prostration, et, après un temps plus ou moins long, la mort. Une particularité non moins bien constatée par l'expérience, c'est que les cadavres exposés dans un amphithéâtre d'anatomie passent souvent à un état de décomposition qui peut se communiquer au sang des êtres vivants, et que la moindre blessure faite avec un scalpel qui a servi à la dissection peut occasionner une maladie mortelle.

» Il faut encore ranger dans la classe des corps en décomposition, agissant par un effet identique, le principe vénéneux qui se développe quelquefois dans certaines préparations de charcuterie. Ce genre de poison est peu connu en France ; mais en Allemagne on a constaté jusqu'à présent plusieurs centaines de cas où la mort a été occasionnée par des boudins gâtés. Ces accidents se présentent principalement dans le Wurtemberg, où il est d'usage de préparer ces sortes d'aliments avec les ingrédients les plus divers, tels que du sang, du foie, du lard, de la cervelle, du lait de vache, de la farine, du pain, du sel, des épices, etc. Convenablement apprêtés, ces boudins se conservent pendant des mois entiers et sont aussi sains qu'agréables au goût ; mais il s'y trouve trop peu de sel, et surtout si l'exposition à la fumée a été tardive ou incomplète, il s'y développe, en partant du centre, une espèce particulière de pourriture qui ne se trahit par aucun développement de gaz ; seulement la coloration du mélange devient moins foncée à l'intérieur, les parties en décomposition sont plus molles que les parties saines, et contiennent de l'acide lactique libre, ou du lactate d'ammoniaque, comme tous les produits des matières animales et végétales en putréfaction.

» On a attribué le principe vénéneux de ces boudins à l'acide prussique, et plus tard à l'acide sébacique, sans avoir démontré, même par induction, que ces matières y fussent renfermées. Or, l'acide sébacique est tout aussi peu malfaisant que l'acide benzoïque, dont il se rapproche par un grand nombre de propriétés, et tous les symptômes de la maladie s'opposent à ce que l'on admette la présence de l'acide prussique.

» La mort qui suit ce genre d'empoisonnement est constamment déterminée par la disparition de la fibre musculaire et de toutes les parties essentielles du corps qui ont la même composition qu'elle. Le malade se dessèche, se momifie pour ainsi dire; sa salive est visqueuse et infecte. Enfin, le cadavre présente la roideur de la congélation et ne tombe pas en pourriture. Quoiqu'on ait vainement cherché les éléments mortels des substances alimentaires dont nous parlons, il est du moins établi que l'eau bouillante et l'alcool leur enlèvent tout leur venin sans être absorbés par elles. On reconnaît précisément ici le caractère de toutes les matières qui n'exercent une action chimique qu'en vertu de l'état de décomposition dans lequel elles se trouvent. Cet état peut être détruit par l'effet de l'eau bouillante et de l'alcool, sans que ces agents s'emparent pour ainsi dire de la cause de la décomposition, car on ne peut pas retenir dans un fluide une activité ou une force.

» Les matières de la classe qui nous occupe affectent l'organisme en tant que l'estomac, avec lequel elles sont en contact, devient incapable d'arrêter la décomposition à laquelle sont livrés leurs principes. Si par une voie quelconque elles passent dans le sang, elles communiquent à ses éléments toutes leurs propriétés actives. »

#### **Théorie moléculaire des composés organiques.**

Liébig admet qu'il faut considérer, dans tous les compo-

sés organiques, deux attractions qui sont indépendantes l'une de l'autre; celle des radicaux, et celle des éléments ultimes. Cette attraction élémentaire va nous servir à expliquer les phénomènes de substitution.

Toute théorie de combinaisons serait incomplète si elle ne tenait compte, dans la constitution assignée aux éléments et aux combinaisons, de la propagation de l'action chimique à une distance qu'on peut apprécier dans un couple voltaïque. Cette considération nous a déjà amenés à conclure que même un élément isolé, tel qu'un métal dans l'état où nous l'employons, possède une structure moléculaire compliquée, ses atomes se groupant réellement de manière à représenter des combinaisons binaires. Ainsi, quand nous combinons deux éléments différents, nous avons réellement à défaire une combinaison préexistante, mais moins stable, avant d'unir les éléments dissemblables. Par suite, même dans les cas où la combinaison paraît la plus directe, elle est réellement due à une double décomposition, ou bien à la substitution d'un élément à un autre dans un cadre de combinaisons préexistantes. De plus, l'aptitude des combinaisons, de toute sorte, à se décomposer sous une action électrique intense, paraît indiquer une simplicité et une identité de composition plus grandes qu'on ne l'admettait généralement.

Nous repoussons l'idée de voir des atomes de même sorte appartenir indifféremment à divers systèmes de combinaison, car la différence de nature paraît la cause déterminante de la combinaison des corps. L'intensité de la combinaison augmente certainement par la différence des éléments; mais cela ne prouve pas que cette différence soit une condition essentielle de la combinaison. L'état de combinaison paraît, en vérité, l'état naturel de la matière, en même temps que la source de sa cohésion et de son agrégation: c'est l'inertie qui lui permet de conserver cette disposition, et, pour la détruire, il faut l'application d'une force telle que celle de la chaleur, pour déterminer la séparation des molécules,

En regardant comme binaire la combinaison fondamentale et élémentaire de chaque composé, l'un des éléments étant négatif, et l'autre positif, on peut exprimer cette différence, en séparant par un trait le symbole des deux éléments, mettant l'élément positif au-dessous, et l'autre en

dessus ; Eau  $\frac{\text{O}}{\text{H}}$  ; acide carbonique  $\frac{\text{O}_2}{\text{C}}$  ; hydrate de potasse  $\frac{\text{OO}}{\text{KH}}$  ; carbonate de potasse  $\frac{\text{O}_2\text{O}}{\text{C K}}$  ; gaz oléfiant  $\frac{\text{H}_4}{\text{C}_1}$ , ou  $\frac{\text{H}_2\text{H}_2}{\text{C}_2\text{C}_2}$ ,  
 éther  $\frac{\text{H}_5\text{O}}{\text{C}_4}$  ; alcool  $\frac{\text{H}_5\text{OO}}{\text{C}_4\text{H}}$ .

La plupart de ces formules signifient seulement que certains éléments, pris collectivement, sont négatifs, et que certains autres, collectivement aussi, sont basiques. Ainsi, dans l'éther, 4 équiv. sont basiques  $\text{C}_4$ , et 6 ( $\text{H}_5\text{O}$ ) sont négatifs. Mais on doit supposer que beaucoup de composés admettent une division poussée plus loin : le gaz oléfiant, par exemple, peut se représenter par 2  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou  $\frac{\text{H}_2\text{H}_2}{\text{C}_2\text{C}_2}$ , ou

même  $\frac{\text{HHHH}}{\text{CCCC}}$  ; ce qui peut se résumer ainsi :

1° L'élément basique ou positif est en combinaison immédiate avec l'élément ou les éléments électro-négatifs placés au-dessus dans la formule.

2° Ces combinaisons binaires s'associent de nouveau pour former la molécule composée, par suite d'une attraction réciproque de tous les éléments basiques et de tous les éléments électro-négatifs. C'est là ce qui maintient réunis les trois atomes similaires qui forment un équivalent d'azote ou de phosphore ; les trois atomes de cyanogène dans l'acide cyanurique ; les différents multiples de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , groupés ensemble pour former la molécule de gaz oléfiant et des hydrocarbures ses isomères ; ou bien encore, les multiples de  $\text{C}_5\text{H}_4$  dans la molécule d'essence de térébenthine.

Une molécule organique est donc représentée comme l'association de deux ou plusieurs combinaisons binaires, d'une constitution simple relativement, souvent susceptibles d'être isolées et douées d'une grande stabilité.

Parmi les corps placés en haut dans les formules, on peut s'attendre à trouver le chlore, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, et en bas le carbone, ou le carbone et l'hydrogène. Les premiers éléments paraissent électro-négatifs dans l'ordre où ils sont placés :

Chlore,  
Oxygène,  
Soufre,  
Azote,  
Hydrogène.

On trouve dans les cas de substitution que les corps placés à la fin du tableau précédent, sont remplacés par ceux qui les précèdent. L'azote paraît plus électro-négatif que l'oxygène, mais seulement dans certaines doubles décompositions où il intervient comme élément de l'ammoniaque, ce qui ne suffit pas pour déterminer son rang; de même qu'on pourrait aussi placer l'oxygène avant le chlore, d'après la conversion du chloroforme  $\text{Fo Cl}_3$ , en acide formique par la potasse.

*Combinaisons du même type.* — Ce sont des corps qui renferment le même nombre d'atomes élémentaires, tant électro-négatifs que basiques.

Type gaz oléfiant  $\frac{\text{H}_4}{\text{C}_4}$ ; chlorure de carbone  $\frac{\text{Cl}_4}{\text{C}_4}$ .

Type éther  $\frac{\text{H}_5\text{O}}{\text{C}_4}$ ; chlorure d'éthyle  $\frac{\text{H}_5\text{Cl}}{\text{C}_4}$ ; éther hydrochlorique chloré  $\frac{\text{H}_4\text{Cl}_2}{\text{C}_4}$ .

Type alcool  $\frac{H_5 O O}{C_4 H}$ ; acide acétique  $\frac{H_3 O_3 O}{C_4 H_2}$ ; acide chlor-  
acétique  $\frac{Cl_3 H_3 O}{C_4 H}$ .

Type aldéhyde  $\frac{H_3 O O}{C_4 H}$ ; chloral  $\frac{Cl_3 O O}{C_4 H}$ .

*Ammoniaque.* — Sa formule paraît être  $\frac{N}{H_3}$ , et non pas  $\frac{H_3}{N}$ .

L'hydrogène, étant basique, ne serait pas remplacé par le chlore, et l'on n'a pas observé de sels chlorés d'ammoniaque analogues aux éthers chlorés. La connaissance que nous avons de la composition du chlorure d'azote ne suffit pas pour décider la question. On se souvient que, dans la formule ci-dessus, N équivaut à O<sub>3</sub> ou H<sub>3</sub>, le précipité blanc de mercure de Wœhler Hg Cl + N H<sub>3</sub>, et le précipité blanc ordinaire Hg Cl + Hg N H<sub>2</sub> peuvent être assimilés et représentés respectivement par  $\frac{Cl N}{Hg H_3}$  et  $\frac{Cl N}{Hg H_2 Hg}$ .

Le composé noir, produit par l'action de l'ammoniaque liquide sur le calomel est représenté par  $\frac{Cl N}{Hg_2 H_2 Hg_2}$  ou peut

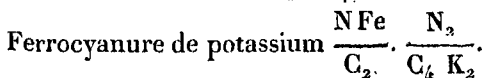
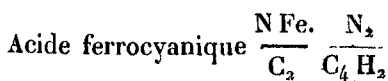
être par  $\frac{Cl Hg N}{Hg_2 H_2 Hg}$ . Ainsi, la présence de l'amidogène n'est pas nécessaire dans les amides métalliques, mais paraît indispensable à la constitution de l'oxamide et de l'urée. Pour l'oxalate d'ammoniaque et l'oxamide, les formules sont  $\frac{O_3 O N}{C_2 H H_2}$  et  $\frac{O_2 N}{C_2 H_2}$ .

*Cyanogène et cyanure.* — La formule du cyanogène est  $\frac{N}{C_2}$ , car l'acide hydrocyanique est  $\frac{N H}{C_2}$ , et non pas  $\frac{N}{C_2 H}$ . Que son hydrogène ne soit pas basique, c'est ce que prouve la formation du chlorure de cyanogène par substitution de

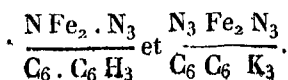


chlore et production d'acide hydrochlorique. C'est ce qui explique aussi la faible action de la potasse sur l'acide hydrocyanique, son hydrogène étant électro-négatif, tandis que le même hydrogène est promptement remplacé par le mercure, le cyanure de mercure étant  $\frac{NHg}{C_2}$ . Ce dernier sel n'est pas décomposé par les acides énergiques, comme cela arriverait si sa composition ressemblait à celle du cyanure de potassium  $\frac{N}{C_2 K}$ . Mais le cyanure de mercure est promptement décomposé par le soufre et l'hydrogène sulfuré, ainsi que par l'acide hydrochlorique, le soufre et le chlore formant du sulfure et du chlorure de mercure, tandis que l'hydrogène laissé à la place du mercure employé reproduit l'acide hydrocyanique  $\frac{NH}{C_2}$ .

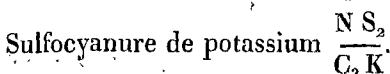
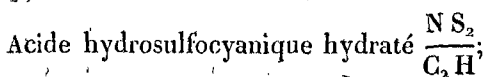
Les 2 équiv. de cyanure d'hydrogène qui existent dans l'acide ferrocyanique  $Fe Cy + 2 H Cy$  ont au contraire la constitution d'un hydracide ordinaire, l'hydrogène étant aisément remplacé par les métaux basiques, le potassium, etc. Il contient donc  $\frac{N_2}{C_4 H_2}$ . Mais le fer du cyanure de fer n'étant pas précipité par la potasse, doit être électro-positif, et le cyanure métallique se représente par  $\frac{N Fe}{C_2}$ .



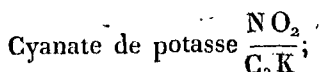
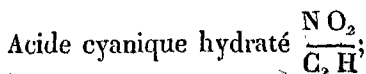
Les formules de l'acide ferricyanique ( $H_3 + Fe_2 Cy_6$ ) et du ferricyanure de potassium ( $K_3 + Fe_2 Cy_6$ ) sont



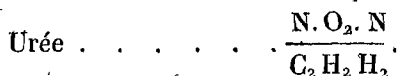
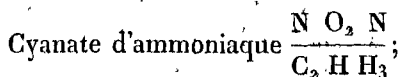
En donnant au sulfocyanogène  $C_2 N S_2$  la formule moléculaire  $\frac{N S_2}{C_2}$ , ses combinaisons seront :



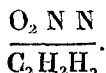
L'acide cyanique hydraté et le cyanate de potasse seront représentés par des formules analogues :



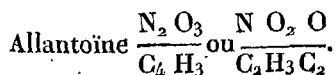
Les deux corps isomères, le cyanate d'ammoniaque et l'urée, ont une formule moléculaire différente :



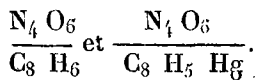
On représente l'urée comme renfermant 1 équiv. de cyanogène, 2 équiv. d'eau et 1 équiv. d'amidogène. D'après l'opinion générale, elle contient 2 équiv. d'oxyde de carbone et 2 d'amidogène, ce qu'on peut représenter par la formule



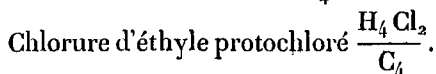
Mais le cyanogène existant probablement dans l'urée, la première formule est préférable. On peut alors comparer l'urée à l'allantoïne, qui contient 2 équiv. de cyanogène et 3 équiv. d'eau.



En doublant son équivalent, cette matière et sa combinaison avec l'oxyde d'argent deviennent



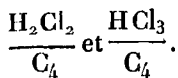
D'après la différence d'action de la potasse sur des corps isomériques, tels que la *liqueur des Hollandais* et le *chlorure d'éthyle protochloré*, on ne peut douter de la différence de leur formule moléculaire.



Tandis que les autres composés chlorés de chlorure d'éthyle sont  $\frac{H_3 Cl_3}{C_4}$  et  $\frac{H_2 Cl_4}{C_4}$ , ceux du gaz oléfiant sont, d'après l'action des alcalis,

$\frac{H_2 Cl_2 Cl}{C_4 H}$  et  $\frac{H Cl_3 Cl}{C_4 H}$ . Car la liqueur des Hollandais et les deux autres corps cèdent à la potasse

HCl, et abandonnent trois composés du même type  $\frac{H_3 Cl}{C_4}$ ,



Les éléments qui sont électro-négatifs ou basiques ensemble dans un composé, exercent entre eux une influence réciproque, bien qu'on puisse supposer qu'ils ne sont pas combinés comme ceux dont l'état électrique est opposé, car on trouve une tendance à s'organiser en couples. Ainsi, la combinaison chlorée d'oxyde d'éthyle a pour formule empirique  $C_4 H_3 Cl_2 O$ , et pour formule moléculaire  $\frac{H_3 Cl_2 O}{C_4}$  ou

mieux  $\frac{H_2 Cl_2 H O}{C_4}$ , où les 3 équiv. d'hydrogène sont associés

à 3 autres plus négatifs encore, 2 de chlore et 1 d'oxygène. On ne peut douter que ces 3 équiv. d'hydrogène soient à l'abri de l'action ultérieure du chlore, et moins aisément chassés que les deux autres.

La formule moléculaire de l'huile d'amandes amères ou de l'hydrure de benzoïle, paraît être  $\frac{H_6O_2}{C_{14}}$ ; celle de l'acide benzoïque hydraté  $\frac{H_5O_3O}{C_{14}H}$ ; celle de l'huile de spiræa ou acide salicyleux isomérique avec la dernière  $\frac{H_5O_4}{C_{14}H}$ ; celle de l'acide chlorosalicylique  $\frac{H_4O_4Cl}{C_{14}H}$ , et celle de l'acide salicylique hydraté  $\frac{H_5O_6}{C_{14}H}$  ou  $\frac{H_5O_5O}{C_{14}H}$ .

Dans l'huile de spiræa, le seul atome basique d'hydrogène peut se déplacer, comme dans un hydracide, par la formation d'un sel, tandis que pour l'acide benzoïque hydraté dans la même circonstance, l'hydrogène et l'oxygène disparaissent à la fois.

L'acide bromobenzoïque hydraté et bibasique est une association de deux acides qui diffèrent en ce que l'un perd 1 équiv. d'hydrogène qui est remplacé par le brome O +  $C_{14}H_5O_4$  et H +  $C_{14}H_4BrO_4$ . Les formules seront  $\frac{H_5O_4O}{C_{14}H}$  pour le premier, et  $\frac{H_4O_4BrO}{C_{14}H}$  pour le second.

Pour la benzamide Bz + Ad ou bien  $C_{14}H_5O_2 + NH_2$ , la formule peut être  $\frac{H_5NO_2}{C_{14}H_2}$ , où N remplace les 3 O de l'acide benzoïque hydraté.

L'hydrobenzamide  $C_{14}H_8N\frac{2}{3}$  provient de l'action de l'ammoniaque sur l'hydrate de benzoïle. La formule molé-

culaire est  $\frac{H_6 N \frac{2}{3}}{C_{14}}$ , ou bien celle de l'huile dans laquelle  $H \frac{2}{3}$  remplace  $2O$ .

La *salicylimide*  $H O + C_{14} H_5 O N \frac{2}{3}$  provient de l'action de l'ammoniaque sur l'acide salicylique. Sa formule est  $\frac{H_5 O_2 N \frac{2}{3}}{C_{14} H}$  ou  $\frac{H_5 N \frac{2}{3} O O}{C_{14} H}$ , c'est-à-dire celle de l'acide salicyeux où  $N \frac{2}{3}$  remplace  $2O$ .

La *chlorosalicylimide*  $C_{14} H_3 Cl_3 O_2 N \frac{2}{3}$  serait  $\frac{H_2 Cl_3 N \frac{2}{3} O_2}{C_{14} H}$  ou  $\frac{Cl_3 H_2 O_2 N \frac{2}{3}}{C_{14} H}$ , le chlore remplaçant 3 équiv. d'hydrogène électro-négatif.

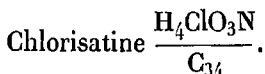
*Formation des acides.* — La formule de la benzine est  $\frac{H_6}{C_{12}}$ , celle de la sulfobenzide  $\frac{H_5 SO_2}{C_{12}}$  et  $\frac{H_5 O_2}{C_{12} S}$ ; l'acide *sulfobenzique* se forme avec fixation d'acide sulfurique  $\frac{H_5 O_2 O_3 O}{C_{12} S S H}$  ou  $\frac{H_5 SO_2 O_2 O}{C_{12} S H}$ .

L'acide sulfureux est un corps analogue à la sulfobenzide; dans l'acide hyposulfurique il est accompagné d'un hydrate d'acide sulfurique. Acide sulfureux est  $\frac{O_2}{S}$ . Acide hyposulfurique hydraté est  $\frac{O_2 O_3 O}{S S H}$ .

La *benzile* qui est neutre  $C_{14} H_5 O_2$  ou  $C_{28} H_{10} O_4$  devient du benzilate de potasse en fixant les éléments de l'hydrate de potasse. Benzile  $\frac{H_{10} O_4}{C_{28}}$ ; benzilate de potasse  $\frac{H_{10} O_4 O O}{C_{28} H K}$ . En saturant la potasse par un acide énergique on forme l'acide benzilique hydraté  $\frac{H_{10} O_4 O O}{C_{28} H H}$ . Neutralisé par les bases, cet

acide perd 1 équiv. d'eau, et le remplace par 1 équiv. d'oxide métallique.

La *chlorisatine*, lorsqu'on la dissout dans la potasse, une substance neutre se convertit de la même manière en chlorisatinate.



Chlorisatinate de potasse  $\frac{\text{H}_4\text{ClO}_3\text{OON}}{\text{C}_{16}\text{HK}}$ ; avec un acide

énergique, on obtient l'*acide chlorisatinique*  $\frac{\text{H}_4\text{ClO}_3\text{NOO}}{\text{C}_{16}\text{HH}}$ .

Les acides concentrés lui enlèvent son eau et reproduisent la chlorisatine neutre. Il est clair que les acides anhydres, tels que  $\text{SO}_3$ ,  $\text{PO}_5$ , appartiennent à la classe de la sulfobenzide et de la chlorisatine, et doivent à la présence d'un équiv. d'eau le pouvoir de se combiner aux bases.

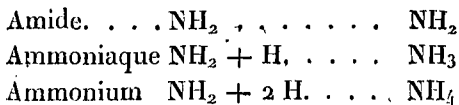
Hydrate d'acide sulfurique  $\frac{\text{O}_3\text{O}}{\text{SH}}$ ; hydrates d'acide phosphorique  $\frac{\text{O}_5\text{O}}{\text{PH}}$ ,  $\frac{\text{O}_5\text{O}_2}{\text{PH}_2}$ ,  $\frac{\text{O}_5\text{O}_3}{\text{PH}}$ .

Nous avons d'autres séries de combinaisons dont les termes diffèrent par les proportions d'eau ou de ses éléments, comme l'amidon, la gomme et le sucre d'amidon; la gomme étant l'amidon plus 1 équiv. d'eau, et le sucre représentant l'amidon plus 2 équiv. d'eau. On ne peut cependant aujourd'hui assigner une formule moléculaire probable au radical de l'amidon et de bien d'autres séries de combinaisons, faute de savoir le rôle que joue l'hydrogène dans leur constitution; là, en effet, il n'est point remplacé par un autre élément plus décidément basique ou négatif.

## CHAPITRE II.

**Ammoniaque et autres composés de l'azote  
et de l'hydrogène.****Amide.**Eq. 202 ;  $\text{NH}_2$  ou Ad; *non isolable.*

L'hydrogène et l'azote ne se combinent pas directement ; toutefois ces éléments forment trois composés que l'on admet en général et dont un seul, l'ammoniaque, peut être isolé. Il est très probable que l'amide est la seule combinaison dans laquelle l'union de l'azote et de l'hydrogène soit directe, et que l'ammoniaque et l'ammonium sont des composés d'amide et d'hydrogène. Les formules de ces trois composés sont :



D'après la nature des combinaisons parmi lesquelles se trouve l'amide, il semble que ce composé appartient à la classe des corps halogènes, dans laquelle il occuperait une place fort inférieure à celle du chlore, ou peut-être même à celle du soufre, mais supérieure à celle de l'oxygène. Le *précipité blanc* des pharmacies que l'on forme en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de chlorure de mercure, est un corps dans lequel l'amide existe ; ainsi que l'a prouvé l'analyse du docteur Kane, qui a été répétée et confirmée par Ullgren. Le symbole de l'amide est Ad ; le composé de chlorure de mercure et d'amide de mercure est donc exprimé ainsi  $\text{Hg Cl} + \text{Hg Ad}$ . Le docteur Kane a aussi fait

voir que la matière noire que l'on obtient en lavant le calomel ou sous-chlorure de mercure avec l'ammoniaque, est une combinaison correspondante de sous-chlorure et de sous-amide de mercure, qui a pour formule  $\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{Hg}_2\text{Ad}$ . Le docteur Kane a en outre démontré l'existence de l'amide dans beaucoup d'autres composés que forme celle-ci avec le mercure. Il est à observer que ces composés sont les seuls dont la composition ait été établie d'une manière certaine et qu'ils ne sont jamais isolés, mais bien toujours unis à un autre sel mercuriel. Dumas a émis cette idée, que les composés explosifs de l'azote contenaient de l'amide, et l'on a pensé qu'il pouvait en être de même pour les composés fulminants produits par l'action de l'ammoniaque sur les oxides d'argent et d'or; mais ces vues n'ont point été pleinement confirmées par l'analyse.

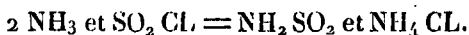
Le potassium, chauffé dans le gaz ammoniacal  $\text{NH}_3$ , dégage de l'hydrogène comme lorsqu'on le fait réagir sur l'eau. Si l'ammoniaque était alors simplement réduite à l'état d'amide, 4 volumes de cette ammoniaque seraient décomposés de manière à donner 2 volumes d'hydrogène; mais dans les nombreuses expériences de Gay-Lussac et Thénard, jamais il n'a fallu plus de 3 volumes et demi d'ammoniaque pour fournir 2 volumes d'hydrogène, et par conséquent il faut qu'une petite quantité d'hydrogène soit produite par la décomposition partielle de l'amide elle-même. Le composé qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur le potassium est solide, fusible, d'une couleur vert olive, et contient de l'ammoniaque indécomposé: c'est probablement un amide de potassium; mais la constitution en est très problématique. Depuis la formation de ce composé par Davy et par Gay-Lussac et Thénard, les chimistes doutaient de l'existence d'un corps tel que l'amide; mais Dumas l'a bien établie dans sa théorie des amides.

*Oxamide.*  $\text{N H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ . — Quand on décompose l'oxalate d'ammoniaque par la chaleur, on obtient un sublimé blanc



insoluble auquel Dumas a donné le nom d'oxamide, et qu'il envisage comme une combinaison d'amide et d'oxide de carbone  $NH_2C_2O_2$ . On voit que ce corps est formé par soustraction des éléments de 2 atomes d'eau de l'oxalate d'ammoniaque dont la formule est  $NH_4O, C_2O_3$ . Quand on fait bouillir l'oxamide avec un alcali ou avec un acide, elle prend 2 atomes d'eau, et reproduit l'oxalate d'ammoniaque. Des amides semblables peuvent être formées par beaucoup d'autres acides organiques.

*Sulfamide.*  $NH_2SO_2$ . — Ce composé est exactement analogue à l'oxamide, si ce n'est qu'il contient le radical acide  $SO_2$ , au lieu de  $C_2O_2$  en combinaison avec l'amide. De l'action de l'ammoniaque sèche sur l'acide chloro-sulfurique, il résulte de la sulfamide et de l'hydrochlorate d'ammoniaque. (Regnault.)



M. Regnault n'a pas réussi complètement à séparer la sulfamide de l'hydrochlorate d'ammoniaque; ces corps sont à peu près également solubles dans l'eau et l'alcool, et se séparent très imparfaitement par la cristallisation. La sulfamide se liquéfie promptement à l'air; elle diffère en cela du produit  $NH_3, SO_3$ , qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec le gaz ammoniacal sec, produit que quelques chimistes envisagent comme un hydrate de sulfamide  $NH_2, SO_2 + HO$ . La solution aqueuse de sulfamide dans l'eau ne subit aucun changement spontané. Même lorsqu'on acidule cette solution avec de l'acide hydrochlorique et qu'on y ajoute du chlorure de baryum dans des vaisseaux clos, elle n'est pas sensiblement troublée dans le cours de quelques mois par la formation de sulfate de baryte; mais si on la fait bouillir, la sulfamide se change lentement en sulfate d'ammoniaque par absorption des éléments de l'eau, et alors elle précipite les sels de baryte.

*Carbamide.*  $NH_2, CO$ . — Le gaz chlorocarbonique con-

dense le gaz ammoniac en formant un composé qui avait été jusqu'ici envisagé comme du chlorocarbonate d'ammoniac,  $2 \text{NH}_3 + \text{COCl}$ , mais que M. Regnault trouve être un mélange de carbamide et d'hydrochlorate d'ammoniac,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Cl}$ . La carbamide n'est pas déliquescente; elle se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool légèrement étendu. Les acides acétique et oxalique, ni même les plus forts acides lorsqu'ils sont dilués, ne la décomposent pas; cependant l'acide nitrique en dégage de l'acide carbonique. Sa solution n'est pas troublée par le chlorure de baryum. Les éléments de l'urée,  $\text{N}_2 \text{H}_4$ ,  $\text{C}_2 \text{O}_2$ , sont les mêmes que ceux de la carbamide; mais l'équivalent de l'urée, d'après sa capacité de saturation comme base organique, est double de celle de la carbamide (1).

#### Ammoniaque.

Eq. 214. 48;  $\text{NH}_3$  ou  $\text{HAD} = 4 \text{V}$ .

L'ammoniaque est un alcali volatil. Son nom lui vient du sel ammoniac, qui a été préparé, pour la première fois, dans la province d'Ammonie en Lybie. L'ammoniaque se forme dans la distillation destructive de toutes les matières organiques qui contiennent de l'azote; elle a même reçu, à cause de cela, le nom populaire d'esprit de corne de cerf. L'ammoniaque se produit aussi pendant la putréfaction des mêmes matières au contact de l'atmosphère. Dans le règne inorganique, elle paraît souvent se former pendant l'oxidation, lorsque celle-ci s'effectue par l'action simultanée de l'air et de l'eau. On en trouve toujours une trace dans les oxides fers naturels, dans les variétés d'argiles et dans quelques autres minéraux.

*Préparation.* — L'ammoniaque, dans son état de pureté, est un gaz, et la *liquor* ou *aqua Ammoniacæ* est une solution de

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIX, p. 180.

ce gaz dans l'eau. Cette solution, dont on fait un perpétuel usage comme réactif, se prépare comme il suit : on fait un mélange intime de poids égaux de sel ammoniac (hydrochlorate d'ammoniaque) et de chaux délitée, et l'on distille ce mélange au bain de sable dans une cornue de verre. L'ammoniaque gazeuse se dégage ; on la fait d'abord passer à travers une petite quantité d'eau pour la purifier des matières étrangères qui la souillent ; puis, pour la condenser, on la reçoit dans une quantité d'eau égale au poids du sel ammoniac employé. Le chlorure de calcium et l'excès de chaux restent dans la cornue. Il se forme une quantité d'eau considérable qui distille avec l'ammoniaque. Cette réaction est expliquée dans le tableau suivant :

*Préparation de l'ammoniaque.*

Avant la décomposition.		Après la décomposition.
669 hydrochlorate d'ammoniaque	{ ammoniaque 214 $\frac{1}{2}$ hydrogène 12 $\frac{1}{2}$ chlore 442	214 $\frac{1}{2}$ ammoniaque.
356 chaux. . . . .	{ oxygène 100 calcium 256	112 $\frac{1}{2}$ eau 698 chlorure de calcium.
1025	1025	1025

ou en formules :  $\text{NH}_4, \text{Cl}$  et  $\text{CaO} = \text{NH}_3$  et  $\text{HO}$  et  $\text{CaCl}$ .

Pour obtenir le gaz ammoniac, on peut faire bouillir à une douce chaleur la solution préparée par le procédé précédent, ou bien on peut le recueillir directement sous le mercure lorsqu'il se dégage du mélange; alors il faut doubler la proportion de chaux.

*Propriétés.* — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur forte et pénétrante. Il est formé de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes, qui représentent son équivalent. L'ammoniaque se résout en ses principes constituants dans les proportions indiquées quand on la fait passer dans un tube de porcelaine en ignition contenant des fils de clavecin. Ceux-ci deviennent cassants,

et absorbent de l'azote, d'après Despretz. Une pression de 6,5 atmosphères à 10° condense le gaz ammoniac en un liquide transparent, incolore, dont la pesanteur spécifique est à peu près 0,76. Ce gaz est très peu inflammable dans l'air; il ne brûle dans ce milieu qu'autant que sa combustion est excitée par la flamme d'une bougie. Un mélange de volumes égaux d'oxide nitreux et d'ammoniaque détone par l'étincelle électrique, et produit de l'eau et de l'azote. L'eau est susceptible de dissoudre plusieurs centaines de fois son volume de gaz ammoniac, et la solution est toujours spécifiquement plus légère que l'eau pure, et a un point d'ébullition moins élevé que celui de ce liquide. Suivant une observation de Davy, les solutions d'une pes. sp. de 0,872, 0,9054 et 0,9692 contiennent respectivement 32,5, 25,37 et 9,5 pour 100 d'ammoniaque. Le gaz ammoniac est aussi très soluble dans l'alcool.

La solution d'ammoniaque a un goût âcre, alcalin, et forme des ampoules blanches sur la langue et sur la peau. Lorsqu'on la refroidit lentement jusqu'à 40° cent., elle donne de longues aiguilles d'un lustre soyeux. Cette solution a une action temporaire sur le papier de safran, qu'elle brunit tant qu'il reste humide; elle ramène au bleu la couleur de tournesol rougie par un acide, change la couleur bleue de l'infusion de chou rouge en vert, et neutralise les plus forts acides; ainsi elle possède toutes les propriétés des alcalis fixes. Lorsque l'ammoniaque est libre, il est facile de la reconnaître à son odeur par les vapeurs denses, blanches, qu'elle donne à l'approche de l'acide hydrochlorique, et, enfin, par la coloration bleue foncée qu'elle produit dans les sels de cuivre au maximum.

L'ammoniaque en solution dans l'eau est décomposée par le chlore avec dégagement d'azote et formation d'hydrochlorate d'ammoniaque; lorsque l'ammoniaque et le chlore sont mêlés à l'état de gaz, la réaction a lieu avec flamme. L'iode sec absorbe le gaz ammoniac, et donne un liquide

brun, visqueux, que l'eau décompose en dissolvant l'hydriodate d'ammoniaque, et en laissant une poudre noire explosive, l'iodure d'azote.

M. Dumas, dans sa théorie sur la formation des amides, considère l'ammoniaque comme un composé d'hydrogène et d'amide; depuis, l'ammoniaque a été étudiée sous ce point de vue par le docteur Kane dans son important mémoire sur les composés ammoniacaux, mémoire qu'il a dernièrement publié (1). Ce chimiste a aussi, et avec succès, éclairci la nature des deux classes suivantes de composés ammoniacaux, savoir : ceux que forme l'ammoniaque avec les acides anhydres et ceux que donne cette base avec les sels anhydres.

*Ammoniaque et oxacides anhydres.*— Le gaz ammoniac est condensé par les gaz acide carbonique et acide sulfureux secs et l'acide sulfurique anhydre, etc.; il se forme des composés salins qu'on ne doit pas confondre avec les sels ordinaires d'ammoniaque, ceux-ci renfermant l'ammonium. Ces composés salins ont été minutieusement observés par Rose. Le docteur Kane les compare à des acides hydratés, ou sels d'eau, parce qu'il considère l'ammoniaque ou amide d'hydrogène comme une base faible analogue à l'eau ou oxide d'hydrogène. Ces composés anhydres sont les vrais sels d'ammoniaque comme base.

L'ammoniaque se combine avec l'acide carbonique équivalent à équivalent, ou dans la proportion de 4 volumes de gaz ammoniac avec 2 volumes d'acide carbonique. Ce carbonate d'ammoniaque se présente sous la forme d'une poudre blanche très volatile, d'une odeur très fortement ammoniacale. Les gaz constituants y sont unis sans condensation. La densité de sa vapeur est donc 0,902. Ce composé existe dans le carbonate d'ammoniaque des pharmacies; il est le principe de l'odeur pénétrante particulière de ce sel.

(1) *Transactions of the royal Irish Academy*, vol. XIX, fol. 1.

Il est décomposé par l'eau en ammoniacque et en bicarbonate d'oxide d'ammonium.

L'ammoniacque absorbe le gaz acide sulfureux en deux proportions : 4 volumes d'ammoniacque condensent 2 et 4 volumes d'acide sulfureux, et forment ainsi un sulfite neutre et un bisulfite. Le sel neutre se dépose sur la paroi du vase où l'on mêle les gaz, en une croûte solide ou en cristaux d'une couleur jaune-rouge ayant l'aspect du duvet. Ce sel absorbe rapidement l'humidité de l'air, devient blanc et se transforme en sulfite neutre d'oxide d'ammonium.

L'ammoniacque semble former aussi avec l'acide sulfurique anhydre deux combinaisons, dont l'une seulement, le sulfate neutre d'ammoniacque, a été obtenue dans un état défini (1). Ce sel semble se dissoudre dans l'eau sans se décomposer, et aucun de ses principes constituants n'est immédiatement affecté ou entièrement précipité par les réactifs. Ainsi le chlorure de strontium et le chlorure de calcium n'en troublent pas la solution dans l'espace de plusieurs heures. Le chlorure de platine ne précipite d'abord qu'une faible partie de l'ammoniacque, et le chlorure de baryum qu'une portion de l'acide du sel. Par l'ébullition, la solution de ce sel se convertit par degrés en sulfate d'oxide d'ammonium ; mais cette conversion, qui n'est jamais complète, semble toujours précéder l'action des réactifs dont je viens de parler (2). Mais, comme le remarque le docteur Kane, ce sulfate contient, d'après la théorie binaire des sels, un corps halogène particulier  $\text{SO}_3, \text{NH}_2$ , et non  $\text{SO}_4$  uni avec H ; de sorte que ce corps halogène n'est pas nécessairement précipité dans les mêmes circonstances que le corps halogène d'un sulfate. (*salt-radical*) (3).

(1) Sur le sulfate anhydre d'ammoniacque, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXII, p. 389.

(2) Sur le sulfate anhydre d'ammoniacque, *ibid.*, p. 407.

(3) M. Graham appelle (*salt-radical*) radical du sel ou corps halogène d'un sulfate,  $\text{SO}_4$ , susceptible de se combiner avec K, Na, Pb, etc.

*Ammoniaque et sels anhydres.* — Le gaz ammoniac est absorbé par beaucoup de sels anhydres, et facilement expulsé ensuite par la chaleur dans plusieurs cas. Ces combinaisons ont été examinées avec soin par Rose (1). Dans plusieurs d'entre elles, l'ammoniaque semble fonctionner comme eau de cristallisation; cette fonction de l'ammoniaque est en accord avec sa constitution comme amide d'hydrogène. Le sel s'échauffe en général pendant l'absorption du gaz, et donne une poudre volumineuse légère. Le sulfate de manganèse absorbe 2 équivalents d'ammoniaque; le sulfate de zinc, 2 1/2; le sulfate de cuivre, 2 1/2; le sulfate de nickel, 3 équivalents; les sulfates de cobalt et de cadmium, aussi 3 équivalents; le sulfate d'argent, 1 équivalent; le nitrate d'argent en absorbe 3 équivalents; le chlorure de calcium et le chlorure de strontium, 4 équivalents; le chlorure de cuivre, 3 équivalents; le chlorure de cobalt, 2 équivalents; le chlorure de plomb, 3/4 d'équivalent; le chlorure d'argent, 1 1/2; le sous-chlorure et le chlorure de mercure, 1/2 équivalent; l'iodure de mercure, 1 équivalent. Dans quelques uns de ces sels, l'ammoniaque est plus intimement combinée que dans d'autres; par exemple, le composé de chlorure de mercure et d'ammoniaque peut être sublimé sans se détruire, tandis que le composé que forme cette base avec l'iodure de mercure perd toute son ammoniaque par l'exposition à l'air; dans quelques sels, une partie de l'ammoniaque est retenue avec plus de force que l'autre partie. Cela a lieu dans plusieurs sulfates et dans les chlorures de la famille magnésienne.

Les sels ammoniés, qui se rapprochent beaucoup des sels précédents, s'obtiennent en faisant passer un courant de gaz ammoniac à travers une forte solution de sels, qui à l'état sec se combinent avec le gaz ammoniac. Le nitrate d'argent cristallise avec 2 atomes d'ammoniaque

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXII, p. 308.

(G. Mitscherlich); le nitrate de cuivre avec 2 atomes aussi et sans eau (Kane); le sulfate de cuivre avec 2 d'ammoniaque et 1 d'eau; de même les chlorures de cuivre et de zinc. (Kane).

#### Ammonium.

Eq. 226. 96;  $\text{NH}_4$  ou  $\text{H}_2$  Ad; *non isolable*.

Berzélius a supposé le premier qu'il existait dans les sels ordinaires d'ammoniaque un radical composé, consistant en ammoniaque et en un atome additionnel d'hydrogène: ce radical fut appelé par lui ammonium. L'ammonium n'a jamais été isolé, mais il semble se combiner avec le mercure dans certaines conditions, et posséder un caractère métallique. Ainsi, lorsqu'on amalgame du mercure avec 1 pour 100 de sodium, et qu'on projette l'amalgame dans une solution saturée à froid de sel ammoniac (chlorure d'ammonium), cet amalgame augmente prodigieusement de volume; sans devenir poreux, il acquiert une consistance butyreuse, et ne perd point son éclat métallique. Son poids augmente de 1 pour 2,000 à 1 pour 10,000; cette augmentation certainement consiste en ammoniaque et en hydrogène dans la proportion qui constitue l'ammonium. Dans cette réaction, on suppose que le sodium se combine avec le chlore du chlorure d'ammonium, et que l'ammonium mis en liberté s'empare du mercure, de sorte que le produit est un amalgame d'ammonium: cet ammoniure de mercure se résout promptement et de lui-même en mercure coulant, en ammoniaque et en hydrogène. Il n'est pas nécessaire que l'ammonium puisse être isolé et qu'il possède les caractères d'un métal pour être admis comme radical alcalin, l'éthyle, le benzoïle et d'autres corps basyles ne possédant pas ces caractères. On remarque que les combinaisons de l'ammonium sont toujours strictement isomorphes avec les composés correspondants du potassium.

*Chlorure d'ammonium, hydrochlorate ou muriate d'ammo-*



*niaque*,  $N H_4, Cl.$  — Ce sel se forme lorsqu'on neutralise l'ammoniaque par l'acide hydrochlorique,  $N H_3$  et  $H Cl = N H_4, Cl.$  On le prépare en grande quantité avec la liqueur ammoniacale que l'on obtient par la distillation des os dans les manufactures de charbon animal; on le prépare aussi avec la liqueur qui se condense dans la distillation du charbon minéral. Ces liqueurs contiennent l'ammoniaque principalement à l'état de carbonate et d'hydrosulfate, que l'on peut convertir en chlorure par l'addition de l'acide hydrochlorique. On purifie le sel par la cristallisation, et on le sublime dans des vaisseaux de fer ou de terre, à la partie supérieure desquels il se condense et forme une croûte cristalline. C'est sous cette forme que l'on rencontre toujours le sel ammoniac dans le commerce.

Le sel ammoniac est difficile à réduire en poudre; sa pes. sp. est de 1,45. Il a une saveur âcre et forte, se dissout dans 2,72 d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante; il est soluble aussi dans l'alcool. Il se dépose en général de sa solution dans l'eau en cristaux ayant l'aspect du duvet; ces cristaux sont de minces octaèdres attachés par leur sommet.

Il existe un bromure, un iodure et un fluorure d'ammonium correspondants. Ils peuvent être obtenus en saturant l'ammoniaque avec les acides hydrobromique, hydriodique et hydrofluorique.

*Sulfures d'ammonium.* — Lorsque 4 volumes d'ammoniaque se combinent avec 2 volumes d'hydrogène sulfuré, il se produit le sulfure d'ammonium  $N H_4 S = N H_3 + H S.$  L'ammonium se combine avec le soufre en plusieurs autres proportions que l'on obtient en mêlant et distillant les degrés de sulfuration variés du potassium avec le sel ammoniac. Dans la décomposition réciproque qui a lieu, le potassium se combine simplement avec le chlore, et l'ammonium avec le soufre. Les combinaisons sulfurées de l'ammonium sont représentées par les formules suivantes:  $N H_4 S;$

$\text{NH}_4\text{S} + \text{HS}$ ;  $\text{NH}_4\text{S}_3$  et  $\text{NH}_4\text{S}_5$ . Le protosulfure a été formé déjà depuis longtemps en distillant un mélange de chaux caustique, de soufre et de sel ammoniac : ce sulfure est connu sous le nom de *liqueur fumante de Boyle*. C'est un liquide volatil dont la vapeur est décomposée par l'oxygène en produisant des fumées. Le second composé, qui est l'hydro-sulfate de sulfure d'ammonium, s'obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'ammoniaque jusqu'à complète saturation. On donne généralement au liquide qu'on obtient ainsi le nom d'hydro-sulfate d'ammoniaque, qui remplace le plus souvent comme réactif l'hydrogène sulfuré. Tous les sulfures d'ammonium sont solubles dans l'eau et l'alcool sans s'y décomposer..

*Nitrate d'ammonium.*  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{NO}_5$ . — Quand on sature l'ammoniaque d'acide nitrique, on obtient un sel qui cristallise en prismes à six pans, et qui est isomorphe avec le nitrate de potasse. Outre les éléments de l'acide nitrique et de l'ammoniaque, ce sel contient 1 atome d'eau qui ne peut lui être enlevé, et que l'on trouve également nécessaire à la constitution des sels que forment les acides oxigénés avec l'ammoniaque. Au contact de l'eau, l'hydrogène de cet atome d'eau se combine à l'ammoniaque pour former l'ammonium, et son oxygène se porte sur cet ammonium pour former l'oxide d'ammonium; de sorte que le produit est du nitrate d'oxide d'ammonium, ou  $\text{NH}_3$  et  $\text{HO}$ ,  $\text{NO}_5 = \text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{NO}_5$ . Ce sel projeté sur des charbons rouges produit une déflagration avec flamme. Lorsqu'on le décompose entre 300 et 400°, il se résout en eau et en protoxide d'azote.

*Carbonates d'ammonium.* — Le carbonate d'oxide d'ammonium semble ne pouvoir exister à l'état libre que lorsqu'il résulte de la distillation du sesquicarbonate d'ammoniaque des pharmacies à une douce chaleur. Rose a obtenu un sel cristallin qui peut être envisagé comme un composé de carbonate d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ . Lorsque le carbonate du com-

merce reste exposé à l'air, il perd son odeur pénétrante et devient blanc et friable; ce n'est plus alors que du bicarbonate d'ammonium ou carbonate d'eau et d'oxide d'ammonium,  $\text{H O, C O}_2 + \text{N H}_4 \text{ O, C O}_2$ . C'est un sel stable qu'on peut dissoudre et faire cristalliser sans qu'il subisse aucun changement.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce se présente sous la forme d'une masse cristalline transparente, et a pour composition  $3 \text{ C O}_2 + 2 \text{ N H}_3 + 2 \text{ H O}$ , d'après M. Phillips. Rose trouve que ce sel est formé ainsi en général, mais non pas constamment, et il est disposé à le considérer comme un composé de carbonate d'ammoniaque et de bicarbonate d'oxide d'ammonium, ou  $\text{N H}_3 \text{ C O}_2 + (\text{H O, C O}_2 + \text{N H}_4 \text{ O, C O}_2)$ . M. Scanlan a fait voir qu'une petite quantité d'eau dissout le carbonate neutre de ce sel, et laisse le bicarbonate moins soluble. Cette observation ne prouve pas que le sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce soit un mélange des deux carbonates dont il est formé; car nous voyons des combinaisons reconnues de deux sels se défaire dans l'eau quand l'un des deux sels constituants est plus soluble que l'autre. Rose a obtenu un autre carbonate dans lequel l'ammoniaque et l'acide carbonique sont dans le même rapport que dans le sesquicarbonate; mais ce sel contient en outre 3 équiv. d'eau. Il n'y a pas moins de douze carbonates d'ammoniaque différents qui ont été décrits par ce chimiste (*Scientific memoirs, ii, 98*).

*Sulfate d'ammonium*,  $\text{N H}_4 \text{ O, S O}_3 + \text{H O}$ . — Ce sel est très soluble; il possède 1 équiv. d'eau de cristallisation, outre celui qui est nécessaire à sa constitution. On peut le priver de cet équivalent d'eau de cristallisation par une douce chaleur.

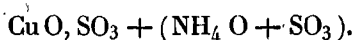
Il faut observer que les sels de cette classe sont encore nommés généralement sels d'ammoniaque, quoique admis comme contenant l'ammonium.

*Composés de l'ammoniaque et des sels métalliques considérés*

comme analogues aux composés de l'ammonium. — La totalité ou une partie de l'ammoniaque que certains sels anhydres absorbent est retenue avec une grande force et ne peut être expulsée par la chaleur. Le chlorure anhydre de cuivre, par exemple, absorbe un seul équivalent d'ammoniaque avec grande avidité, et forme une matière verte fusible que l'analogie entre le cuivre et l'hydrogène nous conduirait presque à envisager comme analogue en composition à la combinaison formée par le chlorure d'hydrogène et l'ammoniaque ou chlorure d'ammonium. Nous considérons donc le chlorure de cuivre qui a absorbé de l'ammoniaque comme un composé de chlore et d'ammonium contenant 1 équiv. de cuivre, au lieu du 4<sup>e</sup> équiv. d'hydrogène. La formule de ce composé, qui peut être appelé chlorure de cuprammonium, est  $\text{NH}_3 \text{Cu Cl}$ . Le sulfate de cuivre de la même manière retient la moitié d'un équivalent d'ammoniaque avec beaucoup de force, et forme un composé qu'on peut représenter comme du sulfate de cuivre combiné avec le sulfate de cuprammonium :



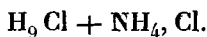
Ce sel est analogue au sulfate double de cuivre et d'ammonium :



Le chlorure de mercure formé avec un demi-équivalent d'ammoniaque un composé analogue à celui que donne le sulfate de cuivre. Ce composé a pour formule :



Il est analogue au sel Alembroth, ou composé de chlorure, de mercure et de sel ammoniac :



Le docteur Kane envisage d'une manière particulière ces composés et les autres combinaisons de l'ammonium. Il con-

sidère le sel ammoniac comme un sel double d'amide, d'hydrogène et de chlorure d'hydrogène,  $\text{HAd} + \text{HCL}$ , et le chlorure de cuprammonium comme une combinaison correspondante d'amide d'hydrogène et de chlorure de cuivre,  $\text{HAd} + \text{CuLL}$ . Nous nous accordons à supposer que ces deux sels ont la même constitution ; mais nous différons sur la nature de cette constitution. Le docteur Kane applique la même théorie aux composés à acides oxigénés, tels que le sulfate d'ammonium, et il les assimile aux sels à base d'oxides, de la classe magnésienne (1), qui contiennent 2 équivalents de base. Adoptant l'hypothèse que 2 équiv. d'un oxide de cette classe (qui comprend l'eau) sont équivalents à 1 équiv. de la classe de la potasse, il envisage le sulfate de cuivre, qui possède ce que j'appellerai 1 équiv. d'eau de constitution, comme un composé d'acide sulfurique et d'une base qui consisterait en 1 équiv. d'oxide de cuivre et en 1 équiv. d'eau.

Sulfate de cuivre. . . . .  $\text{Cu O, HO} + \text{SO}_3$ ,

que le docteur Kane assimile au

Sulfate d'ammonium. . . . .  $\text{Ad H, HO} + \text{SO}_3$ .

Les recherches du docteur Kane donnent du poids à l'hypothèse qui admet que 2 équiv. de la classe magnésienne équivalent à 1 équiv. de la classe de la potasse ; mais, dans mon opinion, cette hypothèse n'est point assez fondée pour servir de base solide à une théorie quelconque. D'un autre côté, elle a permis au docteur Kane de développer beaucoup de relations nouvelles et intéressantes parmi les composés ammoniacaux, et donne peut-être une vue plus distincte de la constitution de ces composés que la théorie de l'ammonium elle-même. En ce moment, toutefois, nos théories de constitution des composés sont trop incertaines pour les regarder autrement que comme des moyens de faciliter

(1) Ces oxides sont ceux des éléments de la classe magnésienne.

la conception de la manière dont se forment ces composés, et des transformations qu'ils subissent; si bien qu'une théorie de constitution est adoptée plutôt pour l'avantage qu'elle présente que pour sa vérité. Cet état de choses nous conduit à conserver la théorie de l'ammonium, qui a introduit beaucoup de simplicité dans nos vues sur cette classe particulière de composés ammoniacaux, à laquelle on l'applique. Mais cette théorie ne doit pas exclure les autres, telles que celle du docteur Kane, par exemple, qui peut rendre faciles certaines recherches, et par la suite se rapprocher plus que tout autre de la vérité (1).

## CHAPITRE III.

### SECTION I.

#### Substances amylacées et saccharines.

##### Amidon.

*Syn.* Fécule,  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ; en combinaison avec l'oxide de plomb,  $C_{12}H_9O_9 + 2PbO$  (Payen). La composition atomique et en centièmes de l'amidon bien desséché dans le vide à 100° cent., est donnée dans le tableau suivant :

12 équiv. de carbone . . .	917,22	44,91
10 équiv. d'hydrogène. . .	125,00	6,11
10 équiv. d'oxigène. . . .	1000,00	48,98
	204,22	100,00

On retire l'amidon de substances végétales très variées, des grains de différentes céréales, de beaucoup de racines,

(1) L'auteur complète l'étude de ces composés dans sa *Chimie inorganique*, là où il traite des métalloïdes et des métaux; et il m'a engagé à ne prendre dans cet ouvrage que ce qu'on vient de voir.

telles que les pommes de terre ; des rejetons de plusieurs plantes monocotylédones, particulièrement du palmier et de plusieurs lichens. Il est contenu dans les cavités des cellules végétales sous la forme de globules brillants, non cristallins. L'amidon est organisé, car chaque globule a une enveloppe particulière qui résiste à l'action de l'eau froide, et présente à l'intérieur, observé au microscope, des couches concentriques d'une inégale épaisseur, comme si les couches produites pendant le jour excédaient en épaisseur celles qui sont formées pendant la nuit (Fritzsche). Les globules d'amidon des différentes plantes diffèrent quant au volume ; le diamètre de ces globules dans les pommes de terre est à peu près de  $1/200$  ; dans le blé, de  $1/500$  ; dans le millet, de  $1/1000$  de pouce, suivant les observations de Raspail (1) ; on sait aussi que les globules d'amidon n'ont pas toujours le même diamètre à toutes les époques de la germination. Pour obtenir l'amidon pur des pommes de terre, on réduit celles-ci en pulpe, et on les lave sur un tamis. Les globules d'amidon se séparent, et passent à travers. On les lave ensuite à l'eau froide. Les pommes de terre cèdent ainsi 15 à 17 pour 100 d'amidon. La farine de froment est essentiellement formée d'amidon et d'un autre principe végétal, le gluten. Ces deux substances se séparent en presque totalité comme il suit : on renferme dans un sac de linge une pâte faite de farine et d'eau froide, et l'on presse entre les doigts le sac dans l'eau tant qu'il en sort un suc laiteux. Le gluten reste dans le sac, et les globules d'amidon en suspension dans l'eau se précipitent ensuite. Quand on opère en grand, on broie grossièrement le froment, et on le mêle à de l'eau froide dans de grandes cuves où, par une certaine addition d'eau acidulée, le liquide fermente pendant sept ou huit jours, durant lesquels l'amidon se précipite et le gluten se dissout pour la plus grande partie dans l'acide acétique formé. On sépare ensuite, à l'aide d'un

(1) *Nouveau système de Chimie organique*, Paris, 1838, tome I, page 429, pl. 6.

crible fin, le son de l'amidon; on lave ce dernier avec de l'eau pure dans une cuve, et on l'abandonne à lui-même. Les dernières parties du gluten se rassemblent sous la forme d'une matière visqueuse, au-dessus de l'amidon; on enlève cette matière, et on lave de nouveau celui-ci jusqu'à ce qu'il soit pur. L'amidon est ensuite mêlé avec de l'eau pure dans la cuve et abandonné à lui-même; le gluten restant se dépose sous la forme d'une matière visqueuse au-dessus de l'amidon. On l'enlève, et on lave celui encore à l'eau pure. L'acide acétique formé pendant la fermentation dissout la plus grande partie du gluten, et l'on sépare le son de l'amidon par un tamis. On a dernièrement substitué à la fermentation l'emploi d'une faible solution d'alcali caustique qui dissout le gluten et laisse l'amidon. M. O. Jones emploie 1,060 de soude caustique délayés dans 2<sup>li</sup>,5. Une lessive contenant 1<sup>li</sup>,120 détermine le passage de l'amidon à l'état gélatineux. Avec la première lessive on peut obtenir 500 gr. d'excellent amidon dans vingt-quatre heures et à froid.

L'*arrow-root* est l'amidon de la racine *marantha arundinacea*. Il n'est accompagné d'aucun principe odoriférant: aussi ne développe-t-il aucune odeur lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau; sous ce rapport, il ressemble à l'amidon de pommes de terre lavé à l'alcool. Le *sagou* se retire de la moelle des vrais palmiers du genre *Sagus*; le *tapioca* ou *cassava*, d'une plante américaine, l'*atropa manioque*, dont le suc laiteux, quoique vénéneux, dépose, quand on le traite par l'eau, un amidon qui ne l'est nullement. L'apparence particulière et la solubilité du sagou et du tapioca dans l'eau froide viennent de ce que l'amidon encore humide de ces pâtes se dessèche en passant à l'état gélatineux quand on expose celles-ci à une température de 60°.

L'amidon de fécule peut être séparé du gluten qui y adhère par la macération dans l'acide acétique étendu, ou par le moyen d'une solution froide et faible d'alcali dans l'eau. L'amidon du commerce est parfaitement blanc et en petites



baguettes formées par la contraction de la masse humide d'amidon lorsque celle-ci vient à être séchée. Ces petites baguettes peuvent être facilement réduites en poudre fine. Lorsqu'on les presse entre les doigts, elles émettent un son particulier; leur densité est de 1,53. La fécule est complètement insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool. Avec l'eau bouillante, elle forme un liquide mucilagineux qui, par le refroidissement, prend la consistance d'une gelée. Le linge imprégné de cette gelée et séché ensuite acquiert une roideur considérable. Les acides minéraux délayés dissolvent l'amidon et forment un liquide transparent et très fluide. Quand on fait bouillir cette solution pendant longtemps, l'amidon se convertit d'abord en un corps qui a les propriétés de la gomme, et ensuite en sucre de raisin. L'acide nitrique, à l'aide de la chaleur, transforme l'amidon en acide oxalique et acide malique, sans produire la plus petite quantité d'acide mucique. L'amidon est soluble aussi dans les alcalis; quand on le broie avec une solution concentrée d'hydrate de potasse, il forme un composé transparent et gélatineux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et dont il est précipité par les acides. L'amidon dissous est précipité par l'eau chargée de chaux, par l'hydrate de baryte et de sous-acétate de plomb contenant de l'ammoniaque, et formé ainsi des composés insolubles avec la chaux, la baryte et l'oxide de plomb. La solution d'amidon est aussi coagulée par le borax, mais ne l'est pas par l'acide borique; l'infusion de noix de galle le précipite, et l'iode le colore en bleu.

*Amidon gélatineux ou amidine.* — Dans cet état, l'amidon semble ne retenir qu'une partie de son organisation, qui est la cause, sans doute, de la différence dans les propriétés des variétés de ce corps, qui contiennent toutes, du reste, le même principe chimique. Lorsque des globules d'amidon sont broyés dans un mortier avec du sable, la pellicule qui les recouvre est brisée, et ils forment une poudre d'un gris blanc qui, mêlée avec une petite quantité d'eau froide, forme

une gelée transparente. On obtient le même résultat en prenant l'amidon directement et le jetant dans de l'eau à 60° cent. Mais l'amidon gélatineux ne fait que retenir l'eau à la manière d'une éponge ; il ne s'y dissout pas ; car, si on le place sur plusieurs doubles de papier absorbant, on lui enlève cette eau, et il prend l'aspect d'une masse cornée qui, réduite en poudre fine et traitée par l'eau bouillante, présente encore les mêmes phénomènes que l'amidon lui-même. Toutefois, une partie de l'amidon gélatineux paraît se dissoudre par une grande quantité d'eau froide. Le liquide mucilagineux qui passe au travers d'un filtre double de papier ne laisse voir, au microscope, aucune matière solide. Cette solubilité serait à peu près de  $\frac{1}{9}$  quand on agite l'amidon broyé avec 100 fois son poids d'eau froide, et de la totalité quand on le fait bouillir avec 40 ou 50 parties d'eau. La partie tégumentaire de l'amidon qui y entre pour 3 ou 4 millièmes reste sur le filtre ; elle peut être dissoute cependant par une ébullition prolongée. Quand la quantité d'amidon dissoute par l'eau chaude est considérable, beaucoup de cet amidon se sépare à l'état gélatineux par le refroidissement de la solution. Le caractère propre à la solution d'amidon dans l'eau a été l'objet de beaucoup de recherches faites par M. Payen, et qui l'ont conduit à observer ce fait, qu'une solution d'amidon congelée laisse déposer cette substance, qui se rassemble et prend l'aspect d'un tissu, lequel ne se redissout plus par la fusion de la glace. M. Payen pense que l'organisation de l'amidon n'est point altérée, ni sa cohésion détruite, tant qu'il est gélatineux et qu'il possède la propriété d'être teint en bleu par l'iode, ou en violet, suivant son degré de division (1).

*Granules d'amidon, par M. Jacquelin.* — Quand l'amidon est chauffé pendant deux heures dans la marmite de Papin à 150° cent., avec 5 ou 6 fois son poids d'eau, il se dissout

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXV, p. 225.

en totalité, et la dissolution est si fluide qu'elle peut être filtrée à la température de l'eau bouillante; lorsqu'on la refroidit, elle dépose une masse considérable de matière pulvérulente, blanche, opaque, et entièrement composée d'espèces de graines observées pour la première fois par M. Jacquelin, et nommées par lui *granules d'amidon*. Ces granules, observés avec un microscope d'un pouvoir de 200 diamètres, se présentent sous la forme des corps circulaires ou sphériques transparents, et uniformément de  $\frac{2}{1000}$  de millimètre de diamètre; séchés, ils ont la blancheur de l'amidon sans en avoir le lustre; ils sont plus denses que l'eau, et se précipitent de ce liquide aussi promptement que la fécule, ou à peu près; ils sont à peine solubles à 0°; ils le sont légèrement à 12°; en proportion considérable, à 70°; et encore davantage à la température de l'ébullition. Cette solubilité croissante est le changement le plus remarquable que subisse l'amidon. L'alcool anhydre précipite complètement une solution de granules d'amidon, et la solution aqueuse d'iode la rend bleue, et non pourpre. Lorsqu'on met une goutte de la solution concentrée de ces granules sous le microscope, on voit cette goutte dans un état d'agitation tant que l'évaporation de l'eau continue; et lorsque la matière vient à être séchée, les granules cessent d'être visibles; ils sont liés les uns aux autres, et forment une couche transparente dans laquelle on ne peut rien distinguer, même avec un pouvoir grossissant de 800 diamètres. Une solution de granules congelée les restitue en repassant à l'état liquide, sous forme de filaments déliés, d'un lustre analogue à celui de la soie. M. Jacquelin trouve que les granules et la fécule desséchée entre 130 et 135° cent. ont la même composition  $C_{12}H_{10}O_{10}$ . Mais l'amidon de ces granules lui a toujours donné une petite quantité d'azote,  $\frac{1}{4}$  pour cent environ, et la fécule lui en a donné une proportion plus grande. La faculté qu'a l'amidon de former ces granules doit être considérée comme une propriété organique, et prouve qu'il conserve sa contractilité

alors même qu'il a été dissous dans l'eau (1). Les grains primitifs de la fécule, qui sont formés de couches concentriques, ont une organisation encore plus complexe.

L'amidon est un corps important de la chimie organique, pour cette raison qu'il occupe une place mixte entre les matières vraiment organisées, et ces corps d'une constitution plus simple qui appartiennent encore au règne organique, mais qui se rapprochent par la cristallisation, leur volatilité ou leurs propriétés chimiques des substances minérales proprement dites.

M. Payen a formé un composé d'amidon et d'oxide de plomb, en dissolvant 2 parties d'amidon pur dans 150 parties d'eau par une ébullition de 20 minutes, et versant la solution filtrée dans un excès d'acétate de plomb, recueillant et lavant le précipité sur un filtre, et le desséchant dans le vide à 180° cent. Il nomme ce précipité amyrate de plomb bibasique,  $C_{12}H_9O_9 + 2 Pb O$ .

L'amidon se combine avec le chlore, le brome et l'iode. La solution du chlore a peu d'effet sur l'amidon; mais quand de l'amidon sec est introduit dans une atmosphère de chlore, celui-ci est absorbé; il se forme un peu d'acide carbonique qui se dégage, et la masse devient liquide, prend une teinte brune, et se charge de beaucoup d'acide hydrochlorique. Le *bromure d'amidon* est une poudre de couleur orange qui se produit, d'après Fritzsche, quand on verse de l'eau saturée de brome dans une solution aqueuse d'amidon acidulée avec de l'acide hydrochlorique. La couleur de ce bromure est détruite par l'application d'une douce température.

Pour obtenir l'*iodure d'amidon* à l'état pur, on recommande le procédé suivant: on prépare une gclée ferme d'amidon de pomme de terre en faisant bouillir cette substance avec de l'eau; après le refroidissement, on ajoute de l'acide

(1) Jacquelin, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 16.

hydrochlorique en quantité suffisante pour déterminer la liquéfaction de la gelée par une légère élévation de température. La solution est filtrée alors, et l'on y ajoute de la teinture alcoolique d'iode jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité bleu; il faut prendre soin de ne point ajouter trop de teinture d'iode, parce que l'alcool précipiterait de l'amidon non combiné.

Le précipité est alors recueilli sur un filtre et lavé avec de petites quantités d'eau. Une fois privé d'acide hydrochlorique, cet iodure se dissout dans l'eau de lavage; il faut donc cesser de laver dès qu'on voit au liquide qui passe une couleur bleue intense. On enlève alors le précipité du filtre, et on le dessèche dans le vide sur une capsule placée au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse gommeuse et brillante d'un brun noir, qui peut être facilement pulvérisée quand elle est parfaitement sèche, et qui devient visqueuse en absorbant l'humidité de l'air; cette masse se dissout aisément dans l'eau, à laquelle elle communique une couleur bleue foncée, et peut être séparée de cette eau dans le vide sans subir d'altération. Lorsqu'on chauffe une solution étendue d'iodure d'amidon, elle se décolore à 70 ou 72° et non au-dessous de 90°; lorsqu'elle est concentrée, la coloration reparaît par le refroidissement si l'on n'a pas fait bouillir; lorsque la couleur ne revient pas, l'iode paraît s'être converti en acide iodique et iodhydrique. Le charbon animal décolore cette solution en précipitant l'iode. L'iodure d'amidon contient 41,79 parties d'iode et 58,21 d'amidon, d'après l'analyse de Lassaigne, ou bien 2 atomes d'iode et 1 d'amidon (Berzélius).

*Dextrine ou amidon mucilagineux.* — Par l'action des acides, des alcalis, de la diastase et de la chaleur, on peut opérer la dissolution complète de l'amidon; il devient alors très soluble dans l'eau froide, et sa solution est mucilagineuse et non gélatineuse. L'amidon ainsi altéré a beaucoup des caractères de la gomme.

La dextrine se prépare en faisant bouillir une solution d'amidon avec quelques gouttes d'acide sulfurique, ou en chauffant à 94° cent. 100 parties d'amidon, 20 p. d'acide sulfurique et 28 d'eau, filtrant et précipitant par l'alcool ; le précipité que l'on obtient est blanc et gélatineux, et devient pulvérulent par des lavages répétés à l'alcool. On peut aussi la préparer au moyen de la diastase ; à cet effet, on mêle une infusion d'orge germée et une solution d'amidon dans la proportion de 6 à 8 d'orge germée pour 100 d'amidon ; le mélange fait, on le maintient à 66° pendant 20 minutes. Après avoir été laiteux et visqueux, il devient bientôt fluide comme de l'eau ; on le porte alors rapidement jusqu'à 100°, afin d'arrêter l'action ultérieure de la diastase ; on filtre et on précipite par l'alcool. On croyait que la solution de dextrine ne réagissait pas sur l'iode ; mais Jacquelin a fait voir que la dextrine peut être ou n'être pas colorée en pourpre par l'iode suivant la manière dont on l'a préparée. Ainsi 1 partie de granules d'amidon avec 5 parties d'eau, chauffées à 160° cent. durant 45 minutes, a donné une dextrine qui se colore en pourpre par l'iode ; tandis que les mêmes matières, chauffées à la même température pendant une heure et 45 minutes, donnent une dextrine que l'iode ne colore plus. Il ne peut donc y avoir le plus petit doute sur l'existence de deux variétés de dextrine, *dextrine colorée par l'iode*, et *dextrine non colorée par l'iode*. On aperçoit aussi l'existence de ces variétés de dextrine dans les changements successifs que subit la fécule sous l'influence d'un acide. Ainsi un mélange d'une partie de fécule, d'une partie d'eau et de 1/200 d'acide oxalique donne, quand il est chauffé à 130° pendant 20 minutes, de la dextrine susceptible d'être colorée en pourpre ; après une heure d'application de la chaleur, la dextrine n'a plus cette propriété ; après deux heures on obtient du sucre d'amidon qui en est aussi privé.

La dextrine n'est pas susceptible de fermenter par la levure de bière, mais elle est de suite convertie, par la dia-

stase et les acides délayés, en sucre de raisin, qui, lui, est fermentescible. La dextrine a été ainsi nommée par Biot à cause de son effet sur le rayon polarisé, qui, en passant au travers de sa dissolution, est considérablement dévié vers la droite de son plan de polarisation (1). La composition de la dextrine, suivant M. Payen, est  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , et celle des deux dextrinates de plomb desséchés à  $180^{\circ}$ , est représentée par les formules  $C_{12}H_9O_9 + PbO$ , et  $C_{12}H_9O_9 + 2bO$ , de sorte que la dextrine a une composition identique à celle de l'amidine libre ou combinée. Les deux dextrinates de plomb retiennent un équivalent d'eau quand ils sont desséchés à de faibles températures. Un dextrinate de baryte, préparé par Payen au moyen de la baryte anhydre en solution dans l'esprit de bois, a donné pour sa composition, après avoir été séché entre  $180^{\circ}$  et  $190^{\circ}$ ,  $C_{12}H_9O_9 + BaO, HO$ .

Quand on chauffe l'amidon dans un four, il devient brun et soluble dans l'eau froide. Dans cet état, il est connu sous le nom de *gomme anglaise*, et correspond, quant à ses propriétés, à la dextrine.

*Diastase.* — La diastase est cette matière remarquable

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tomes LXIX, p. 22, et LXXIV, p. 401. Lorsque la lumière, polarisée par réflexion de la surface d'une plaque de verre noir poli, ou de la surface d'une pile de plaques transparentes superposées arrive à l'œil, on remarque que, par l'interposition d'une solution de dextrine, la lumière ne disparaît point dans ces positions de la tourmaline, où elle aurait été complètement absorbée sans cette interposition, et qu'il se produit des couleurs prismatiques qui suivent un certain ordre, si le plan de polarisation est tourné de gauche à droite. C'est d'après l'ordre de ces couleurs qu'un liquide est dit polariser la lumière à droite ou à gauche. La solution d'amidon polarise à droite, et celle de la dextrine beaucoup plus dans la même direction. La solution de sucre de canne produit une succession de couleurs dans un ordre inverse, et est dite par conséquent polariser à gauche. On peut observer ainsi les progrès du changement chimique qui s'opère dans une solution d'amidon, dans les sucs des plantes, et dans d'autres fluides organiques.

découverte par Payen et Persoz dans les semences d'orge, d'avoine et de blé, seulement après la germination, et dans la pomme de terre à la base des pousses, là où elles s'insèrent dans le tubercule.

La production de la diastase est le principal objet que l'on se propose lorsqu'on fait germer le grain; elle a une influence importante sur les changements que subit l'amidon de grain dans la préparation de la bière. Pour préparer la diastase, on triture dans un mortier de l'orge fraîchement germée, que l'on humecte avec environ la moitié de son poids d'eau froide, et l'on soumet le mélange à une forte pression. On obtient ainsi un liquide visqueux, qu'il faut filtrer et chauffer à 70°, afin de déterminer la précipitation de la plus grande partie d'une matière albumineuse, azotée. La liqueur, après avoir été filtrée, est mêlée avec une suffisante quantité d'alcool, afin de précipiter la diastase et de retenir en dissolution la matière colorante, le sucre et les matières azotées étrangères. La diastase précipitée est lavée à l'alcool, redissoute dans l'eau, et précipitée par l'alcool jusqu'à deux ou trois fois, afin de la purifier (*Annales de Chimie*, etc., liii, 73). Lorsqu'elle est desséchée, elle est blanche, solide, amorphe, soluble dans l'eau et insipide. La solution n'est point précipitée par le sous-acétate de plomb. La diastase contient de l'azote, et présente quelque analogie avec le gluten; on ne l'a point obtenue dans un assez grand état de pureté pour l'analyser. L'orge germée ne contient pas plus de 1/500 de son poids de diastase. La diastase est sans action sur les principes végétaux, tels que le sucre, la gomme, l'albumine et le gluten, mais elle en a une remarquable sur l'amidon; en dissolution dans l'eau, elle a la propriété de le convertir d'abord en dextrine, et ensuite en un sucre que l'on nomme pour cela sucre d'amidon. L'action de la diastase est telle qu'on peut convertir en sucre 2,000 parties d'amidon avec une seule partie de diastase. Cette matière agit sur l'amidon gélatineux même à 0°, mais plus puissamment.



ment entre 60 et 66°. Elle a la propriété remarquable de séparer l'enveloppe des globules d'amidon (1).

Dans le procédé ordinaire de la fabrication de la bière, on fait une infusion d'orge germée à 76 ou 77°, afin que la diastase agisse avec le plus de force possible, et convertisse l'amidon de grain en moût. Ensuite on élève la température en ajoutant de l'eau à 85 ou à 91°, et la saccharification est généralement complète au bout d'une heure et demie au plus. Alors on fait bouillir dans des cuves en cuivre le moût avec du houblon (Back, sur l'*Art du brasseur*), et lorsque ce moût houblonné est refroidi à une température convenable, on fait fermenter le sucre qu'il contient avec un autre principe, la levûre de bière, qui le convertit en alcool et en acide carbonique. Lorsque ce moût de bière est destiné à être fermenté et distillé pour la fabrication de l'alcool, il suffit d'une partie d'orge germée pour opérer la saccharification de 10 ou 12 parties d'orge non germée.

*Gluten.* — Quand on malaxe sous l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus laiteuse, une pâte faite avec de la farine de froment et de l'eau, il reste dans la main une substance d'un blanc grisâtre, molle, collante, insipide, insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis et l'acide acétique : c'est le gluten. Cette substance contient de l'azote, et quand on l'abandonne à l'air humide, elle se putréfie; séchée, elle se durcit et devient brillante comme la glu. Le gluten entre pour 19 ou 24 pour 100 dans la bonne farine de froment. Suivant Davy, la farine du midi de l'Europe est plus riche en gluten que celle des climats froids; elle est, à cause de cela, plus convenable pour la fabrication du macaroni, du vermicelle et des pâtes semblables. Le gluten est une des matières les plus nutritives; toutefois, quand il est séparé de l'amidon, on ne le digère que difficilement. C'est à la pré-

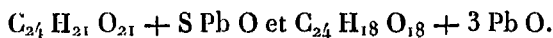
(1) Le nom de diastase vient du mot grec διατημι, je sépare, à cause de la propriété qu'elle aurait de séparer deux principes constituants supposés exister dans l'amidon.

sence du gluten que la farine doit la propriété qu'elle a de former une pâte ferme avec l'eau et un pain spongieux et léger. Voici comment : on mêle avec la pâte la levûre ou le vain, et l'on place cette pâte dans un endroit chaud. Sous l'influence de la chaleur, la levûre détermine la fermentation vineuse de la matière saccharine qui provient de l'amidon, et il se forme de l'alcool et de l'acide carbonique qui étendent les vésicules du gluten, de sorte qu'il se forme une foule de petites cavités qui donnent de la légèreté au pain.

Le gluten n'est point un principe pur. Mis en macération à chaud avec de l'alcool jusqu'à ce que toute la matière soluble soit enlevée, il laisse une matière grise à laquelle on a donné le nom d'*albumine végétale*. Cette substance est soluble dans l'eau; mais quand on en chauffe la dissolution, elle se coagule et devient insoluble; elle est aussi coagulée par les acides forts. Le gluten obtenu par l'évaporation de la solution alcoolique est soluble dans les alcalis et l'acide acétique. Il n'est point précipité de sa dissolution dans l'acide acétique par l'acétate de plomb ou le persulfate de fer; il l'est abondamment par le chlorure de mercure et l'infusion de noix de galle.

*Inuline.* — Cette variété d'amidon a été découverte par V. Rose dans la racine de *inula helenium*, à laquelle elle doit son nom. On la trouve aussi dans d'autres racines et dans quelques lichens; on la retire facilement des racines du dahlia en faisant bouillir cette racine avec de l'eau et filtrant la liqueur sur un linge. On clarifie ensuite cette dissolution avec du blanc d'œuf si elle est trouble, puis on l'évapore jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à sa surface. L'inuline se dépose par le refroidissement sous la forme d'une matière pulvérulente; on la recueille sur un filtre et on la lave avec de l'eau froide. L'inuline est une très belle poudre blanche, insipide, de la densité de 1,336, très soluble dans l'eau bouillante, demandant 150 parties d'eau froide pour se dissoudre et ne donnant point à ce liquide la

consistance d'une gelée. Elle forme avec l'iode un composé jaune insoluble dans l'eau froide; elle est insoluble dans l'alcool et soluble dans les acides, qui la changent en sucre à l'ébullition plus promptement que l'amidon ordinaire. Elle est convertie en acide malique par les acides nitrique et oxalique, sans qu'il y ait d'acide mucique produit. Sa composition, d'après M. E.-A. Parnell, est  $C_{24}H_{21}O_{21}$ . Les deux composés qu'elle forme avec l'oxide de plomb sont ainsi formulés :



*Amidon des lichens.* — Plusieurs espèces de lichens, particulièrement le *cetraria islandica* (mousse d'Islande), contiennent une variété d'amidon, semblable à l'amidon ordinaire. Cette variété d'amidon donne une gelée blanche et opaque faiblement colorée par l'iode; la teinte produite est entre le brun et le vert. Cet amidon contient, suivant l'analyse de M. Guérin-Varry,  $C_{10}H_{12}O_{10}$ ; mais ce résultat a besoin d'être confirmé.

#### Sucres.

On désigne en général sous le nom de sucre les matières qui ont une saveur douce. Ceux qui subissent une décomposition particulière, et qui sont convertis en acide carbonique et alcool par la levûre de bière, sont des sucres fermentescibles; ils forment la classe la plus importante. Ce sont; le sucre de canne, les sucres de raisin et d'amidon, qui semblent être identiques, le sucre de lait, le sucre de champignon et le sucre insipide de Thénard. Les deux premières variétés sont les plus abondantes, et sont celles qui ont été le mieux étudiées.

#### Sucre de canne ou sucre ordinaire.

Sa formule à l'état cristallin est  $C_{12}H_{11}O_{11}$ , en combinaison avec l'oxide de plomb,  $C_{12}H_9O_9 + 2 Pb O$  (Péligot). Il existe

dans beaucoup de plantes, mais plus particulièrement dans le suc de la canne à sucre, de la betterave et de l'érable, dont on le retire en grande quantité. Pour l'extraire, on évapore ces sucs, auxquels on ajoute une petite quantité de chaux afin de neutraliser l'acide libre; on clarifie ensuite avec de l'albumine; quand la concentration est suffisamment avancée, on laisse refroidir, et l'on obtient un sucre en cristaux grenus brunâtres qui se déposent d'un sirop très coloré. Celui-ci contient une certaine quantité de sucre cristallisable qui peut en être séparé par l'évaporation, et alors il reste la mélasse, qui diffère pour la saveur du sucre cristallisable, et qui est certainement une espèce particulière de sucre, du reste très impure.

Pour raffiner le sucre, on le dissout dans l'eau, et l'on filtre la dissolution encore chaude à travers un lit de noir fin ayant 2 pieds d'épaisseur à peu près. La liqueur est par là décolorée; on l'évapore dans le vide à peu près à 66° dans une chaudière close et chauffée à la vapeur. Quand le sirop est convenablement concentré, on le jette dans un rafraîchissoir, et on l'agite avec une rame, afin de troubler la cristallisation.

On le met alors dans des moules, qui sont des cônes renversés ayant une ouverture à leur sommet, et l'on place ces moules dans un endroit chaud. Afin de décolorer le sucre, on verse sur la base du cône un sirop de sucre blanc qui entraîne la matière colorante, ou bien on se sert d'argile humide qui agit de la même manière. Le pain de sucre ainsi préparé se présente sous la forme d'une masse compacte cristalline. Une solution fortement concentrée et évaporée lentement donne des cristaux incolores de sucre candi, dont la forme est un prisme oblique à base quadrangulaire, ou un prisme à six pans à sommet dièdre. La densité du sucre est 1,5629 (Thomson).

Le sucre est phosphorescent quand on le brise dans l'obscurité; il est inaltérable à l'air sec; il fond à 180° cent., et

donne un liquide épais qui devient transparent, et prend par le refroidissement l'aspect d'une masse vitreuse que l'on nomme sucre d'orge. Cette masse à la longue, et rapidement lorsqu'elle est humide, devient opaque et présente des facettes cristallines de sucre ordinaire. Le sucre est soluble dans un tiers de son poids d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante. La faculté qu'il a de cristalliser se perd quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse quelque temps, et aussi quand on ajoute à cette solution 1/20 d'acide oxalique, citrique ou malique; le sirop bouillant, de visqueux qu'il était devient instantanément fluide. Le sucre se dissout dans 80 parties d'alcool absolu à chaud, très légèrement à froid dans 4 parties d'alcool de la densité de 0,830, et est complètement insoluble dans l'éther. Le sucre accompagné d'autres aliments est nutritif; seul il serait incapable d'entretenir la vie. Il est semblable en ce point à toutes les matières non azotées. D'après les observations de Frémy, l'estomac de veau (présure de veau) jouit de la propriété de changer entièrement une solution de sucre en acide lactique.

La solution de sucre de canne entre en fermentation par la levûre de bière, mais pas aussi vite que le sucre de raisin; cela vient de ce que la première action de la levûre a pour but de convertir le sucre de canne en sucre de raisin, qui semble être la seule espèce de sucre directement fermentescible (H. Rose). Cette transformation du sucre de canne peut s'effectuer à l'aide de l'acide sulfurique dilué et de l'acide tartrique. L'action première de la potasse caustique en excès est semblable à la température de l'ébullition du liquide; lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique non dilué à un sirop concentré, il y a production de chaleur, la masse se boursoufle, du charbon est mis en liberté, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide formique. Le sucre est aussi décomposé par l'acide hydrochlorique à l'aide de la chaleur, et du charbon est encore mis en liberté. L'acide

nitrique convertit le sucre en acide saccharique, en acide oxalique et en acide carbonique. 100 parties de sucre fournissent, d'après Thénard, 67 p. d'acide oxalique. Le sucre sec n'absorbe pas le chlore sec, mais le sirop absorbe lentement ce gaz en donnant lieu à une production d'acide carbonique et d'une matière brune qui retient de l'acide hydrochlorique. Le sucre dissout le carbonate de cuivre et le vert-de-gris en formant des solutions vertes qui ne sont point précipitées par les alcalis; les sels de cuivre et de protoxide de fer cessent d'être précipités par les alcalis quand on ajoute du sucre à leur solution dans l'eau. Le sucre dissout la chaux, la baryte et l'oxide de plomb en grande quantité, et forme des composés définis avec ces bases, quoique n'étant point un acide; on le considère généralement comme contenant 2 atomes d'eau de cristallisation qu'on ne peut lui enlever par la chaleur sans le détruire. Dans les composés que forme le sucre, un de ces atomes d'eau se trouve remplacé par un atome d'oxide métallique.

*Composé de sucre et de chaux*,  $C_{12}H_{10}O_9 + CaO, HO$  (Péligot). — Quand on fait digérer à une chaleur modérée de l'hydrate de chaux dans une solution de sucre, 100 parties de ce sucre s'unissent à 56 p. de chaux. Le composé ainsi formé devient moins soluble quand on élève la température à l'ébullition; la solution se prend en une masse gélatineuse de laquelle ce composé se sépare à l'état d'un précipité qui peut être obtenu pur par des lavages à l'eau bouillante, dans laquelle il est peu soluble, ou bien par l'alcool, qui ne retient point d'excès de sucre. La solution de ce composé absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, et il se forme des cristaux rhomboédriques aigus de carbonate de chaux hydraté.

*Combinaison de baryte et de sucre*. La formule de ce composé, déduite de l'analyse de Péligot, et corrigée par Liébig, est :  $C_{12}H_{10}O_9 + BaO, HO$ . Elle est analogue à la précédente. On prépare le composé de sucre et d'oxide de plomb  $C_{12}H_{10}O_9$

+ Pb O, en faisant bouillir la dissolution de sucre avec de l'oxide de plomb; il tombe sous la forme d'un précipité blanc que l'on obtient parfaitement pur par des lavages à l'eau bouillante, qui ne le dissout point. Il reste dans l'eau mère de ce précipité une combinaison soluble de sucre et d'oxide de plomb.

On forme un composé cristallin de *sucre et de chlorure de sodium*, en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution d'une partie de sel commun, et de 4 parties de sucre. Il faut avoir soin de décanter de temps en temps, afin de séparer les cristaux de sucre candi qui se déposent. Les cristaux du composé ont une saveur à la fois douce et saline, et se liquéfient à l'air humide; leur formule est  ${}_2C_{12}H_9O_9 + N \text{ à } Cl + N \text{ à } Cl, 3H_2O$  (1). Il est probable, d'après la composition de ce sel, que l'équivalent du sucre doit être multiplié par 2, ou même peut-être par un nombre plus fort.

*Caramel*,  $C_{12}H_9O_9$ .—A une température peu supérieure à celle de son point de fusion, à  $180^\circ$  c. le sucre devient brun et à  $210^\circ$  ou  $220^\circ$  cent. ; il se boursoufle, devient noir, perd deux atomes d'eau, et prend l'aspect d'une masse poreuse, connue sous le nom de caramel. On obtient le caramel exempt de sucre et des matières amères qui l'accompagnent, en le dissolvant dans l'alcool qui retient les matières en dissolution. Le caramel est une poudre d'un brun noir; il est neutre, insipide, soluble dans l'eau à laquelle il communique une belle couleur sépia; il n'est point fermentescible, et a la même composition que le sucre combiné avec l'oxide de plomb :  $C_{12}H_9O_9$  (Péligot); il précipite les sels de baryte et les sels basiques de plomb. Le sucre de raisin fournit le même produit par la chaleur. A une température supérieure à celle où le caramel se forme, ce corps

(1) Péligot, Recherches sur la nature des propriétés chimiques des sucres, *Ann. de Ch.*, t. LXVII, p. 113, et sur la composition du saccharate de plomb, *ibid.*, t. LXXIII, p. 103.

perd encore de l'eau, et donne une matière insoluble; chauffé plus fortement encore, il donne lieu à un dégagement de gaz combustible, et laisse en résidu un charbon difficile à incinérer.

*Métacétone*,  $C_6 H_5 O$  (Frémy). — La métacétone est un liquide combustible que l'on obtient en mélange avec l'acétone, lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'une partie de sucre et de 8 de chaux vive. La métacétone est insoluble dans l'eau, et l'on met à profit cette propriété pour la séparer de l'acétone. La métacétone est un liquide incolore, d'une odeur agréable, miscible à l'alcool et l'éther, et bouillant à  $84^\circ$  cent. environ; on peut l'envisager comme de l'acétone, moins un atome d'eau. La formule de l'acétone est  $C_6 H_5 O_2$ ; donc celle de la métacétone sera  $C_6 H_6 H_2 - H_0$  ou  $C_6 H_5 O$ . Un atome de sucre anhydre contient les éléments de :

1 atome d'acétone. . . . .	$C_3 H_3 O$
1 atome de métacétone . . . .	$C_6 H_5 O$
3 atomes d'acide carbonique.	$C_2 O_6$
1 atome d'eau. . . . .	$H O$
	$C_{12} H_9 O_9$

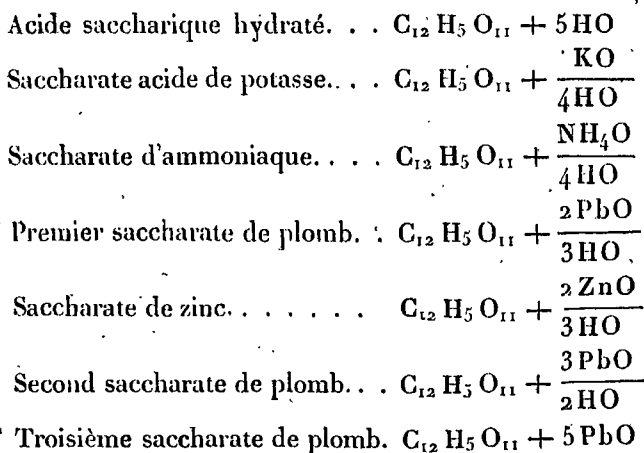
*Acide saccharique*,  $C_{12} H_5 + O_4 + 3H O = C_{12} H_{10} O_{16}$  (Thau-low). — Guérin-Varry a proposé de le nommer acide oxalhydrique. On produit cet acide en faisant réagir l'acide nitrique dilué sur le sucre de canne ou sur le sucre de raisin; les proportions que l'on emploie sont une partie de sucre ou de gomme et 2 parties d'acide nitrique étendu de 10 parties d'eau. On chauffe ce mélange tant qu'il se manifeste une action chimique, et quand cette action cesse, on ajoute du carbonate de chaux ou de l'acétate de plomb neutre. Le saccharate de plomb neutre qui se précipite est ensuite décomposé par de l'hydrogène sulfuré, et l'acide mis en liberté saturé par du carbonate de potasse. On décolore



la liqueur par le charbon animal; on fait repasser l'acide saccharique sur le plomb, et on le met de nouveau en liberté par l'hydrogène sulfuré. L'acide saccharique, quand il est suffisamment concentré, est sirupeux, incolore; et d'une saveur fortement acide. Cette solution sirupeuse laisse déposer, à la longue, des cristaux incolores, solubles dans l'alcool en toute proportion. Cet acide ne précipite point les sels de baryte et de chaux; mais il produit dans la solution aqueuse de ces deux alcalis des précipités floconneux solubles dans un excès d'acide saccharique.

Cet acide est remarquable par la variété de composés qu'il forme avec ces bases; on suppose qu'il est pentabasique, et qu'il forme 5 séries de sels, suivant que 1, 2, 3, 4, ou même les 5 atomes d'eau sont remplacés par 1, 2, 3, 4, ou 5 atomes d'oxide métallique: cependant il est possible qu'il soit seulement tribasique, et forme des sous-sels avec l'oxide de plomb.

Voici quels sont les sels dont on connaît la composition :



Il est remarquable que l'acide saccharique contienné les éléments de 2 atomes d'acide mucique;  $C_{12} H_{10} O_{16} = 2 (C_6$   
6

$H_5 O_8$ ) acide que l'on produit de la même manière avec le sucre de lait (1).

**Sucre de raisin.**

Syn. *Sucre d'amidon, sucre de diabète, sucrés des fruits, glucose* (Dumas).

La formule du sucre de raisin cristallisé est  $C_{12} H_{14} O_{14}$ ; à  $100^\circ$ , il fond et perd 2 atomes d'eau. C'est le principe doux des raisins, des figues et de beaucoup d'autres fruits; il existe aussi dans le miel et dans l'urine de diabétique. C'est le produit de la décomposition et de la transformation par les acides faibles de beaucoup de substances telles que le sucre de canne, l'amidon, du ligneux et le sucre de lait. Le sucre de raisin n'est pas aussi soluble dans l'eau froide que le sucre de canne. Il est 2 fois  $1/2$  moins sucré que ce dernier.

On le retire des raisins en neutralisant le jus de ces fruits avec de la chaux, clarifiant avec le blanc d'œuf, évaporant et laissant reposer la liqueur évaporée afin d'obtenir des cristaux. Pour le retirer de l'urine de diabète, on évapore celle-ci à siccité au bain-marie; on lave la masse noire cristalline sur un filtre avec de l'alcool; l'on soumet ensuite le résidu blanc à des cristallisations répétées. Mais le procédé qui donne ce sucre en grande quantité, celui dont on fait usage dans l'industrie, consiste à préparer ce corps avec l'amidon comme il suit.

On fait bouillir de l'amidon avec  $1/100$  ou  $1/10$  de son poids d'acide sulfurique et 4 parties d'eau pendant trente-six ou quarante heures, en ayant soin de remplacer l'eau évaporée. La masse cesse d'être gélatineuse, et passe premièrement à l'état de dextrine, et ensuite à l'état de sucre. Sous une certaine pression, et à une plus haute température, le changement s'effectue plus rapidement et au moyen d'une moins grande quantité d'acide. Une petite quantité d'acide oxalique,  $1/200$ , peut être substituée avec avantage dans

(1) Thaulow, sur l'acide saccharique, *Ann. de Ch.*, etc., t. xix, 52.

cette opération à l'acide sulfurique. L'acide libre est ensuite neutralisé par de la chaux; on filtre pour débarrasser le liquide du sel calcaire qu'il tient en suspension, et on évapore à consistance sirupeuse; alors, et par le refroidissement, on obtient un sucre cristallin.

L'amidon se convertit aussi en sucre par l'influence de la diastase. On fait une infusion de 8 parties d'orge germée à 70° c. dans 400 parties d'eau; on y ajoute 100 parties d'amidon, et, en maintenant ce mélange à la même température, on arrive à transformer l'amidon en sucre. Le calcul indique que 100 parties de fécule doivent donner; en se combinant avec 4 atomes d'eau, 122,03 parties de sucre de raisin cristallisé; de Saussure n'obtenait que 110 parties, et Brunner 104 à 106 parties. Dans la transformation de l'amidon en sucre, il se forme toujours une certaine quantité variable de mannite, suivant les observations de Frémy.

Pour préparer le sucre de raisin, du ligneux ou fibre du bois, on mêle graduellement 12 parties de copeaux de bois ou des rognures de papier avec 5 parties d'huile de vitriol dilué dans une partie d'eau, en prenant soin d'éviter toute élévation de température; après vingt-quatre heures de digestion, on ajoute à la masse une grande quantité d'eau, on fait bouillir dix heures, et l'on sépare l'acide comme il a été indiqué lors de la préparation du sucre d'amidon.

Le sucre de raisin ne cristallise pas si nettement que le sucre de canne. Cependant on peut l'obtenir par l'évaporation de sa solution alcoolique en tables quadrangulaires ou en cubes très transparents. Il est soluble dans 1 1/2 partie d'eau froide, l'eau bouillante le dissout en toutes proportions; il se dissout moins rapidement que le sucre de canne et donne un sirop plus fluide. Il est très peu soluble dans l'alcool à une basse température, mais à 25° cent. il se dissout dans 8 parties d'alcool à 85 p. c. et dans 20 parties d'alcool absolu. Il fond en perdant de l'eau à 100° cent. et

est converti en caramel quand il n'a pas été chauffé au-dessus de 140° cent.

L'action chimique des acides et des alcalis sur les sucres de raisin et de canne est essentiellement différente. Le sucre de raisin se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant légèrement en jaune ou en brun, et forme l'acide sulfo-saccharique, tandis que le sucre de canne, dans les mêmes circonstances, se carbonise. D'un autre côté, les alcalis qui n'altèrent pas la couleur du sucre de canne, même au point d'ébullition, pourvu qu'ils soient dilués, convertissent le sucre de raisin par la chaleur en une substance brune tirant sur le noir. Les combinaisons de sucre de raisin avec la baryte, la chaux et l'oxide de plomb se forment avec difficulté, tandis que le composé cristallin que ce sucre donne avec le chlorure de sodium, se prépare facilement.

*Combinaisons du sucre de raisin.* — Suivant les analyses récentes faites par Erdmann et Lehman, le composé de sucre de raisin et de chlorure de sodium contient 2 atomes d'eau qu'il perd à 100° cent. ; la formule de ce composé à l'état cristallin est  $2(C_{12}H_{12}O_{12}) + NaCl, 2HO$ . Il perd 3 atomes d'eau à 160° cent., suivant Péligot, et le sucre qu'il contient se trouve modifié. Le composé que forme le *sucre de raisin* avec l'*oxide de plomb* se précipite quand on mêle deux dissolutions, l'une de sucre, et l'autre d'acétate de plomb contenant de l'ammoniaque. La composition, d'après Péligot, modifiée par Liébig, est représentée par cette formule :  $C_{12}H_{11}O_{11} + 3PbO$ . Dans sa formation, 3 atomes d'eau sont remplacés par 3 atomes d'oxide de plomb. Les solutions de chaux et de baryte, mises en contact avec le sucre de raisin, deviennent brunes quand on les chauffe.

*Acide sulfo-saccharique.* — L'acide sulfo-saccharique a été obtenu pour la première fois par Péligot, en faisant fondre le sucre cristallisé au bain-marie, et en y ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique concentré. Il dissout ensuite ce com-

posé dans l'eau, et le sature avec du carbonate de baryte, qui précipite l'acide sulfurique, tandis que le sulfo-saccharate de baryte reste en dissolution. L'acide sulfo-saccharique, dissous dans l'eau, a une saveur douce faiblement acide ; il forme des sels solubles avec presque toutes les bases. La dissolution est aisément décomposée par l'évaporation, et se résout en sucre et en acide sulfurique, de sorte que cette dissolution, au bout d'un certain temps, précipite la dissolution de baryte. La composition de l'acide sulfo-saccharique n'a pas encore été déterminée rigoureusement.

*Sacchulmine.* — La sacchulmine est cette substance que l'on obtient en lames cristallines brunes, brillantes, lorsqu'on fait bouillir longtemps le sucre de canne avec les acides sulfurique, hydrochlorique, ou nitrique dilués ; elle est insoluble dans l'ammoniaque.

L'*acide sacchulmique*, dont la formule est  $C_{30}H_{15}O_{15}$ , suivant Malaguti, se forme concurremment avec la sacchulmine, dont on peut le séparer pour la plus grande partie par l'ammoniaque, dans laquelle la sacchulmine est insoluble.

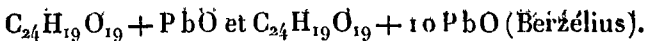
*Acide glucique.* — L'acide glucique se forme quand on sature une solution de chaux ou de baryte par du sucre de raisin, et qu'on abandonne la liqueur à elle-même pendant quelques semaines (Péligot). La formule probable de l'acide glucique anhydre est  $C_{24}H_{25}O_{15}$  : c'est du sucre de raisin, moins les éléments de l'eau. L'*acide mélassique* se produit par l'action simultanée des alcalis et de la chaleur sur le sucre de raisin. Les alcalis, à l'aide de la chaleur et au contact de l'air, convertissent le sucre en acide formique et en acide sacchulmique.

#### Sucre de lait ou lactine.

Sa formule à l'état cristallin est  $C_{24}H_{24}O_{24}$  ou  $C_{24}H_{19}O_{19} + 5HO$  ; à  $120^{\circ}$  cent., il perd 2 atomes d'eau, et à  $150^{\circ}$ , il en perd 5 (Berzélius).

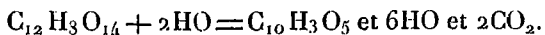
On obtient le sucre de lait par évaporation du petit-lait à

crystallisation; on purifie le premier produit avec du charbon animal, et on le fait cristalliser de nouveau. Le sucre de lait donne des prismes blancs demi-transparents; à forme quadrangulaire, terminés par des pyramides à quatre pans. Il a une densité de 1,543, est soluble dans 5 à 6 parties d'eau froide et dans 2 1/2 parties d'eau bouillante sous forme de sirop. La saveur douce des cristaux est très faible quand on les applique directement sur la langue; mais celle de leur dissolution est beaucoup plus franchée. Le sucre de lait est inaltérable à l'air, ne perd rien à la température de 100° cent., est insoluble dans l'alcool et l'éther; sa solution dissout l'hydrate de chaux; il est converti par les acides minéraux en sucre de raisin, en se combinant à 2 atomes d'eau. Quand on expose le lait à une température de 35 à 40° cent., il subit la fermentation vineuse, et l'on y trouve ensuite de l'alcool. Il est probable que le sucre s'est converti d'abord en sucre de raisin, sous l'influence d'un acide libre qui se forme et caille le lait. Le sucre de lait forme deux composés avec l'oxide de plomb dont voici les formules :



*Acide mucique*,  $C_{12}H_8O_{14} + 2HO$  (Berzélius, Malaguti). L'acide mucique se produit en faisant régir à chaud 4 p. d'acide nitrique d'une densité de 1,42, dilué avec une partie d'eau sur une partie de sucre de lait. Il se produit en même temps une certaine quantité d'acide oxalique. L'acide mucique se dépose par le refroidissement de la liqueur sous la forme d'une poudre blanche cristalline dont la saveur est faiblement acide. Cet acide est soluble dans 6 parties d'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool. C'est un acide bibasique dont les sels à bases alcalines sont solubles dans l'eau; ceux dont la base est une terre alcaline ou l'oxide d'un métal proprement dit, sont insolubles. *L'éther mucique*,  $\frac{1}{2}C_4H_5O + C_{12}H_8O_{14}$ , est solide, et cristallise en prismes quadrangu-

laires incolores. L'*acide mucique modifié* se produit par l'ébullition d'une solution concentrée d'acide mucique. Les propriétés acides de ce corps sont plus tranchées que celles de l'acide mucique; il se distingue en outre de ce dernier par les propriétés physiques de ses sels. L'acide modifié est d'ailleurs isomérique avec l'acide mucique, ou contient un équiv. d'eau de plus (Malaguti). L'*acide pyromucique*,  $C_{10}H_3O_5 + HO$ , s'obtient par la distillation sèche de l'acide mucique; il se forme 2 équiv. d'acide carbonique, et 6 équiv. d'eau se séparent.



L'acide pyromucique cristallise en aiguilles allongées, blanches et brillantes, qui entrent en fusion à 130° cent., et qui se volatilisent à une plus haute température sans laisser de résidu. Il est soluble dans 26 parties d'eau froide et dans 4 parties d'eau bouillante. Cet acide se dissout avec facilité dans l'alcool, et n'est point altéré par l'acide nitrique; il forme une série de sels monobasiques, y compris l'*éther pyromucique*,  $C_4H_5O + C_{10}H_3O_5$ , qui est solide. L'éther pyromucique absorbe 4 équiv. de chlore, et devient liquide sans qu'il y ait d'acide hydrochlorique mis en liberté; le composé qui prend naissance a été nommé, par Malaguti, *éther chloropyromucique*.  $C_{14}H_8Cl_4O_5$ . Il est possible, toutefois, que ce ne soit pas là la vraie constitution de cet éther.

#### Sucre de champignons.

Ce sucre, dont la formule est  $C_{12}H_{13}O_{13}$ , suivant l'analyse de MM. Liébig et Pelouze, a été obtenu par Wiggers en traitant l'ergot de seigle par l'eau. Il est cristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Le sucre de champignons est susceptible d'entrer en fermentation par la levûre, et il répand l'odeur du caramel quand on le carbonise à une température élevée. Ce sucre

ne réduit pas la solution bouillante d'acétate de cuivre; c'est la seule propriété qui le distingue des autres variétés de sucre.

#### Sucre insipide.

Thénard a retiré, pour la première fois, de l'urine de diabète insipide, une espèce de sucre insipide, ou plutôt faiblement sucré, que Bouchardat a obtenu aussi plus tard de la même urine. Ce sucre est fermentescible par la levûre, et est converti par l'acide sulfurique dilué en sucre de raisin (1).

#### Sucre de réglisse.

Le suc épais de la racine du *Glycyrrhiza glabra* contient une espèce de sucre non fermentescible, que l'on obtient en clarifiant le suc avec de l'albumine, précipitant le sucre avec l'acide sulfurique, et décomposant ce sulfate de sucre de réglisse par du carbonate de potasse. Après l'évaporation, le sucre reste sous la forme d'une masse translucide jaune, fendillée dans toutes les directions, et que l'on peut facilement détacher des vaisseaux dans lesquels on a évaporé. Le sucre de réglisse possède la propriété de former des composés solubles avec les acides minéraux et végétaux; il se combine aussi avec les bases.

#### Sucre de manne ou mannite.

La mannite a pour formule  $C_6H_7O_6$ , d'après l'analyse d'Opperman et de Liébig. La manne est en masses oblongues arrondies, d'un jaune tirant sur le blanc. Elle découle de plusieurs arbres, principalement du *Fraxinus ornus*, espèce de frêne, et de l'*Eucalyptus manniferra*, qui croît dans le nouveau pays de Galles méridional. Elle existe aussi dans le suc que l'on retire de beaucoup de cerisiers et de pom-

(1) Thénard, *Traité de Chimie*, IV, 351.



miers, dans plusieurs variétés de champignons et dans quelques plantes, telles que le céleri. Elle est composée pour la plus grande partie d'un sucre que l'on peut séparer par un traitement à l'alcool bouillant, et purifier par des cristallisations répétées. La mannite cristallise en prismes à quatre pans effilés incolores, qui ont le brillant de la soie; elle a une saveur extrêmement sucrée, et est très soluble dans l'eau; sa solution n'est point fermentescible, et ne dissout point l'oxide de plomb. La mannite est anhydre, et peut être fondue par la chaleur sans rien perdre de son poids. L'acide nitrique la convertit en acide oxalique et en acide saccharique, sans qu'il se produise d'acide mucique.

La mannite est aussi l'un des produits de la fermentation visqueuse du sucre de canne et du sucre de raisin : nous en parlerons plus tard.

#### Gomme.

La formule de la gomme est  $C_{12}H_{11}O_{11}$ ; elle perd 1 équiv. d'eau à 130° cent., et s'altère essentiellement par cette perte. La gomme est un principe que l'on trouve constamment dans le suc des plantes; elle est sécrétée par le tronc de certains arbres, et se rassemble en gouttes qui se distinguent de la résine en ce qu'elles sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Toutes les variétés de gommes peuvent être rapportées à deux espèces bien distinctes, dont la gomme arabe (le produit de l'acacia verra) et la gomme adragante sont les types. La première se dissout lentement dans l'eau froide, la dernière est insoluble dans ce liquide et forme un mucilage qui, porté à l'ébullition, acquiert graduellement l'apparence de la gomme ordinaire. La solution de gomme, connue sous le nom de mucilage, est un liquide épais, visqueux, insipide, dont on peut précipiter la gomme par l'alcool. La gomme forme, avec le sous-acétate de plomb, un précipité blanc insoluble dans l'eau; les acides

forts la détruisent; l'acide nitrique la convertit en acide mu-  
cique.

#### Ligneux.

Le ligneux desséché entre 149 et 177° cent. a pour formule  $C_{12}H_8O_8$  (Prout). Il constitue les 95 centièmes du bois : c'est la partie la plus durable des végétaux. On obtient le ligneux pur en traitant la sciure de bois, le papier ou la fibre du linge successivement par l'éther, l'alcool, l'eau, un acide faible, un alcali caustique dilué, afin de dissoudre toutes les matières qui sont solubles dans ces menstrues. Le bois contient dans ses pores les principes variés de la sève dont les matières colorantes se fixent sur le ligneux par l'évaporation et par affinité chimique, comme dans les bois dont on fait usage en teinture. Hartig a observé que les pores du bois contiennent aussi de l'amidon en grains sphériques colorés en gris. La quantité qu'en contient le bois est de  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{3}$ , quantité que l'on peut retirer par des moyens mécaniques. Le ligneux du bois est formé, suivant M. Payen, de deux principes organiques qu'il a réussi à séparer : l'un est le tissu primitif qui forme ce qu'on nomme les vaisseaux du bois, et qui est isomérique avec l'amidon; il le nomme *cellulose*,  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ; l'autre remplit les cellules et constitue la vraie matière ligneuse. M. Payen obtient la cellulose en faisant réagir sur la sciure de bois de hêtre l'acide nitrique le plus concentré, qui ne dissout que le ligneux. La cellulose est dissoute par l'acide sulfurique concentré sans coloration et convertie en dextrine. Le vrai ligneux du linge, du chanvre, de la paille, a pour formule, d'après Payen,  $C_{35}H_{24}O_{20}$ . Le bois de chêne, d'après l'analyse de Gay-Lussac, Thénard, est aussi formée de  $C_{35}H_{22}O_{22}$ . Le chanvre, la paille, etc., mêlés avec de l'acide sulfurique concentré avec précaution, afin de prévenir l'élévation de température, forment, outre la dextrine, un acide *végéto-sulfurique* analogue à l'acide benzo-sulfurique. Cet acide forme des sels

solubles avec la baryte et l'oxide de plomb. La dextrine, qui se forme quand on dissout le ligneux dans l'acide sulfurique, est convertie, quand on étend la liqueur et qu'on la fait bouillir, en sucre d'amidon. La sciure et l'amidon se dissolvent dans l'acide nitrique le plus concentré sans se décomposer, et si l'on étend d'eau la dissolution, immédiatement on obtient une substance pulvérulente neutre, insoluble dans l'eau, qui contient les éléments de l'acide nitrique et qui est très combustible (Pelouze).

Le ligneux se combine avec plusieurs sels neutres, tels que le chlorure de mercure, le sulfate de cuivre, l'acétate de fer, quand on l'imprègne de la dissolution de ces sels pour le préserver de la pourriture sèche, espèce d'altération à laquelle le bois est sujet, comme on l'a vu plus haut. Par suite de cette altération le bois perd sa cohésion et devient friable; on aperçoit à sa surface de petites moisissures ayant la forme de champignons; ce changement est probablement dû à une action chimique particulière et à une fermentation. Le docteur Boucherie a vu que le bois pouvait être chargé complètement de solutions de sels dans le but de le conserver en faisant absorber ces solutions par les racines ou la base du tronc de l'arbre peu de temps après qu'il a été abattu. Le docteur Boucherie a fait en outre d'autres observations nouvelles à ce sujet (1).

L'acide subérique  $\text{HO} + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$  se forme parmi les divers produits de l'action modérée de l'acide nitrique concentré sur le liège, qui sont principalement l'acide stéarique et l'acide oléique. L'acide subérique se dépose de sa solution; saturé à chaud, sous la forme d'une poudre blanche terreuse légèrement acide, fusible, il distille comme de l'huile, et cristallisé par le refroidissement. Cet acide est soluble dans l'alcool et l'éther.

(1) *Annales de Chimie*, etc., t. IXXIV, 113.

## SECTION II.

**Produits de la fermentation du sucre.****Série des composés de l'éthyle.**

L'éthyle  $C_4H_5 = E$ , est un radical hypothétique qui existe dans l'éther et ses composés, l'éther étant l'oxide d'éthyle et l'alcool l'hydrate de cet oxide; l'éthyle n'a pas encore été isolé.

**Hydrate d'oxide d'éthyle ou alcool.**

Sa formule est  $C_4H_5O + HO = EO + HO$ . L'alcool ne peut être obtenu que d'une seule manière, nommément par la fermentation du sucre, et peut-être ne s'obtient-il directement que du sucre de raisin ou d'amidon. Cette fermentation se détermine en ajoutant du ferment à une dissolution de sucre maintenue à une température de 22 à 27° cent.

Un équivalent de sucre d'amidon  $C_{12}H_{12}O_{12}$  se convertit ainsi en deux équivalents d'alcool  $2(C_4H_5O + HO)$  et en quatre équivalents d'acide carbonique  $4CO_2$ .

2 équivalents d'alcool. . . . .	$C_8$	$H_{12}$	$O_4$
4 équivalents d'acide carbonique. . . . .	$C_4$		$O_8$
1 équivalent de sucre. . . . .	$C_{12}$	$H_{12}$	$O_{12}$

Les sucres des plantes, qui contiennent naturellement du sucre, renferment aussi une substance qui, par l'exposition à l'air, devient un ferment susceptible de convertir leur sucre en alcool et en acide carbonique. De là vient cette fermentation de tous les sucres végétaux sucrés, tels que ceux de raisin, de canne à sucre et de betterave.

On obtient l'alcool par distillation des liquides qui ont subi la fermentation vineuse : alors il est dilué dans une

très grande quantité d'eau. On a remarqué que la densité du liquide distillé diminue à mesure que la proportion d'alcool augmente, et cette remarque a fait imaginer des tables à l'aide desquelles on peut déterminer la quantité pondérable d'alcool contenue dans un liquide quand on connaît la densité de ce liquide. La liqueur alcoolique qu'on nomme eau-de-vie a une densité de 0,910 à 0,915 qui correspond à 50 ou 52 p. o/o d'alcool. Cet esprit, soumis à la distillation, en fournit un de la densité de 0,890 à 0,880 connu sous le nom d'*esprit-de-vin*. Il contient de 62 à 67 p. o/o d'alcool réel; il peut être encore amené par la distillation à une densité de 0,843 à 0,835; on lui donne alors le nom d'*alcool rectifié*; il contient 82 à 85 p. o/o d'alcool réel. Pour obtenir l'*alcool absolu*, il faut distiller l'alcool ordinaire sur plusieurs fois son poids de chaux caustique finement pulvérisée, ou mieux encore sur de la chaux délitée récemment chauffée au rouge; et avant de commencer la distillation qui se fait au bain-marie, on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures; on obtient ainsi un alcool de la densité de 0,7947 à 15°, et de 0,792 à 20°.

La douane d'Angleterre détermine le droit que doit payer un gallon d'un alcool quelconque au moyen d'un alcool titré (*proof-spirits*), qui a une densité de 0,918,633; et par cette expression qu'un esprit est d'un nombre quelconque, de 10 par exemple, *au-dessus du titre*, on veut dire qu'il faut ajouter 10 gallons d'eau à cet esprit pour obtenir 110 gallons d'alcool titré de la douane; tandis que 10 *au-dessous du titre* veut dire qu'il faut enlever 10 gallons d'eau à 100 gallons d'esprit, pour obtenir 90 gallons d'alcool titré de la douane. Dans les pharmacopées on recommande de donner à l'alcool (*spiritus-tenuior*) une densité de 0,930. Quand on le prépare avec le grain, l'alcool renferme toujours une certaine quantité d'une huile particulière dont on le sépare facilement, si l'on opère sur une faible quantité en le distillant

sur de la potasse caustique, ou en le filtrant sur du charbon de bois récemment préparé et grossièrement pulvérisé, si l'on agit sur de grandes quantités. L'alcool absolu n'a jamais été congelé. En faisant le vide au-dessus d'un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, le docteur Mitchell est arrivé à produire le plus grand abaissement de température qu'on ait obtenu jusqu'ici, et il a observé que l'alcool d'une gravité spécifique de 0.798 à  $-85^{\circ},5$ , devient oléagineux et visqueux; par un plus grand froid il devient encore plus épais, et à  $-98^{\circ},8$ , coule comme de la cire fondue. L'alcool de 0.820 de densité se congelait aisément; l'éther ne subit aucun changement par la plus basse de ces températures (1).

L'alcool bout à  $78^{\circ} 41$  c., sous une pression de 0.76 c., et à une température plus élevée quand il est étendu d'eau.

Il est à remarquer, toutefois, que le point d'ébullition d'un mélange d'alcool et d'eau ne s'élève que jusqu'à un certain point; ainsi l'alcool de 96 à 99 p. o/o bout à une plus basse température que l'alcool absolu; conséquemment l'alcool de la densité de 0.800 se concentre par l'ébullition; conséquemment aussi, dans la préparation de l'alcool absolu, les premières portions qui distillent contiennent un peu plus d'eau que celles qui suivent. L'alcool a une odeur agréable, pénétrante; c'est le principe enivrant des liqueurs spiritueuses. La densité de sa vapeur, suivant Gay-Lussac, est 1.613, celle de l'air étant 1000. Il contient 8 volumes de vapeur de carbone, 12 volumes d'hydrogène, et 2 volumes d'oxygène, le tout condensé en 4 volumes. L'alcool est très combustible; il brûle avec une flamme incolore et sans répandre de fumée; les seuls produits de sa combustion, quand elle est parfaite, sont l'eau et l'acide carbonique.

L'alcool est très avide d'humidité quand il est anhydre, et enlève aux matières organiques l'eau qu'elles contiennent.

(1) *Liebig's annalen*, vol. XXXVII, p. 354, from *Silliman's American journal of science*.

ment. Quand on le mêle à l'eau, il y a un dégagement de chaleur très sensible, une diminution de volume et un accroissement de densité. La plus grande contraction que l'on puisse produire s'obtient par le mélange d'un atome d'alcool et de 6 atomes d'eau. 100 volumes de ce mélange, dont la densité est 0,927 à 15° cent., contiennent 53.939 volumes d'alcool, et 43.836 volumes d'eau, par conséquent 103.775 volumes sont réduits à 100.

Cette contraction est certainement due à la formation d'un hydrate (1).

L'alcool dissout beaucoup de gaz, et souvent en plus grande proportion que l'eau : tels sont l'oxygène, l'oxide d'azote et l'acide carbonique; il dissout les hydrates de potasse, de soude et d'ammoniaque, les sulfures alcalins, tous les sels inorganiques déliquescents, excepté le carbonate de potasse; mais il ne dissout ni les sels insolubles ou à peine solubles dans l'eau, ni les sels efflorescents. Il dissout beaucoup de principes végétaux, tels que le sucre, les résines, les huiles essentielles, le savon, l'huile de ricin, les éthers, les alcalis et la plupart des acides, etc., et ne dissout point les huiles grasses et fixes. L'alcool forme des composés cristallins avec quelques uns des sels qu'il dissout, particulièrement avec le chlorure de calcium ( $\text{CaCl} + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ), avec les nitrates de chaux et de magnésie, le chlorure de zinc et le chlorure de manganèse. On nomme ces composés *alcoolates*; ils correspondent aux hydrates, mais ne sont pas aussi stables que ceux-ci. On fait un grand usage de l'alcool comme dissolvant en médecine, pour préparer ce qu'on nomme les *teintures*.

L'alcool absolu dissout 1/240 de phosphore, et 1/200 de soufre. Il est décomposé par le potassium et le sodium, avec dégagement de gaz hydrogène, et il se forme un composé cristallisable des éléments restant de l'alcool et du

(1) Rubdeger, *Annales de Chimie*, etc., XLVIII, 33.

métal, ou peut-être d'éther et d'oxide du métal: cette matière est décomposable par l'eau.

Les oxacides décomposent l'alcool comme ils décomposeraient un oxide métallique hydraté. Ils s'unissent directement à l'éther qu'il contient, et forment des sels acides de cette base. Les hydracides agissent aussi sur l'éther de l'alcool de la même manière que sur un oxide métallique, forment de l'eau et un composé haloïde de leur radical avec l'éthyle.

#### Oxide d'éthyle ou éther.

Formule :  $C_4 H_5 E O$ ; on le distingue sous le nom d'*éther sulfurique*, à cause de son mode de préparation. Ce liquide est le produit de la décomposition remarquable d'alcool par les acides sulfurique, phosphorique et arsénique, et par certains sels : le fluorure de bore, le chlorure de zinc, le chlorure d'étain et plusieurs chlorures.—Tous ces agents ont une grande affinité pour l'eau, de sorte que l'on peut supposer qu'ils bornent leur action à s'emparer de l'eau que l'alcool est supposé contenir. Mais un examen plus approfondi démontre que l'éthérification s'opère d'une manière moins simple. J'en exposerai la théorie après que j'aurai parlé de l'acide sulfo-vinique. Je vais maintenant décrire le procédé suivant lequel on prépare l'éther.

L'éther se forme quand on chauffe l'alcool mêlé à l'acide sulfurique, et on peut le préparer en distillant un mélange de poids égaux de ces deux corps liquides, dans des vaisseaux en verre; il faut avoir soin de refroidir le récipient destiné à condenser la vapeur éthérée.

M. Mitscherlich a proposé un *procédé continu* pour la préparation de l'éther; voici en quoi consiste ce procédé, tel que le donne M. Liébig. On emploie un alcool de la densité de 0.822 ou de 90 p. 0/0, qu'on peut obtenir en mettant en macération de l'alcool de la densité de 0918, avec son propre poids de carbonate de potasse bien desséché (exempt



de potasse caustique); quand il y a deux couches liquides formées, on les sépare: la couche inférieure est une solution de carbonate de potasse dans l'eau, et la couche supérieure est l'alcool au degré voulu, qu'on mêle avec de l'acide sulfurique dans le rapport de 5 à 9, dans un vase de cuivre ou de fonte entouré d'eau froide. On introduit ensuite ce mélange dans une cornue de verre tubulée, de manière à la remplir à moitié ou même un peu plus; il est bon de chauffer au bain de sable, en ayant soin que la cornue n'y soit pas trop profondément enfoncée; et l'on commence par appliquer une douce chaleur qu'on augmente peu à peu. Dans la tubulure de la cornue, on fixe un tube recourbé en verre de 2 à 8 lignes d'ouverture, et tiré en pointe d'une ligne d'ouverture; cette pointe plonge environ d'un pouce dans le mélange; la partie horizontale de ce tube, qui peut avoir une longueur de 2 à 3 pieds, est adaptée à un réservoir d'alcool, dont on règle l'écoulement au moyen d'un robinet, de manière à maintenir le liquide toujours au même niveau, que l'on a soin de marquer. Pour condenser l'éther qui distille, on adapte au bec de la cornue un réfrigérant de Liébig chargé d'eau froide. Quand on prépare l'éther en grand, on se sert de l'alambic de plomb, et l'on dit que l'opération est bien dirigée quand il ne se forme que de l'éther et de l'eau. On voit que par ce procédé l'acide sulfurique peut servir indéfiniment pour la préparation de l'éther sans diminuer sensiblement, l'alcool se décomposant en eau et en éther sans laisser dans l'acide aucun de ses éléments.

Quand on veut obtenir l'éther parfaitement exempt d'alcool et des impuretés qui accompagnent sa formation, on peut mêler le produit brut avec du lait de chaux et son propre volume d'eau; l'éther, plus léger, monte à la surface; on le décante et on le fait digérer plusieurs jours avec du chlorure de calcium ou de la chaux vive, et on le distille; on obtient ainsi un éther d'une densité de 0.726 à 0.725.

L'éther est un liquide transparent, très fluide, d'une odeur agréable, d'une saveur aromatique, et qui, respiré à l'état de vapeur, agit comme un puissant stimulant. Sa densité est de 0,715 à 20° cent., et de 0,744 à 12°, d'après les observations de Gay-Lussac. Il bout entre 36 et 37° cent. (Gay-Lussac); il s'évapore rapidement à la température ordinaire, et produit beaucoup de froid par son évaporation. L'éther est très combustible; lorsqu'on le mêle à l'état de vapeur avec le gaz oxygène, il peut détoner fortement. En raison de sa combustibilité, il faut le distiller avec précaution. L'éther brûle avec une flamme blanche et se convertit en acide carbonique et en eau. Quand on plonge dans la vapeur un fil de platine tourné en spirale et chauffé à la chaleur rouge, cette vapeur brûle sans flamme, et devient acide, et si on la condense, on trouve qu'elle contient les acides formique, acétique et aldéhydique. L'éther en vapeur que l'on fait passer à travers un tube incandescent, se décompose en aldéhyde, en gaz oléfiant et en gaz des marais.

Lorsqu'on le mélange à l'alcool, dans quelques proportions que ce soit, on peut l'en séparer en agitant ce mélange avec deux fois son volume d'eau qui dissout l'alcool, de sorte que l'éther vient monter à la surface. Une partie d'éther exige 10 parties d'eau pour se dissoudre, et 36 parties d'éther ne dissolvent qu'une partie d'eau. L'éther a un pouvoir dissolvant moins étendu que celui de l'alcool; il dissout 1/80 de soufre, 1/37 de phosphore, une quantité plus considérable d'iode et de brome; mais ces corps l'altèrent. Il dissout aussi un grand nombre de chlorures, tels que ceux de mercure, de zinc et d'or, et plusieurs acides organiques, tels que l'acide stéarique, enfin les huiles essentielles, les corps gras neutres, la cire, plusieurs résines, et certaines bases végétales.

La vapeur d'éther est très pesante; sa densité est de 2,586 (Gay-Lussac); elle contient 8 volumes de vapeur de car-

bone, 10 volumes d'hydrogène, et 1 volume d'oxygène, le tout condensé en 2 volumes qui représentent 1 équivalent. Les densités réunies des éléments de l'éther donnent, pour la densité de ce liquide, le nombre 2583.

Lorsqu'on laisse l'éther longtemps en contact avec l'eau, il s'y combine et forme de l'alcool. Il s'unit avec les acides, et peut former des sels neutres et des sels acides. On donne à la première de ces deux classes de sels le nom d'éthers composés, à la dernière celui d'acides vinyques.

#### Chlorure d'éthyle ou éther hydrochlorique.

Sa formule est  $C_4H_5Cl = ECl$ . Pour préparer cet éther, on sature l'alcool de gaz acide hydrochlorique, et l'on distille au bain-marie; le produit de la distillation passe dans un flacon de lavage maintenu à la température de  $27^\circ$ , et de là dans un autre récipient entouré de glace. Afin de dessécher ce produit, on le met avec du chlorure de calcium dans un vase que l'on plonge dans la glace, et après vingt-quatre heures de contact, on décante le liquide supérieur, et on l'introduit dans des fioles bien bouchées à l'émeri et que l'on maintient renversées.

L'éther hydrochlorique est un liquide très volatil, bouillant à  $11^\circ$ , d'une odeur pénétrante, aromatique, légèrement alliécée. Sa densité est de 0,874 à  $5^\circ$ ; il est neutre au papier réactif; il se dissout dans 24 parties d'eau, et donne une solution qui n'est point précipitée par le nitrate d'argent. Traité par le chlore, cet éther donne de l'acide hydrochlorique et une série de composés dont il a été question (page 24).

Le bromure d'éthyle,  $C_4H_5Br = EBr$ , a été découvert par Sérullas; il se produit par la distillation d'un mélange d'une partie de brome, de 4 d'alcool, et de 1/8 de phosphore. C'est un liquide incolore, volatil, plus dense que l'eau.

*Iodure d'éthyle.*  $C_4H_5I = EI$ . — Cet éther peut être ob-

tenu en distillant l'alcool saturé de gaz acide hydriodique. C'est un liquide incolore, de la densité de 1,9,206, qui bout à 71°5.

*Sulfure d'éthyle*,  $C_4H_4S = ES$ . — On le prépare en faisant passer de la vapeur d'éther chlorhydrique à travers une solution de protosulfure de potassium; il se précipite du chlorure de potassium, et le sulfure d'éthyle reste dissous dans la liqueur, ou distille si on chauffe celle-ci. C'est un liquide incolore, d'une odeur alliagée désagréable, bouillant à 73° cent., et d'une densité de 0,825 à 10° (1).

#### Hydrosulfate de sulfure d'éthyle ou mercaptan.

La formule est  $C_4H_5S + HS = ES + HS$ . C'est de l'alcool dont l'oxygène est remplacé par du soufre. Ce curieux composé, dont on doit la découverte à Zeise, peut être préparé comme le composé précédent, en faisant passer de la vapeur d'éther hydrochlorique dans une solution d'hydrosulfate de sulfure de potassium  $KS + HS$ . Il y a un procédé préférable à celui-ci, et qui consiste à distiller une solution concentrée de sulfate double, d'oxide d'éthyle et de chaux, de la densité de 1,28, avec une solution d'hydrosulfate de sulfure de potassium de la même densité  $KS, SH$  et  $(EO + CaO + 2SO_3) = ES + HS$  et  $KO + SO_3 + CaO + SO_3$ .

Le produit doit être recueilli dans un récipient refroidi. Il contient un excès d'hydrogène sulfuré, d'alcool et d'eau, dont on le débarrasse en le soumettant à une seconde distillation sur une petite quantité d'oxyde rouge de mercure, et le laissant ensuite séjourner sur des fragments de chlorure de calcium.

Le mercaptan est un liquide incolore, fluide comme l'éther, d'une odeur alliagée pénétrante, insupportable. Il entre en ébullition à peu près à 62°, ainsi que je l'ai observé; sa densité est de 0,842 à 15°. Il est miscible à l'alcool

(1) Regnault, *Ann. de Ch.*, etc., t. LXXI, p. 387.

et à l'éther, mais non pas à l'eau, dans laquelle il est à peine soluble.

L'hydrogène sulfuré du mercaptan agit puissamment sur les oxides métalliques. Il se forme de l'eau et un sulfure du métal, lequel reste en combinaison avec le sulfure d'éthyle; on obtient ainsi une classe particulière de sulfures: L'oxide de mercure est converti instantanément par le mercaptan en un composé de cette classe:  $C_4H_5S + HgS$  (1).

Le *mercaptide de mercure* a l'aspect d'une masse blanche cristalline, douce au toucher, sans odeur, insoluble dans l'eau, fusible comme la cire à 85° cent. Ce mercaptide, quand il est soumis à la distillation, dépose du cinabre, et donne un liquide volatil qui n'a pas encore été examiné.

L'oxide d'or agit aussi très puissamment sur le mercaptan; l'action des autres oxides va diminuant, à mesure qu'ils se rapprochent des bases alcalines: ainsi, les hydrates de potasse et de soude n'ont pas d'action sensible sur le mercaptan.

L'acide nitrique convertit ce corps à une douce chaleur en un nouvel acide, qui contient du sulfure d'éthyle et les éléments de l'acide sulfurique. Voici quelle est la formule de cet acide:  $C_4H_5S_2O_3$  (Lœwig, Kopp).

*Bisulfure d'éthyle*,  $C_4H_5S_2 = ES_2$ . — C'est un liquide oléagineux, transparent, bouillant à 51° cent., que l'on obtient en distillant un mélange de double sulfate d'éthyle et de potasse et de persulfure de potassium. Il est décomposé par la potasse caustique et l'acide nitrique (Zeise, Pyrame Morin).

Le *sélénure d'éthyle*, suivant Lœwig, est le produit d'une réaction analogue à celle que donne le sulfure: on le prépare en substituant dans le procédé qui donne ce sulfure le sélénure de potassium au sulfure de potassium.

*Tellurure d'éthyle*. — Le procédé qui fournit ce corps est le même que celui qui donne le sélénure: seulement on fait

(1) De là le nom de mercaptan, *mercurium captans*.

usage de tellure de potassium au lieu du sélénure de ce métal; c'est un liquide très volatil, d'une couleur orange foncée (Wœhler).

Le cyanure d'éthyle, éther hydrocyanique,  $C_4H_5 + NC_2 = ECy$ , a été obtenu par Pelouze en chauffant d'abord légèrement un mélange sec de cyanure de potassium et de sulfate d'éthyle, puis augmentant la chaleur graduellement. C'est un liquide incolore d'une odeur alliagée insupportable, bouillant à 82° cent. et d'une densité de 0,7.

Le sulfo-cyanure d'éthyle a aussi été formé en distillant un mélange de sulfo-cyanure de potassium, d'alcool et d'acide sulfurique; c'est un liquide dense et oléagineux.

#### Sels d'oxide d'éthyle ou sels d'éther.

L'éther ne se combine pas directement avec les acides, il faut faire réagir ceux-ci sur l'alcool (éther hydraté). Les sels neutres de l'éther se distinguent des sels inorganiques par cela qu'ils n'échangent ni l'acide ni l'oxide par double décomposition avec d'autres sels à la température ordinaire: ainsi l'éther oxalique n'est point précipité par une solution alcoolique de chlorure de calcium. Les sels d'éther sont décomposés par les alcalis hydratés, surtout quand on fait intervenir la chaleur; leur base s'empare de l'eau de l'hydrate alcalin et passe à l'état d'alcool, tandis que leur acide s'unit à l'alcali. Plusieurs de ces sels neutres sont décomposés partiellement par les alcalis et les oxides métalliques, et il se forme un sel neutre double dans lequel l'acide est uni à des proportions égales d'oxide d'éthyle et d'oxide métallique; ce dernier peut encore être enlevé par un acide fort pour lequel il a de l'affinité, et alors il se forme un sel double acide dans lequel l'éthyle est combiné avec un sel d'eau. L'oxide métallique des sels neutres doubles peut aussi être remplacé par un autre oxide métallique; mais de ce sel l'acide double n'est point sensible aux réactifs; le sulfate d'é-

thyle et de potasse, par exemple, ne donne pas de précipité par le chlorure de baryum. Les sels acides d'oxide d'éthyle ne sont pas cristallisables; une solution concentrée de ces sels a une certaine stabilité et peut être chauffée jusqu'à 100° sans se décomposer; mais une solution étendue se décompose spontanément à la température ordinaire et plus rapidement encore quand on la chauffe, en donnant lieu à une formation d'alcool et d'hydrate de l'acide. Quelques uns des sels d'oxide d'éthyle, tels que le sulfate acide d'éther, qui, à l'état d'hydrate, ne sont que peu volatils, se décomposent, à une plus haute température, en éther qui se dégage et en acide qui reste à l'état d'hydrate.

Les sels neutres d'éthyle sont, en général, produits par la décomposition du sulfate acide d'éthyle. Quand on ajoute à ce dernier, en solution concentrée, divers acides, il arrive le plus ordinairement que ces acides s'emparent de l'oxide d'éthyle et forment des sels neutres, tandis que l'hydrate d'acide sulfurique est mis en liberté; le mucate, l'oléate et le stéarate d'éthyle sont formés de la sorte. Lorsqu'on ajoute à une solution concentrée de sulfate acide d'oxide d'éthyle un sel dont l'acide forme un composé volatil avec l'oxide d'éthyle, l'acide sulfurique s'unit avec la base de ce sel et le composé. La base d'éther distille.

**Sulfate acide d'oxide d'éthyle ou sulfate d'oxide d'éthyle et d'eau.**

Syn. *Acide éthéro-sulfurique, acide sulféthilique* (Mitscherlich), *acide sulfovinique*,  $EO, SO_3 + HO, SO_3$ .

Le sulfate neutre d'éthyle n'a pas encore été formé.

Le sulfate acide d'éthyle peut être formé directement en faisant passer la vapeur d'éther dans de l'hydrate d'acide sulfurique jusqu'à refus; ensuite on étend d'eau: une partie de l'éther se sépare et une autre partie reste en combinaison avec l'acide.

Le même composé se forme quand on fait réagir l'acide sulfurique sur l'alcool. Toutefois on ne peut pas dire que cette action s'explique d'une manière satisfaisante, quoiqu'elle ait été l'objet de beaucoup de recherches. Il y a deux temps dans l'opération : 1° la production de l'acide sulfovinique, 2° la mise en liberté de l'éther.

1° *Formation de l'acide sulfovinique.*—Lorsqu'on chauffe des poids égaux d'alcool fort et d'acide sulfurique jusqu'à ébullition du mélange, et qu'on sature à cette température le mélange de chaux éteinte ou de lait de chaux, on obtient du sulfovinate de chaux ou sulfate d'éthyle et de chaux qui est soluble et peut être séparé par la filtration de la quantité considérable de sulfate de chaux qui se forme en même temps. On a observé que le refroidissement et la dilution du mélange d'alcool et d'acide sulfurique avant la saturation diminuaient la proportion d'acide sulfovinique ou de sulfovinat de chaux, et que l'alcool était régénéré. Même quand l'acide sulfurique est en grand excès, une proportion considérable d'alcool, qui va jusqu'à la moitié, échappe à la décomposition ou ne se retrouve point dans l'acide sulfovinique, quand on neutralise celui-ci; toutefois on a un signe certain du passage complet de l'alcool à l'état d'acide sulfovinique lorsque le mélange qui sert à le préparer ne se décompose point par un courant de chlore en donnant lieu à une production d'acide hydrochlorique; car c'est une propriété des sulfovinates de résister à l'action du chlore, tandis que l'alcool libre est immédiatement décomposé en acide hydrochlorique et en plusieurs autres produits chlorés. Un mélange de 100 parties d'acide sulfurique à 66°, de 48 parties d'alcool et de 185 parties d'eau contient les éléments de 2 atomes d'acide sulfurique, d'un atome d'éther et 6 atomes d'eau. Chauffé à 14° cent., il n'est plus affecté par le chlore; il peut être représenté par  $EO, SO_3 + HO, SO_3 + 5 HO$ .

L'acide sulfurique proto-hydraté dilué dans 55 p/100



d'eau ou  $\text{HO}, \text{SO}_3 + 3\text{HO}$  ne décompose pas l'alcool à la température ordinaire; il faut, pour que la réaction se fasse, que le mélange soit porté à l'ébullition. Mitscherlich a observé dans la formation de l'acide sulfovinique qu'il n'y a qu'un faible dégagement de chaleur. Si l'on mélange deux parties d'alcool et une partie d'acide sulfurique, et ensuite une partie d'eau, la température s'élève à  $70^\circ$  cent., et la moitié de l'alcool est converti en acide sulfovinique; tandis que si d'abord on ajoute à une partie d'acide sulfurique une partie d'eau et enfin deux parties d'alcool, la température s'élève à  $68^\circ$  cent. ou à peu près, et il n'y a point d'acide sulfovinique formé. Donc la chaleur dégagée quand l'acide sulfurique s'unit à l'oxyde d'éthyle est de peu de chose supérieure à celle qui se forme lors du mélange de l'hydrate d'acide sulfurique avec l'eau (1).

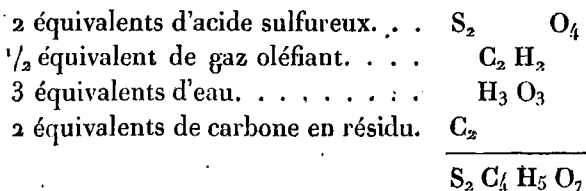
2° *Formation de l'éther.* — Un mélange de 9 parties d'acide sulfurique hydraté de 5 parties d'alcool à 85 p. o/o que l'on chauffe à la température du point d'ébullition de l'éther contient exactement les éléments de 1 atome de sulfate acide d'éther et 3 atomes d'eau ou  $(\text{EO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3) + 3\text{HO}$ . Quand le mélange est porté à une température supérieure à  $140^\circ$  cent., le sulfate d'oxyde d'éthyle est décomposé en eau et en éther qui distillent. On ne presse pas le dégagement de l'éther par l'addition d'acide sulfurique concentré; au contraire on le retarde, car il lui faut alors une température plus élevée pour qu'il se manifeste. D'un autre côté si l'on ajoute au mélange beaucoup d'alcool, celui-ci distille sans se décomposer. L'eau qui est présente dans le mélange qui sert à préparer l'éther, est nécessaire, et peut-être agit-elle comme une base plus forte que l'oxyde d'éthyle en déplaçant cet oxyde et le mettant en liberté comme éther; l'eau

(1) Dans le n° 390, page 206, 17 juin 1841, du journal *l'Institut*, on trouve l'éthérification et d'autres questions théoriques discutées par Mitscherlich.

peut même déplacer une base aussi forte que l'est l'ammoniaque, quand ce déplacement est favorisé par la volatilité de celle-ci. Une dissolution de sulfate neutre d'ammoniaque par l'ébullition devient acide en dégageant de l'ammoniaque (Rose); toutefois, si l'on ajoute au mélange d'alcool et d'acide sulfurique une quantité d'eau telle que le point d'ébullition tombe à 126° cent.; on provoque la destruction de l'acide sulfovinique, et il ne distille plus que l'alcool.

Rose a observé que l'éther commence à se dégager du mélange qui sert à sa préparation à 100°; l'eau et l'alcool étant retenus à cette température par l'acide sulfurique, on obtient l'éther à peu près pur. Liébig a vu qu'en dirigeant un courant d'air sec dans ce mélange chauffé à 140°, le point d'ébullition s'abaisse jusqu'à 134°; en examinant ce qui a été entraîné par l'air, on trouve que ce n'est que l'alcool (1). Pour que la préparation de l'éther se fasse bien, il faut que l'ébullition du liquide soit régulière.

Lorsque le mélange qui sert à préparer l'éther contient un grand excès d'acide sulfurique, la décomposition du sulfate d'oxide d'éthyle ne se fait pas avant que la température soit élevée à 160° cent.; et alors il se dégage des produits très variés dont Liébig attribue la formation à la réaction des éléments de l'acide sulfurique sur l'oxide d'éthyle. Il suppose que les éléments d'un équivalent de sulfate acide d'oxide d'éthyle se séparent de la manière suivante :



Ce tableau représente assez bien la décomposition dont le gaz oléfiant est le produit; mais ce gaz peut être obtenu,

(1) *Traité de chimie organique*, t. I, p. 334.

d'après Mitscherlich, accompagné seulement de vapeur aqueuse quand on dilue l'acide sulfurique avec une quantité d'eau telle que le point d'ébullition du mélange soit à 160°, et que l'on fait passer dans le sein du liquide un courant de vapeur alcoolique contenant 20 p. 0/0 d'eau. Après qu'une partie de l'eau a été expulsée par la chaleur, on aperçoit des bulles de gaz oléfiant dans toutes les parties du liquide; ce gaz est accompagné d'un peu de vapeur d'éther et est à peine acide. Le liquide même, après avoir produit un pied cube de gaz oléfiant, reste incolore sans déposer de charbon. Mitscherlich considère les autres matières qui prennent naissance dans la préparation du gaz oléfiant comme des produits secondaires qui ne commencent à se former que lorsque l'on emploie un alcool à 80 p. 0/0 à une température de 170° cent.

Dans la décomposition de l'alcool en gaz oléfiant, suivant le procédé ordinaire, il se forme aussi une petite quantité de sulfate double d'oxyde d'éthyle et d'éthérole (huile de vin); et le résidu charbonneux n'est pas du charbon pur, mais bien une matière composée, et nommée par Erdman *acide thiomélanique*; sa composition dans le sel qu'il forme avec la potasse est  $C_{80} H_{24} S_3 O_{20} + 2 K O$ .

La solution du sulfate acide d'oxyde d'éthyle a un goût acide; elle ne peut être concentrée par l'évaporation, à quelque température que ce soit, sans se décomposer. On obtient ce sulfate dans un parfait état de pureté, en chauffant légèrement le sulfate d'éthyle et l'éthérole avec 4 parties d'eau; l'éthérole (huile de vin légère) se sépare et vient à la surface, tandis que le sulfate acide d'éthyle se dissout dans l'eau. Il forme un grand nombre de sels doubles avec les bases; dans ces sels, 2 atomes d'acide sulfurique se trouvent combinés à un atome d'oxyde d'éthyle, et à un atome de base. Ces sulfates doubles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu. La présence de l'acide sulfurique n'y

est point révélée par les réactifs ordinaires; il faut, pour cela, faire bouillir leur dissolution avec de l'acide hydrochlorique, parce qu'alors il dégage de l'alcool, et il se forme de l'acide sulfurique dont on reconnaît aisément la présence. Ces sels résistent à l'action du chlore sans se décomposer; ceux à base de potasse et de soude ne se décomposent point quand on les fait bouillir avec un excès de ces deux alcalis, le sel barytique distillé avec de l'acide sulfurique contenant 4 atomes d'eau, donne un mélange d'éther et d'alcool; en solution concentrée, ces sulfates doubles se décomposent peu à peu par l'ébullition. Quand un sulfovinat est soumis à la distillation sèche sur de l'hydrate de chaux ou de baryte, il est converti en sulfate neutre et en alcool.

Le sulfovinat de potasse est le seul de ces sels qui soit anhydre; tous les autres contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent en général quand on les sèche dans le vide à la température ordinaire. Les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque se préparent en précipitant les sulfates doubles d'éthyle et de chaux ou de baryte par les carbonates alcalins; ceux d'éthyle et de magnésie s'obtiennent en décomposant le sulfate double d'éthyle et de baryte par les sulfates solubles.

Ces sels ont tous plutôt le caractère d'un sel bibasique que celui d'un sulfate double ou d'un composé de deux sulfates monobasiques: nous les représenterons donc comme contenant un atome double d'acide sulfurique  $S_2 O_6$ , bibasique, unis à un équivalent d'oxide d'éthyle et à un équivalent d'une base susceptible d'être déplacée par d'autres bases. Ils ont de l'analogie avec le fulminate d'argent bibasique dans lequel un seul équivalent de base peut être remplacé par une autre base.

*Sulfate d'oxide d'éthyle et de potasse*,  $KO, EO + S_2 O_6$ . Il cristallise en lames incolores, comme le chlorate de potasse,

et possède une saveur douce alcaline; il est inaltérable à l'air, soluble dans son poids d'eau et dans l'alcool dilué, insoluble dans l'alcool et l'éther anhydre, et se décompose au-dessus de 100° cent. sans passer par l'état de fusion.

*Sulfate d'oxide d'éthyle et de baryte*, BaO, EO + S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2HO. Il cristallise en lames ou en prismes rhomboédriques; inaltérable à l'air, et sa saveur est très acide.

*Sulfate d'oxide d'éthyle et de chaux*, CaO, EO + S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2HO. — Cinq parties de ce sel se dissolvent dans 4 parties d'eau à 17°; il est soluble dans l'alcool à l'aide de la chaleur.

*Sulfate d'oxide d'éthyle et d'oxide de plomb*, PbO, EO + S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2HO. — Il cristallise en larges lames transparentes très solubles dans l'eau et l'alcool, et a une réaction acide. A la longue il se décompose, et devient visqueux à cause de l'huile de vin qui prend naissance. Il peut dissoudre encore 1 équiv. d'oxide de plomb, et devenir ainsi un *sel basique* qui a l'aspect d'une masse blanche et qui est très soluble.

Le *phosphate acide d'oxide d'éthyle* ou *acide phosphovinique* 2HO, EO + PO<sub>5</sub> se forme par le mélange de l'alcool avec une solution concentrée d'acide phosphorique. Il y a production de beaucoup de chaleur; si cet acide est dilué de telle sorte que sa densité ne surpasse pas 1,2, il ne peut pas décomposer l'alcool. L'acide phosphovinique est incolore; c'est un liquide sirupeux d'une saveur mordicante et acide; plus stable que l'acide sulfovique; on peut en faire bouillir la solution même étendue sans le décomposer. A une température supérieure à celle à laquelle il bout, l'acide phosphovinique se décompose en donnant d'abord de l'éther et de l'alcool, puis des gaz combustibles et un résidu charbonneux. Lorsque cet acide est mis en contact avec les oxides métalliques, les 2 équiv. d'eau qu'il contient se séparent et sont remplacés par 2 équiv. d'une base fixe qui, avec l'oxide d'éthyle qui reste, forment une classe de sels tribasiques analogues aux phosphates ordinaires.

La formule du *phosphate d'éthyle et de baryte* est  $2\text{BaO}$ ,  $\text{EO} + \text{PO}_5 + 12\text{HO}$ . Les composés correspondants de l'acide pyrophosphorique et de l'acide métaphosphorique avec l'oxide d'éthyle n'ont pas encore été obtenus (Pelouse).

L'*arsenate d'oxide d'éthyle, acide arséniovinique*,  $\text{HO}$ ,  $2\text{EO} + \text{ASO}_5$  contient 2 équivalents d'oxyde d'éthyle et 2 équivalents d'eau qui peuvent lui être enlevés par des bases fixes (d'Arcet).

*Nitrite d'oxide d'éthyle ou éther nitreux*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_3 = \text{EO}$ ,  $\text{NO}_3$ . L'acide nitrique décompose l'alcool sans se combiner à lui; il se forme de l'éther nitreux. On prépare cet éther en distillant 3 parties de fort alcool avec 2 parties d'acide nitrique de la densité 1,3 à une douce chaleur, et condensant les produits de la distillation dans un récipient entouré de glace. Ainsi préparé, l'éther nitreux contient toujours de l'aldéhyde. M. Liébig recommande, pour préparer cet éther, de faire passer à travers un mélange refroidi de 2 p. d'alcool et de 1 p. d'eau, un courant de vapeurs nitreuses obtenues en chauffant au bain-marie, dans une grande cornue, une partie d'amidon et 10 parties d'acide nitrique de la densité de 1,3. L'acide nitreux est immédiatement absorbé par l'alcool, et se combine à l'éther. Pour recueillir le produit, on adapte au flacon où l'action s'accomplit un long tube fixé à un réfrigérant.

L'éther nitreux, à l'état de pureté, est un liquide volatil d'une couleur jaune pâle, d'une couleur agréable de pomme de reinette de Normandie. Sa densité à 15° cent. est 0,947; il bout à 16,4 cent. Il est converti, par la dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, en nitrate de potasse et en alcool.

Le *carbonate d'oxide d'éthyle, éther carbonique*,  $\text{EO}$ ,  $\text{CO}_2$  a été obtenu par Ettling en faisant réagir le potassium ou le sodium sur l'éther oxalique; c'est un liquide d'une odeur aromatique de la densité de 0,965 à 19° cent. qui bout à 126° cent.

*Carbonate d'oxide d'éthyle et de potasse*,  $\text{KO}$ ,  $\text{EO} + \text{C}_2\text{O}_4$ .

On le prépare en dissolvant dans l'alcool l'hydrate de potasse fondu et encore rouge, et saturant la solution avec de l'acide carbonique. Purifié, le carbonate double cristallise en lames soyeuses douces au toucher (Dumas et Péligot).

*Oxalate d'éther ou éther oxalique*,  $\text{E O, C}_2 \text{O}_5$ . — Pour l'obtenir, Etting indique le procédé suivant. On distille rapidement un mélange de 4 parties de quadroxalate ou de binoxalate de potasse, de 5 parties d'acide sulfurique hydraté, et de 4 parties d'alcool à 90 centièmes. Dès que le liquide qui passe se trouble par une addition d'eau, on le recueille dans un récipient que l'on ne refroidit pas. On mêle ensuite le produit avec 4 fois son volume d'eau; l'éther se sépare alors, et on l'agite rapidement avec de l'eau pure, qu'on renouvelle fréquemment, jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus de réaction acide.

On rectifie l'éther lavé dans une petite cornue sèche, qu'on remplit aux  $9/10$ ; dès que le produit qui passe est incolore et transparent, et que le résidu dans la cornue bout tranquillement et sans soubresauts, il faut changer de récipient, car à partir de ce moment il distille de l'éther oxalique pur et anhydre. Le résidu renferme des traces d'acide oxalique.

L'éther oxalique est un liquide incolore d'une odeur aromatique; sa densité est de 1,0729, et son point d'ébullition  $180^\circ$  cent. Quand il est pur, il peut se maintenir au contact de l'eau sans se décomposer; mais pour peu qu'il contienne une trace d'acide ou d'alcool, il se décompose rapidement en alcool et en acide oxalique. Les alcalis fixes agissent sur lui de la même manière que l'eau.

L'éther oxalique est décomposé instantanément par l'ammoniaque en excès; l'on obtient un beau précipité blanc d'oxamide: l'alcool est régénéré.

$\text{NH}_3$  et  $\text{EO, C}_2 \text{O}_3 = \text{N H}_2, \text{C}_2 \text{O}_2$  (oxamide), et  $\text{E O H O}$   
(alcool).

*L'oxalate d'éther et d'oxamide, oxaméthane*,  $\text{EO}, \text{C}_2 \text{O}_3 + \text{NH}_2, \text{C}_2 \text{O}_2$ , ou  $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{NO}_6$  est une belle matière cristalline qui se forme lorsqu'on ajoute de l'alcool saturé d'ammoniaque à une solution d'éther oxalique dans l'alcool. Cette matière est fusible à peu près à  $100^\circ$  et se volatilise sans éprouver d'altération à  $220^\circ \text{c}$ . Quatre équivalents d'hydrogène de ce composé peuvent être remplacés par 4 éq. de chlore, et il se forme de la *chloroxaméthane* qui a pour formule  $\text{C}_3 \frac{\text{H}_3}{\text{Cl}_4} \text{NO}_3$ . Ses propriétés physiques sont semblables à celles de l'oxaméthane; on pense même que ces deux matières sont isomorphes.

*Oxalate d'oxide d'éthyle et de potasse ou oxalovinate de potasse*,  $\text{KO}, \text{EO} + \text{C}_4 \text{O}_3$ . — On prépare ce sel en ajoutant à une solution d'un volume d'éther oxalique dans 2 volumes d'alcool un peu moins de la potasse qu'il serait nécessaire pour former un sel neutre avec l'acide oxalique de l'éther; l'oxalate double d'oxide d'éthyle et de potasse, étant insoluble dans l'alcool, se précipite; c'est un sel anhydre.

*Oxalate acide d'oxide d'éthyle, acide oxalovinique*,  $\text{HO}, \text{EO} + \text{C}_4 \text{H}_6$ . — On l'obtient en traitant une dissolution alcoolique du sel précédent par de l'acide hydrofluosilicique, ou en décomposant avec précaution une solution aqueuse d'oxalate d'éthyle et de baryte par de l'acide sulfurique dilué. C'est un liquide très acide qui se décompose par l'évaporation.

*Sulfocarbonate d'oxide d'éthyle et de potasse, xanthate de potasse de Zeise*,  $\text{KO EO} + \text{C}_2 \text{S}_4$ . — Ce sel contient 2 équivalents de bisulfure de carbone, unis à un équivalent de potasse et un équivalent d'oxide d'éthyle. Il l'obtient en versant du bisulfure de carbone dans de l'alcool saturé à froid, d'hydrate de potasse, et maintenant le mélange à une douce chaleur. La liqueur se prend en une masse cristalline, incolore ou jaunâtre, à  $0^\circ \text{c}$ .

*Sulfocarbonate d'oxide d'éthyle et d'eau ou acide xanthique*,



HO, EO + C<sub>2</sub> S<sub>4</sub> — On l'obtient sous la forme d'un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau quand on décompose le xantate de potasse par les acides hydrochlorique ou sulfurique dilués.

*Bicyanurate d'oxide d'éthyle, éther cyanique*, 3EO + U<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 6HO. — Ce composé a été obtenu par Liebig et Wœhler en laissant absorber jusqu'à refus de la vapeur d'acide cyanique à un mélange d'alcool et d'éther. Il cristallise après vingt-quatre heures de repos, et on le purifie de la cyamélide qui l'accompagne en le dissolvant dans l'eau ou l'alcool bouillant et le faisant cristalliser de nouveau. Cet éther est neutre au papier réactif, et il ne se combine pas avec les oxides métalliques.

*Benzoate d'oxide d'éthyle, éther benzoïque*, C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O + C<sub>14</sub> H<sub>5</sub> O<sub>3</sub> = EO B<sub>2</sub> O. — C'est un éther liquide de la densité de 1,0539° à 10° bouillant à 210° cent. On le prépare en distillant un mélange de 4 parties d'alcool de la densité de 0,840 avec 2 parties d'acide benzoïque cristallisé et une partie d'acide hydrochlorique concentré.

*Hyppurate d'oxide d'éthyle, éther hyppurique*, C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O + C<sub>18</sub> H<sub>3</sub> NO<sub>5</sub>. — Ce composé a été préparé pour la première fois par le docteur Stenhouse. On l'obtient sous forme de belles aiguilles cristallines, parfaitement blanches et d'un lustre soyeux, point volatiles, d'une densité de 1,043 à 23° cent. Elles fondent à 43° cent.

*Ether chloroxi-carbonique*, C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O + C<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Cl. — Ce nom a été donné par M. Dumas à un liquide éthéré qui se forme lorsqu'on met en contact de l'alcool absolu le gaz acide chloroxi-carbonique. La densité de cet éther est de 1,133 à 15°; il bout à 94° cent.

*Uréthane*, C<sub>6</sub> H<sub>7</sub> O<sub>4</sub> N. — Cette matière se forme simultanément avec le sel ammoniac quand on dissout l'éther chloroxi-carbonique dans une solution d'ammoniac. Purifiée par la distillation, l'uréthane est d'un blanc de perle et a l'aspect du spermaceti; elle fond au-dessous de 100°

cent. et se volatilise vers 108° cent. sans s'altérer. L'uréthane peut être considéré comme un éther chloroxycarbonique dans lequel le chlore est remplacé par de l'amide,  $C_4 H_5 O + C_2 O_3 (NH_2)$ . Elle peut être aussi envisagée comme résultant de l'union de 2 équivalents d'éther carbonique et d'un équivalent d'urée,  $2 C_5 H_5 O_3 + C_2 O_2 N_2 H_4$ ; c'est même cette considération qui a conduit M. Dumas à l'appeler uréthane.

Nous décrirons quelques autres composés d'éther ou sels neutres d'oxide d'éthyle quand nous parlerons de leurs acides respectifs.

#### Transformation des corps contenant l'éthyle.

Le composé d'alcool et de chlorure de zinc donne, d'après M. Masson, de l'éther et de l'eau quand on le chauffe à 140° cent., et à une plus haute température, entre 160 et 200° cent., deux *hydrocarbures liquides*, dont l'un, qui bout à 100°, est représenté par la formule  $C_8 H_7$ , et l'autre qui bout à 300° cent., a pour composition  $C_8 H_9$ , la somme de ces deux formules  $C_8 H_7 + C_8 H_9 = C_{16} H_{16}$  qui représente le gaz oléfiant. Le liquide, connu depuis si longtemps sous le nom d'*huile de vin*, est probablement l'un de ces deux hydrogènes carbonés. On le trouve dans la cornue où l'on a distillé une grande quantité d'éther sur la chaux.

*Sulfate d'oxide d'éthyle et d'éthérole*,  $C_4 H_5 O, C_4 H_4 + S_2 O_6$ , connu depuis longtemps sous le nom d'*huile douce de vin*, ou d'*huile de vin pesante*. — Ce composé prend naissance lors de la décomposition du sulfate neutre d'oxide d'éthyle qui ne peut exister à l'état de liberté. La meilleure manière de le préparer consiste à distiller 3 atomes de sulfovinate de chaux avec un atome de chaux caustique; on obtient un atome du sulfate d'éthyle et d'éthérole, un atome d'alcool et 4 atomes de sulfate de chaux. Le sulfate d'oxide d'éthyle et d'éthérole est un liquide oléagineux aromatique de

la densité de 1,133, bouillant à 280° cent. Il peut être distillé sans altération lorsqu'il est exempt d'eau; mais il est décomposé par ce liquide et les acides en acide sulfovinique et en éthérole. L'éthérole a été observé pour la première fois par M. Hennel; on l'appelle quelquefois *huile de vin légère*. C'est un liquide oléagineux de la densité de 0,917 bouillant à 280° cent., qui donne par le refroidissement des cristaux d'éthérine qui sont de longs prismes très brillants, fusibles à 100° cent., dont le point d'ébullition est à 260° cent. et d'une densité de 0,980. Ces deux composés, l'éthérole et l'éthérine, sont isomériques et formés de carbone et d'hydrogène dans les mêmes proportions que le gaz oléfiant.

*Acides éthionique et iséthionique.* — Ces acides ont été obtenus pour la première fois par M. Magnus, en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool absolu. M. Regnault a obtenu un composé cristallin d'acide sulfurique anhydre et de gaz oléfiant que l'on peut représenter ou par  $C_4H_4 + 4SO_3$ , ou bien par  $C_4H_4O, S_2O_5 + 2SO_3$ , en supposant qu'il contienne l'acide hyposulfurique uni à une base autre que l'oxide d'éthyle, le tout combiné à de l'acide sulfurique. Magnus a obtenu aussi un composé cristallin en exposant l'alcool absolu à la vapeur d'acide sulfurique anhydre; il nomme *carbyle* ce composé qui semble être le même que celui de M. Regnault. Saturé par du carbonate de baryte, le carbyle donne de l'acide sulfurique libre et de l'éthionate de baryte soluble qui contient les mêmes éléments que le sulfoviniate de la même base, ce qui fait voir que le carbyle s'est emparé des éléments d'un équivalent d'eau. On peut se procurer l'acide *éthionique* en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique dilué à de l'éthionate de baryte. C'est un acide qui a peu de stabilité et qui est décomposé comme l'acide sulfovinique par l'ébullition en alcool et en *acide iséthionique*; celui-ci ne subit pas de décomposition plus avancée. Les sels de l'acide iséthionique, desséchés, sont en quelque sorte isomères avec les sulfo-

vinates. L'acide iséthionique peut être concentré, et il résiste, sans se décomposer, à une température de 150° cent. Tous les sels neutres de cet acide le sont au papier réactif et jouissent d'une stabilité remarquable; car ils ne se décomposent point à une température de 250° cent. Fondus avec un hydrate alcalin, ils laissent pour résidu un mélange de sulfite et de sulfate de l'alcali, d'où l'on infère qu'ils contiennent de l'acide hyposulfurique et non de l'acide sulfurique.

*Iséthionate de baryte.* — On prépare l'iséthionate de baryte en faisant passer du gaz oléfiant pur dans de l'acide sulfurique anhydre liquide ou en saturant, dans un flacon entouré de glace, l'éther avec l'acide sulfurique anhydre. La solution acide est ensuite portée à l'ébullition, afin de chasser l'alcool, puis saturée avec du carbonate de baryte. L'iséthionate de baryte est représenté par la formule  $BaO, C_4H_5O_2 + S_2O_5$ . L'iséthionate de cuivre cristallise en octaèdres réguliers, d'une couleur verte émeraude, qui contiennent deux équivalents d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 250° cent., en devenant blancs et opaques. On ne peut retirer ni alcool ni éther des iséthionates. Ces sels ne contiennent donc point l'éthyle.

On a obtenu deux autres acides de cette classe. L'un l'acide méthionique en saturant l'éther avec de l'acide sulfurique sans refroidir le mélange. La composition du sel qu'il forme avec la baryte a pour formule  $BaO, C_2H_3S_2O_7$ ; l'autre, l'acide althionique, a été trouvé dans le résidu de la préparation du gaz oléfiant au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique. Les sels de cet acide sont isomériques avec les sulfovinates, quoique distincts de ceux-ci par leurs propriétés. (Ettling, Regnault.)

### SECTION III.

#### Séries des composés de l'acétyle.

L'acétyle =  $C_2H_3 = AC$ , est un radical hypothétique,

provenant de l'éthyle auquel on enlève 2 atomes d'hydrogène par oxidation. L'acétyle forme une série de composés oxygénés qui sont :

L'oxide d'acétyle hydraté  $C_4 H_3 O + HO$ .

L'oxide. . . . .  $C_4 H_3 O$  n'est pas connu.

L'acide acéteux. . . .  $C_4 H_3 O_2 + HO$  acide aldéhydique.

L'acide acétique. . . .  $C_4 H_3 O_3 + HO$ .

**Hydrate d'oxide d'acétyle ou aldéhyde.**

*Formule*  $C_4 H_3 O + HO$ . — Parmi les composés que forme l'acétyle, l'aldéhyde occupe la même place que l'alcool parmi ceux que donne l'éthyle. Dœbereiner l'a obtenu le premier, mais impur; et c'est Liebig qui l'a isolé et qui a fait connaître sa véritable nature. L'aldéhyde se produit par l'action des matières oxidantes sur l'alcool; elles lui enlèvent 2 atomes d'hydrogène, et laissent ainsi les éléments de l'aldéhyde. C'est de la sorte qu'il se forme lorsque l'alcool absorbe l'oxygène de l'air dans l'acétification, et qu'il se produit par l'action de l'acide nitrique dilué sur l'alcool. On l'obtient le plus communément en faisant réagir l'acide sulfurique dilué et le peroxide de manganèse sur l'alcool.

Pour préparer l'aldéhyde, on distille à une douce chaleur un mélange de 6 parties d'acide sulfurique, de 4 parties d'eau, de 4 parties d'esprit de vin rectifié, et de 3 ou 4 de peroxide; on recueille les produits de la distillation jusqu'à ce que la masse ne se boursoufle plus dans la cornue. Le liquide qui passe à la distillation est un mélange d'aldéhyde, d'eau et d'autres produits secondaires; on le distille au bain-marie avec son poids de chlorure de calcium, et l'on arrête l'opération lorsqu'il en a passé la moitié. Mais pour purifier l'aldéhyde des corps étrangers qu'il renferme, il faut le saturer d'ammoniaque; à cet effet, on dilue ce dernier produit distillé dans son volume d'éther, et l'on sature

ce mélange à une basse température avec du gaz ammoniac; le composé d'aldéhyde-ammoniac se dépose alors en cristaux incolores, qu'on lave à l'éther et qu'on sèche dans une atmosphère d'air sec. Puis, pour retirer l'aldéhyde pur de ce composé, on le dissout dans 2 parties d'eau auxquelles on ajoute 3 parties d'acide sulfurique dilué dans 4 parties d'eau; on distille, on recueille le produit de la distillation dans un récipient entouré de glace, et enfin on rectifie ce produit sur du chlorure de calcium à une température qui ne doit pas être supérieure à 25 ou 30° cent.

L'aldéhyde est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur particulière, éthérée et suffocante; bouillant à 22° cent., de la densité de 0,790 à 18° cent., neutre et très combustible, et miscible à l'eau et à l'éther. Il se change à l'air en acide acétique par absorption de l'oxygène. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode.

Quand on maintient quelque temps l'aldéhyde pur et anhydre à une température de 0° cent. il perd peu à peu sa propriété de se combiner à l'eau, et se transforme en une masse solide, formée d'aiguilles transparentes; c'est l'*élaldéhyde*, semblable quant à sa composition à l'aldéhyde; il a seulement un poids atomique trois fois plus considérable d'après la densité de sa vapeur. L'*élaldéhyde* fond à 2° cent., et bout à 94° cent.

Le *métaldéhyde* est un autre produit de la condensation des éléments de l'aldéhyde, qui se forme à la température ordinaire, quand on abandonne celui-ci à lui-même pendant quelque temps dans un flacon bien bouché. Le *métaldéhyde* est solide et cristallise en aiguilles transparentes ou en prismes incolores qui atteignent un certain volume peu à peu. Il est volatil à 120° cent., et se condense au contact de l'air en flocons légers ayant l'aspect de la neige. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. La densité de sa vapeur n'a pas encore été déterminée.

L'aldéhyde est susceptible de se combiner directement

avec l'ammoniaque et avec la potasse, et tend par là à se rapprocher du caractère acide.

L'*aldéhyde-ammoniaque*,  $C_4 H_3 O, NH_3 + HO$ , cristallise en rhomboédres aigus, transparents. Ces cristaux fondent entre 70 et 80° cent., et distillent sans subir d'altération à 100° cent.

*Acétal ou composé d'aldéhyde et d'éther*,  $ACO, EO + HO = C_8 H_9 O_3$ . — Sa découverte est due à Doëbereiner qui l'a obtenu en faisant agir l'oxigène sur la vapeur d'alcool en présence du noir de platine. L'acétal est un liquide incolore très fluide, ayant une odeur particulière analogue à celle du vin de Hongrie. Il bout à 95°,2, sa densité est de 0,823 à 20° cent.; il est soluble dans 6 ou 7 parties d'eau, et en toutes proportions dans l'alcool.

*Résine d'aldéhyde*. — La résine d'aldéhyde est un produit de la décomposition de l'aldéhyde par les alcalis, au contact de l'air.

#### Acide acéteux ou acide aldéhydique.

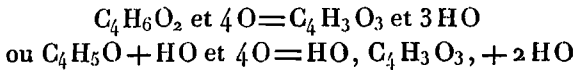
Formule de l'acide hydraté  $C_4 H_3 O_2 + HO = ACO_2 + HO$ .

Cet acide se produit quand on chauffe l'aldéhyde au contact de l'oxide d'argent. Une moitié de l'oxide est réduite à l'état métallique, l'autre moitié s'unit à l'acide aldéhydique formé. Si l'on met dans un tube quelques gouttes d'eau contenant de l'aldéhyde en dissolution, puis un peu de nitrate d'argent, et enfin de l'ammoniaque pour précipiter l'oxide d'argent, et qu'on chauffe ce tube rapidement dans la flamme de la lampe à esprit de vin, l'argent se dépose sur la paroi du tube avec l'aspect métallique. Quand on évapore les sels que forme l'acide aldéhydique, ils deviennent bruns et subissent une décomposition.

#### Acide acétique.

Formule de l'acide hydraté  $HO + C_4 H_3 O_3 = HO + ACO_2$ .

— On sait depuis longtemps que le vinaigre se produit lors de l'exposition à l'air des liqueurs alcooliques telles que le vin, la bière, etc., et c'est l'action remarquable du noir de platine sur l'alcool au contact de l'air observée par le docteur J. Davy, qui a conduit Doebereiner à cette découverte, que l'alcool en absorbant de l'oxygène donne naissance à de l'eau et à de l'acide acétique ou vinaigre sans dégager de l'acide carbonique. Il a vu que les éléments d'un équivalent d'alcool absorbent 4 équivalents d'oxygène et qu'il se forme un équivalent d'acide acétique anhydre et 3 équivalents d'eau.



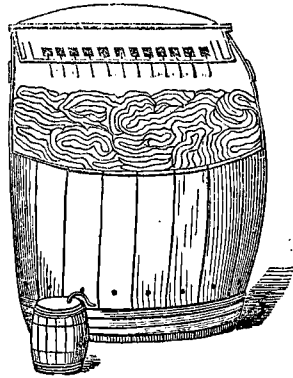
Donc quand l'alcool se convertit en acide acétique, 2 équivalents d'oxygène sont absorbés directement, et 2 équivalents d'oxygène convertissent 2 équivalents d'hydrogène ou eau. L'équivalent d'eau de l'alcool et les 2 équivalents d'eau qui se produisent sont tous retenus et forment un terhydrate d'acide acétique remarquable.

L'alcool pur étendu d'eau et exposé à l'air ne s'acidifie point; les matières organiques étrangères que renferment le vin et la bière, sont nécessaires pour agir comme ferment et pour placer l'alcool dans une condition favorable à l'absorption de l'oxygène. Ce ferment est sans doute une matière azotée oxidable. Certaines espèces de bière dans lesquelles le ferment a été complètement épuisé et précipité par une fermentation vineuse longtemps prolongée, sont incapables de s'acidifier; c'est ce qui a lieu pour la bière de Bavière. Le procédé d'acidification rapide de l'alcool introduit en Allemagne par MM. Wageman et Schnuzenbach, est des plus intéressants sous le point de vue scientifique. On étend l'alcool fort de 4 ou 6 parties d'eau; on y ajoute 1/1000<sup>e</sup> de ferment de moût de bière, de vinaigre ou de miel. Pour acidifier ce liquide on le chauffe à 24° ou 28°,



et on le fait tomber en filet continu dans un tonneau rempli de copeaux de hêtre (fig. 11) et percé de petits trous en bas et en haut pour donner passage à l'air. Comme ce liquide est très divisé, l'absorption de l'oxygène est rapide et élève la température à 38 ou 40° cent. Quand l'alcool a passé trois ou quatre fois dans le tonneau, il est complètement converti en vinaigre; l'opération dure trente-six heures environ.

Fig. 11.



L'addition de certaines substances aromatiques, telles que les huiles essentielles ou la plus petite trace de vinaigre de bois, empêchent l'acétification de l'alcool.

*Vinaigre de bois*, ou acide pirologneux. — L'acide pirologneux se prépare en grand par la distillation du bois, et particulièrement par celle du bois de chêne dont on enlève l'écorce qui sert de tannin. Le liquide aqueux chargé d'acide et la matière goudronneuse qui distillent ensemble se séparent mécaniquement par le repos. On dépouille l'acide d'une portion d'huile empyreumatique qu'il tient en dissolution en le soumettant à la distillation, et pour le purifier complètement on le neutralise avec de la chaux; on fait cristalliser l'acétate de chaux plusieurs fois; l'on décompose ce sel par le sulfate de soude, puis on fait subir la fusion ignée à l'acétate de soude formé afin de volatiliser ou de détruire les huiles empyreumatiques. En distillant 3 parties d'acétate de soude bien desséché et pulvérisé avec 9,7 d'acide sulfurique concentré, on obtient de l'acide acétique concentré et pur. Le premier tiers du liquide distillé contient 2 parties d'acide acétique hydraté qu'il faut redistiller; les deux derniers tiers exposés à un froid de 24 ou 25° donnent le protohydrate d'acide acétique cristallisé pur. Les cristaux

de cet hydrate sont des tables transparentes; ils fondent à une température supérieure à  $17^{\circ}$  en un liquide limpide de la densité de 1,063 qui bout à  $120^{\circ}$ . L'acide acétique a une odeur pénétrante et caractéristique; il forme des ampoules sur la peau comme les acides minéraux; il est miscible à l'eau, l'alcool, l'éther, et à quelques huiles essentielles en toutes proportions, il dissout le camphre et quelques résines. La vapeur de cet acide en ébullition peut être enflammée; elle brûle avec une flamme bleue pâle, en produisant de l'acide carbonique et de l'eau. L'acide nitrique n'a point d'action sur l'acide acétique; l'acide sulfurique le noircit en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfureux.

L'acide acétique protohydraté augmente en quelque sorte de densité lorsqu'on le dilue légèrement, parce qu'il forme un composé d'un équivalent d'acide anhydre et de 3 équiv. d'eau qui présente le maximum de densité, 1,07. La force d'un acide acétique dilué est mesuré par la quantité de marbre que cet acide dissout.

L'acide acétique forme des sels neutres et avec plusieurs oxides métalliques des sous-sels contenant 2 et 3 équiv. de base pour un équivalent d'acide. La plupart de ces sels neutres sont solubles. On reconnaît l'acide acétique dans une combinaison à son odeur caractéristique en-traitant cette combinaison par de l'acide sulfurique concentré. M. Liebig recommande comme la manière la plus certaine de découvrir la présence de l'acide acétique ou d'un acétate dans une substance donnée, de distiller cette substance avec de l'acide sulfurique étendu et de mettre le produit en contact à froid avec de l'oxide de plomb; s'il n'y a pas d'acide acétique, l'oxide de plomb s'y dissout et la dissolution présente une réaction alcaline (1).

*Acétate d'oxide d'éthyle* ou *ether acétique*,  $C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3 = EO$ , A. — L'alcool ne donne qu'une très faible

(1) *Traité de chimie organique*, Paris, 1841, t. 1, p. 398.

quantité d'éther acétique quand on le distille avec de l'acide acétique même très concentré ; on est obligé d'avoir recours à un autre mode de préparation pour obtenir cet éther. On distille à une chaleur d'abord modérée qu'on augmente ensuite, un mélange de 4,5 parties d'alcool fort et 6 parties d'acide sulfurique concentré avec 16 parties d'acétate de plomb anhydre. On neutralise le produit qui passe à la distillation avec un peu de chaux et on le rectifie au bain-marie sur son propre poids de chlorure de calcium dans une cornue tubulée. L'éther acétique est un liquide d'une odeur agréable, rafraîchissante, qu'il communique à certains vinaigres qui le renferment ; sa densité est de 0,89 à 59° ; il bout à 74° centigr. L'acide acétique est soluble dans 7 parties d'eau, et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; il est décomposé par les alcalis avec la plus grande facilité.

L'acide acétique forme des bisels et des sels neutres avec les alcalis. La solution neutre d'*acétate d'ammoniaque*, esprit de *Mindererus*, est employée en médecine. L'*acétate de potasse* se présente sous la forme d'une masse cristalline ; il est anhydre et légèrement déliquescent. L'*acétate de soude* cristallise avec 6 atomes d'eau ; il est soluble dans trois fois son poids d'alcool, a une saveur alcaline fraîche et agréable. L'*acétate de baryte* cristallise au-dessous de 15° cent. avec 3 équiv. d'eau, et est isomorphe avec l'oxide de plomb. A une température plus élevée, il cristallise avec un équiv. d'eau. Il est très soluble dans l'eau et plus à froid qu'à chaud. L'*acétate de strontiane* cristallise au-dessous de 15° cent. ; il contient 4 équiv. d'eau et cristallise au-dessus de cette température, seulement avec un demi-équiv. d'eau. L'*acétate de chaux* cristallise avec de l'eau. Quand on fait bouillir la solution concentrée de ce sel avec du sulfate de soude pour la préparation de l'acétate, il se précipite un sulfate double de chaux et de soude. L'*acétate de magnésie* est très soluble et cristallise avec difficulté.

*Acétate d'alumine.* — L'acétate d'alumine reste en solution quand on précipite une dissolution d'acétate de baryte par une dissolution de sulfate d'alumine. L'acétate d'alumine est d'un grand usage en teinture. Il est décomposé par une simple dessiccation ou par une légère chaleur en acide acétique libre et en sous-acétate d'alumine qui est insoluble. La dissolution de ce sel pur dans l'eau peut bouillir sans se décomposer; mais lorsqu'il contient du sulfate de potasse ou tout autre sel neutre d'un alcali, cette dissolution se trouble bientôt, et il se précipite un sel basique qui se redissout par le refroidissement (Gay-Lussac). L'acétate de manganèse est employé en teinture et se prépare pour cet usage avec de l'acétate de chaux et du sulfate de manganèse. C'est un sel cristallisable; il est soluble dans 3 parties 1/3 d'eau froide et aussi dans l'alcool. L'acétate de zinc cristallise avec 3 atomes d'eau.

L'acétate de fer s'obtient en dissolvant le métal ou son sulfure dans l'acide acétique; il cristallise en petits prismes de couleur verte, qui s'altèrent très promptement à l'air. On emploie comme mordant, pour la teinture en noir, un mélange des acétates de protoxide et de peroxide de fer que l'on prépare en dissolvant de la vieille ferraille dans du vinaigre de bois brut au contact de l'air.

*Acétate de plomb*,  $PbO, (C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ . — On rencontre ce sel très bien cristallisé et très pur dans le commerce. On le prépare généralement en dissolvant la litharge dans l'acide acétique que l'on se procure par la distillation du bois. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, possède une saveur douce et astringente, et est très soluble dans l'eau; 50 parties de sel se dissolvent dans 100 parties d'eau, et une partie dans 8 d'alcool. Il est efflorescent et peut être décomposé en partie par l'acide carbonique de l'air, et devient ainsi partiellement insoluble. Il perd la totalité de son eau quand on le dessèche à la température ordinaire dans le vide. M. Payen a remarqué que l'acétate anhydre

se dépose à l'état cristallin de sa solution dans l'alcool absolu.

L'acétate de plomb tribasique,  $\text{PbO}, (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3) + 2\text{PbO}$ , s'obtient en faisant digérer l'oxide de plomb dans une solution de sel neutre jusqu'à ce que celle-ci soit fortement alcaline. Ainsi préparé, ce sel ne cristallise pas, mais il peut être desséché, et alors il ne contient pas d'eau. Il est très soluble, mais il doit être dissous dans l'eau distillée, car l'eau ordinaire contient de l'acide carbonique et des sels qui précipitent l'oxide de plomb. M. Payen a observé que l'acétate tribasique cristallise promptement en belles aiguilles quand on l'obtient, en ajoutant de l'ammoniaque à une solution modérément concentrée d'acétate neutre. Les cristaux contiennent un équivalent d'eau, qu'ils perdent à  $100^\circ$  centigr. L'acétate d'ammoniaque qui se forme en même temps semble donner de la stabilité au sous-acétate dissous, et empêcher qu'un excès d'ammoniaque au-delà de l'équivalent ne précipite de l'oxide de plomb. Cette solution ammoniacale de sous-acétate de plomb, préparée sans excès d'ammoniaque, est employée comme réactif (1).

L'acétate de plomb sesquibasique,  $3\text{PbO}, 2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3) + 2\text{HO}$ , a été obtenu par Payen en ajoutant 3 équivalents d'acétate neutre à une solution bouillante d'un équivalent de nitrate tribasique. Ce sel se produit aussi quand on chauffe dans une cornue ou dans une capsule de porcelaine de l'acétate de plomb anhydre, jusqu'à ce qu'après avoir été liquide il prenne l'aspect d'une masse poreuse. L'acétate sesquibasique se forme alors par la décomposition de 3 atomes d'acétate de plomb neutre, desquels il se sépare les éléments d'un atome d'acide acétique sous la forme d'acide carbonique et d'acétone (Matteucci, Wœhler). Ce sel basique est très soluble et cristallise en lames nacrées.

L'acétate sexbasique de plomb,  $6\text{PbO}, (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3)$ , s'obtient

(1) *Mémoire sur les acétates et le protoxide de plomb*, par M. Payen, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. LXVI, p. 37.

en laissant tomber goutte à goutte une solution de sel neutre ou d'acétate de plomb tribasique dans de l'ammoniaque en excès. C'est un précipité blanc qui, examiné au microscope, a un aspect cristallin. Il contient un peu d'eau qu'il perd quand on le dessèche dans le vide.

#### Acétates de cuivre.

L'*acétate neutre*,  $\text{CuO}, (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3) + \text{HO}$ , s'obtient en dissolvant l'oxide de cuivre dans l'acide acétique. Il forme de beaux cristaux d'un vert foncé, qui contiennent un équivalent d'eau et qui perdent leur transparence à l'air; ils sont solubles dans cinq fois leur poids d'eau bouillante. Le sel se dépose d'une solution acide au-dessous de 5° centigr., sous formes de cristaux bleus contenant 5HO (Wœhler). Les acétates de cuivre et de potasse s'unissent, équivalent à équivalent, et forment un sel double qui donne des cristaux bleus, contenant 8HO. Le vert-de-gris est un sous-acétate de cuivre. On le prépare en empilant des lames de cuivre au-dessus de marc de raisin en fermentation, ou des draps imprégnés de vinaigre. L'espèce de vert-de-gris d'un bleu pâle qui se présente sous la forme de petites lames cristallines, est un composé défini d'un équivalent d'acide acétique, 2 équivalents d'oxide de cuivre et 6 équivalents d'eau,  $\text{CuO}, (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3) \text{CuO} + 6\text{HO}$ . Les espèces vertes sont des mélanges des acétates *sesqui* et *tribasique* de cuivre et de l'acétate bibasique précédent. L'eau sépare du vert-de-gris le *sesqui acétate*, et le restitue par l'évaporation, quelquefois sous forme d'une masse amorphe, quelquefois en grains cristallins d'une couleur bleu pâle. Il consiste en 2 équivalents d'acide acétique, 3 équivalents d'oxide de cuivre et 6 équivalents d'eau; il perd 3 équivalents d'eau à 100. L'*acétate tribasique* est le résidu insoluble qui reste après qu'on a séparé le *sesqui acétate* du vert-de-gris; il se présente sous forme d'une poudre d'un vert clair qui ne perd rien à 100. Il contient 2 équivalents d'acide acétique,

6 équivalents d'oxide de cuivre et 3 équivalents d'eau (Berzélius). L'acétate de cuivre se combine aussi avec la chaux et avec plusieurs autres sels. Le sel double que forment l'acétate et l'arsenite de cuivre est une poudre cristalline d'un vert d'aigue-marine très éclatant, que l'on emploie en peinture sous le nom de vert de Schweinfurth. On l'obtient en mêlant des solutions bouillantes de parties égales d'acide arsénieux et d'acétate neutre de cuivre, ajoutant au mélange son propre volume d'eau froide, et laissant le tout en repos pendant plusieurs jours. C'est une matière très vénéneuse. D'après l'analyse d'Ehrmann, sa formule est :  $(C_4 H_3 O_3) + 3 (CuO, O_3)$ .

L'acétate d'oxide noir de mercure,  $Hg_2 O, C_4 H_3 O_3$ , se précipite sous forme de lames cristallines lorsqu'on ajoute de l'acide acétique ou un acétate au nitrate; il est anhydre et à peine soluble dans l'eau.

L'acétate d'argent est soluble dans cent fois son poids d'eau froide : aussi se précipite-t-il lorsqu'on mélange deux solutions concentrées, l'une d'acétate de cuivre, l'autre de nitrate d'argent. Il se sépare de sa solution dans l'eau bouillante sous forme d'aiguilles cristallines.

#### SECTION IV.

##### **Produits de l'action du chlore, du brome et de l'iode sur l'éthyle, l'acétyle et les composés de l'éther.**

*Oxichlorure d'acétyle*,  $C_4 H_3 Cl_2 O$ . — C'est un liquide oléagineux, incolore, que l'on obtient en saturant du chlore gazeux l'éther anhydre, en ayant soin de refroidir dans le commencement de l'opération et de chauffer vers la fin. Le chlore enlève 2 atomes d'hydrogène à l'état d'acide hydrochlorique et se substitue à cet hydrogène équivalent pour équivalent; cette action du chlore est analogue à celle de l'oxygène sur l'alcool

L'oxichlorure d'acétyle, chauffé avec du potassium, donne

du chlorure de potassium et un corps gazeux qui ne renferme que la moitié de son contenu en chlore, et dont la composition est  $C_4H_3ClO$  (Malaguti). De l'action du chlore sur la vapeur d'éther sous l'influence des rayons solaires résulte, d'après Regnault, un autre composé cristallin  $C_4Cl_5O$ , dans lequel la totalité de l'hydrogène de l'éther est remplacé par du chlore. Félix d'Arcet a aussi observé dans la préparation de la liqueur des Hollandais la formation d'un produit accessoire qu'il nomme *chloréthéral*, et dont voici la composition ( $C_4H_4ClO$ .)

Il est à remarquer que ce composé, l'oxichlorure d'acétyle et le composé de Regnault, sont des corps dans lesquels 1, 2 et 5 équivalents d'hydrogène de l'oxide d'éthyle sont remplacés par du chlore sans aucun autre changement de composition. Ce sont tous des corps neutres.

*Oxisulfure d'acétyle*,  $C_4H_3S_2O$ . — C'est un composé dans lequel 2 équivalents d'hydrogène de l'oxide d'éthyle sont remplacés par 2 atomes équivalents de soufre; on l'obtient en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur l'oxichlorure d'acétyle. Il se forme aussi dans cette réaction un autre composé dans lequel un équivalent de chlore se substitue à un des deux équivalents de soufre  $C_4H_3ClSO$ .

*Acétate d'oxichlorure d'acétyle*,  $C_4H_3Cl_2O + A$ . — Ce corps prend naissance lors de l'action du chlore sur l'éther acétique. 2 atomes d'hydrogène de cet éther sont remplacés par 2 atomes de chlore, et il se forme donc de l'oxichlorure d'acétyle qui se combine à l'acide acétique. Le benzoate d'oxide d'éthyle donne par l'action du chlore un composé dont voici la formule :  $BzCl + C_4H_3Cl_2O$ .

*Éther chloroxalique*,  $C_6Cl_5O_4$  ou  $C_4Cl_5O + C_2O_3$ , est formé par l'action du chlore sur l'éther oxalique; il est cristallisable, fusible à  $144^\circ$  et non volatile. La *Chloroxaméthane*,  $C_3Cl_5O_4 + C_2O_2NH_2$ , se produit par l'action du gaz ammoniaque sur l'éther chloroxalique; elle est cristallisable, fond à  $134^\circ$  cent., bout au-dessus de  $44^\circ$  cent., et est



volatile. — *Acide chloroxalovinique*. On l'obtient par l'action de l'ammoniaque en dissolution, sur la *chloroxaméthane*. (Malaguti, *An. de Ch.*, t. xxiv, 299.)

*Chlorure d'acétyle*, etc. — La table suivante indique la composition et quelques propriétés de la série des composés formés par Regnault, en traitant le chlorure d'éthyle et les produits obtenus successivement par du chlore (1).

	Densité.	Point d'ébullition.	Densité de vapeur.	
$C_4 H_5 Cl_1$	0,874 (2)	11° cent.	2219	4 vol.
$C_4 H_4 Cl_2$	1,174	64°	3478	
$C_4 H_3 Cl_3$	1,372	25°	4530	
$C_4 H_2 Cl_4$	1,530	102°	5799	
$C_4 H_1 Cl_5$	1,644	146°	6975	

#### Chloral.

Formule :  $C_4 HCl_3 O_2 = C_4 Cl_3 O + HO$ .

Le chloral, dont on doit la découverte à Liébig, peut être considéré comme de l'hydrate d'oxide d'acétyle (aldéhyde) dans lequel la totalité de l'hydrogène de l'acétyle est remplacée par du chlore.

Hydrate d'oxide d'acétyle. . . . .  $C_4 H_3 O + HO$ .

Chloral . . . . .  $C_4 Cl_3 O + HO$ .

On ne peut toutefois le préparer directement par l'action du chlore sur l'aldéhyde, à cause de l'extrême instabilité de celle-ci. On l'obtient en faisant passer du chlore jusqu'à refus dans de l'alcool anhydre. Voici comment on opère : on introduit quelques onces d'alcool parfaitement deflegmé dans une cornue tubulée, dont le bec s'engage dans un réfrigérant; à la tubulure de la cornue on adapte un tube plongeant dans l'alcool; ce tube est en communication avec un appareil qui donne du chlore que l'on dessèche en le

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. xxix, 353.

(2) A 11° cent., les autres entre 18 et 20° cent.

faisant passer dans de l'acide sulfurique concentré que l'on a soin de renouveler. L'appareil étant ainsi disposé, on plonge la panse de la cornue dans l'eau froide pendant les premiers temps de l'opération, ensuite on la chauffe afin d'expulser l'acide hydrochlorique. Dans cette opération, qui dure souvent de douze à quinze heures, il s'absorbe une grande quantité de chlore; et quand elle est complète, ce gaz traverse le liquide en ébullition sans produire d'acide hydrochlorique; on obtient un liquide oléagineux, dense: c'est le chloral hydraté, qui se prend en une masse solide par le refroidissement. Pour le purifier, on fond cette masse solide par l'application d'une douce chaleur, on l'enferme dans une bouteille bien bouchée, avec trois fois son volume d'acide sulfurique, et l'on place ce mélange dans un bain-marie: le chloral impur vient à la surface et s'y rassemble en une couche qui a l'apparence d'une huile limpide; on le retire du flacon et on le fait bouillir quelque temps pour expulser l'acide hydrochlorique libre et l'alcool, enfin on le distille avec son volume d'acide sulfurique pour enlever l'eau qui y adhère. Ce dernier produit peut être considéré comme du chloral pur; il ne contient qu'un peu d'acide hydrochlorique qu'on peut lui enlever en le distillant sur de la chaux délitée et récemment calcinée, et on cesse la distillation quand la chaux n'est plus couverte de liquide. Le chloral que l'on obtient alors est parfaitement pur (Liébig).

Le chloral est un liquide oléagineux, incolore, gras au toucher; il possède une odeur pénétrante, désagréable, qui provoque le larmolement. Sa saveur est d'abord grasse et ensuite caustique. Sa densité est de 1,502 à 18° cent., il bout à 94° cent. et distille sans subir d'altération; la densité de sa vapeur est très proche de 5,000, représentant 4 volumes. (Dumas.)

Le chloral est miscible à l'alcool et à l'éther; il dissout, sans altération apparente, le soufre, le phosphore et l'iode à l'aide de la chaleur.

*Hydrate de chloral.* — Lorsque le chloral se forme quand on fait réagir le chlore sur l'alcool, il s'empare de l'eau qui, avec le chlorure d'éthyle, résulte de l'action de l'acide hydrochlorique à l'état naissant sur l'alcool, si bien que l'on obtient un hydrate de chloral. On peut produire directement cet hydrate en mettant le chloral anhydre en contact avec une petite quantité d'eau; la combinaison se fait immédiatement, avec dégagement de chaleur, et au bout de quelques secondes l'hydrate se dépose sous la forme d'une masse cristalline composée d'aiguilles qui se redissolvent dans une grande quantité d'eau. L'évaporation de la solution aqueuse dans le vide donne l'hydrate en gros cristaux rhomboédriques qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Cette solution est neutre et n'a point d'action sur l'oxide rouge de mercure; l'hydrate desséché distille sans se modifier.

*Chloral insoluble.* — Ainsi que l'aldéhyde, le chloral pur s'altère au bout de quelque temps, et acquiert peu à peu l'aspect de la porcelaine sans changer de poids, soit que les vaisseaux qui le contiennent soient ouverts, soit qu'ils soient hermétiquement fermés. Cette masse ne se dissout point dans l'eau; mais, mise en contact avec une petite quantité de ce liquide, elle se change lentement en hydrate de chloral cristallisé, qui est soluble dans une grande quantité d'eau. Le chloral insoluble est modifié, et, en quelque sorte, altéré dans sa composition par l'acide sulfurique; quand on le lave à l'eau, il l'absorbe et perd de l'acide hydrochlorique. La formule assignée au *chloral insoluble modifié* est  $C_{12}H_4Cl_8O_7$ . Il pourrait donc être formé de chloral, moins 1 équivalent d'acide hydrochlorique, plus 2 équivalents d'eau.

*Action du chlore sur le sulfure d'éther.* — Regnault a observé que le chlore agit vivement sur le sulfure d'éthyle sous l'influence de la lumière: 4 équivalents d'hydrogène sont remplacés dans ce sulfure par 4 équivalents de chlore, et il se forme un composé  $C_4Cl_4HS$ , qui est un liquide fétide, bouillant à 160° cent., de la densité de 1,673 à 24° cent.

o\*

*Acide chloracétique*,  $C_4 Cl_3 O_3 + HO$ . — Cet acide remarquable est de l'acide acétique, dans lequel 3 équiv. d'hydrogène sont remplacés par 3 équiv. de chlore. Sa découverte est due à M. Dumas, qui l'a obtenu en faisant réagir du chlore gazeux sur l'hydrate d'acide acétique dans de grands ballons qu'il expose aux rayons directs du soleil pendant tout un jour. Cet acide cristallise en lames rhomboédriques ou en aiguilles incolores qui attirent rapidement l'humidité de l'air. L'acide chloracétique blanchit la langue; sa vapeur est suffocante; il rougit le papier du tournesol sans le décolorer. Ses cristaux fondent entre 45 et 46° cent. La densité de l'acide fondu à 46° cent. est de 1,617. Il forme des sels qui ont beaucoup d'analogie avec les acétates; ils sont tous solubles, et noircissent par un excès d'alcali plus promptement même que les acétates.

L'acide chloracétique subit une décomposition remarquable quand on le chauffe avec un alcali: il se décompose en perchlorure de formyle, en chlorure métallique, en carbonate et en formiate.

L'acide acétique, dans les mêmes circonstances, donne de l'hydrogène carboné ( $C_2 H_4$ ), et un carbonate alcalin (1).

*Éther chloré pesant*. — Ce corps est le produit principal de l'action du chlore gazeux humide sur l'alcool à 80° cent. Il se précipite du liquide acide quand on ajoute de l'eau. Il est incolore, neutre, de la densité de 1,277, et bout entre 112 et 125° cent. Les résultats des analyses ne s'accordent point. M. Regnault attribue cette différence à l'existence de composés chlorés intermédiaires qui se forment entre l'aldéhyde et le chloral.

Aldéhyde. . . . .	$C_4 H_4 O_2$
Corps intermédiaires. . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_4 H_3 ClO_2 \\ C_4 H_2 Cl_2 O_2 \end{array} \right.$
Chloral. . . . .	$C_4 HCl_3 O_2$

(1) M. Dumas, *Annales de Chimie*; t. xxiii, 77 et 89.

*Bromal.*  $C_4Br_3O + HO$ . — Ce composé, qui correspond au chloral, a été obtenu par M. Lœwig en versant peu à peu 13, 8 parties de brome dans une partie d'alcool refroidi par de la glace. On a soin de n'ajouter de nouveau du brome que lorsque la partie précédente versée a disparu. On le purifie de la même manière que le chloral. Le bromal est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur forte et particulière qui provoque le larmolement; sa saveur est caustique; sa densité est de 3, 34; il entre en ébullition au-dessous de  $100^\circ$ . Il est miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Les alcalis le transforment en formiate et en perbromure de formyle. La solution aqueuse de bromal fournit par l'évaporation un hydrate cristallin contenant 4 équiv. d'eau, et par conséquent 2 équiv. de plus que l'hydrate de chloral.

*Ether bromé.* — Lœwig a observé que le brome, en agissant sur l'éther, produit un corps analogue à l'éther chloré pesant. La composition de ce corps est tout aussi incertaine que celle de l'éther chloré.

*Iodal.* — C'est un liquide oléagineux qui correspond, quant à quelques unes de ses propriétés, au chloral. Il a été obtenu par M. Aimé en faisant réagir, dans une bouteille imparfaitement fermée, 4 parties d'alcool sur une partie d'iode et une partie d'acide nitrique fumant. La composition de l'iodal n'est point fixée d'une manière certaine. M. Johnson avait antérieurement obtenu quelques substances particulières par une action semblable.

*Action du chlorure de cyanogène sur l'alcool.* — Il se produit une matière cristalline légèrement volatile quand on sature de chlore sec un mélange d'alcool et d'acide hydrocyanique très concentré, ou un mélange d'alcool et d'un cyanure métallique. Cette matière cristalline a le lustre de la soie et l'apparence du sulfate de quinine; elle fond à  $120^\circ$  et se sublime en partie. Sa formule empirique est  $C_{16}H_{14}O_8Cl_2N_2$ . Cette formule correspond à 3 équiv. d'al-

déhyde, 3 ( $C_4 H_4 O_2$ ) et 2 équiv. de chlore,  $Cl_2$ , 2 équiv. de cyanogène  $N_2 C_4$ , et 2 équiv. d'eau  $H_2 O_2$  (Stenhouse).

### SECTION V.

#### **Congénères de l'alcool d'une constitution incertaine.**

*Hydrure d'acétyle, gaz oléfiant, étherine, élayle* (Berzélius),  $C_4 H_4 = C_4 H_3, H$  ou  $AcH$ . — On prépare ce gaz en chauffant un mélange d'une partie d'alcool et de 6 à 7 parties d'acide sulfurique concentré. Il se dégage aussi de l'acide sulfureux, de la vapeur d'éther, et du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole. On le purifie en le traitant par du lait de chaux et ensuite par de l'acide sulfurique. M. Mitscherlich trouve qu'il se forme presque exclusivement quand on met l'alcool en contact avec l'huile de vitriol chauffée à  $160^\circ C$ . (page 772).

L'hydrure d'acétyle a une faible odeur étherée; il est légèrement soluble dans l'eau, l'huile de vitriol, l'alcool et l'éther. Il forme un composé cristallin avec l'acide sulfurique anhydre  $C_4 H_4 + 4SO_3$ . Il se combine au chlore gazeux à volume égal et forme un liquide oléagineux (c'est à cette propriété qu'il doit son nom de gaz oléfiant), le chlorhydrate (hydrochlorate) de chlorure d'acétyle, connu sous le nom de liqueur des Hollandais, ou d'huile de gaz oléfiant.

*Chlorhydrate de chlorure d'acétyle*,  $C_4 H_3 Cl, HCl$  ou  $Ac Cl, HCl$ . — On le purifie en le distillant avec de l'eau au bain-marie; pour le priver de l'eau qu'il retient on l'agite dans une bouteille avec de l'acide sulfurique, puis on le distille de nouveau au bain-marie. Ainsi obtenu, c'est un liquide fluide, incolore, d'une odeur étherée, agréable et d'une saveur douce, bouillant à  $82^\circ,4$  cent.; sa densité de vapeur est de 3448,4; il communique son odeur à l'eau sans s'y dissoudre sensiblement. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. On peut le distiller sur

de l'hydrate de potasse sans l'altérer ; toutefois il est détruit peu à peu par une solution alcoolique de potasse ; il se forme par la réaction du chlorure de potassium et du chlorure d'acétyle. Lorsqu'on le chauffe avec du potassium, il y a dégagement d'hydrogène et formation de chlorure d'acétyle :

Le chlorydrate de chlorure d'acétyle absorbe le chlore promptement, et lorsqu'on prolonge l'action de ce gaz on obtient un produit qui à la distillation fournit deux nouveaux composés, l'un  $C_4 H_2 Cl_2 HCl$  à  $115^\circ$  cent., et l'autre  $C_4 H_2 Cl_4$  à  $135^\circ$  cent. Ce dernier, par l'action continue du chlore à la lumière diffuse, et plus rapidement à la lumière directe du soleil, se convertit en protochlorure de carbone cristallin,  $C_4 Cl_6$ .

*Chlorure d'acétyle*,  $C_4 H_3 Cl = Ac Cl$ . — Le chlorure d'acétyle se forme, comme on l'a vu plus haut, lorsqu'on fait réagir une solution alcoolique de potasse sur la liqueur des Hollandais ; pour l'obtenir à l'état de gaz, il suffit de l'application d'une chaleur modérée à cette solution. On le purifie des vapeurs d'alcool et d'eau qu'il contient en le faisant passer à travers de l'acide sulfurique. Le chlorure d'acétyle a une odeur qui rappelle celle de l'ail. Sa densité de vapeur est de 2166 représentant 4 volumes. Il se condense en un liquide limpide =  $17^\circ$  cent.

Le chlorure d'acétyle est absorbé par le perchlorure d'antimoine ( $Sb Cl_5$ ), et quand la solution saturée est diluée dans de l'eau, il se sépare un liquide étheré qui consiste en un mélange de chlorure d'acétyle, d'acide hydrochlorique et d'un nouveau composé  $C_4 H_3 Cl_3$  ou  $C_4 H_2 Cl_2 + HCl$  qui, distillé avec une solution de potasse, se résout en chlorure de potassium, en eau et en un nouveau liquide volatil  $C_4 H_2 Cl_2$  ou  $C_2 H Cl$ . En continuant l'action du chlore on obtient le composé  $C_4 H_2 Cl_4$ , ou plutôt  $C_4 H Cl_3 + HCl$ , car la potasse le transforme en  $C_4 H Cl_3$  et en chlorure de potassium (Regnault).

*Bromhydrate de bromure d'acétyle*,  $C_4 H_3 Br + HBr$ . —

C'est un liquide incolore, bouillant à 129°,5 cent.; on l'obtient en faisant passer le gaz oléfiant dans du brome.

*Bromure d'acétyle*,  $C_4 H_3 Br = ACBr$ . — C'est un corps gazeux de la densité de 3691 dont la préparation est la même que celle du chlorure d'acétyle.

*Iodhydrate d'iodure d'acétyle*,  $C_4 H_3 I + HI$ . — Ce composé se reproduit lentement et se sublime en cristaux blancs quand on abandonne à lui-même dans un flacon un mélange de gaz oléfiant et d'iode à la température ordinaire. Il se prépare mieux, d'après Regnault, lorsqu'on chauffe l'iode à 50 ou 60° cent. dans un vaisseau convenable et y introduisant du gaz oléfiant pur jusqu'à ce que l'iode soit converti en une matière jaune ou blanche pulvérulente. Ce composé fond à 78° cent. et peut être sublimé dans l'hydrure d'éthyle, mais non dans l'air sans se décomposer. Chauffé avec de l'hydrate de potasse et de l'alcool, il dégage du gaz oléfiant et il se produit de l'iodure de potassium, et d'autres produits qui n'ont pas encore été étudiés. L'iodhydrate d'iodure d'acétyle ne donne point de produits correspondant à ceux qui dérivent du chlorhydrate de chlorure d'acétyle quand on le décompose; il est donc très douteux que ces deux corps aient une constitution semblable, comme l'exprime la formule  $C_4 H_3 I + HI$ .

*Chloroplatinate de chlorure d'acétyle*,  $C_4 H_3 Pt Cl_2 = C_4 H_3 Cl + Pt Cl$  ou  $Ac Cl + Pt Cl$ . — Ce composé résulte de l'action du bichlorure de platine sur l'alcool; mais on préfère le préparer avec la combinaison double qu'il forme avec le chlorure de potassium ou le chlorure d'ammonium.

Pour préparer cette combinaison, on dissout dans l'alcool du deutochlorure de platine pur ne contenant pas d'acide nitrique libre; après avoir ajouté à cette dissolution une petite quantité d'acide chlorhydrique et une quantité de chlorure de potassium égale au huitième du poids du deutochlorure de platine employé, on fait digérer le tout, pendant plusieurs heures, à la température de l'eau bouillante.



On enlève l'excès d'alcool par la distillation, et l'on sature le résidu par du carbonate de potasse. En évaporant à une douce chaleur, on obtient la combinaison en question sous forme cristalline; on la purifie par de nouvelles cristallisations.

En évaporant à une douce chaleur, on obtient la combinaison en question sous forme cristalline, on la purifie par de nouvelles cristallisations. (Traité de Liébig.)

On dissout ces cristaux dans une petite quantité d'eau, et l'on ajoute du bichlorure de platine à la dissolution tant qu'il se précipite du double chlorure de platine et de potassium; on obtient un liquide jaune qui, évaporé dans le vide en l'absence de la lumière, laisse une masse d'apparence gommeuse, d'une couleur jaune de miel qui noircit à la lumière : c'est le chloroplatinate de chlorure d'acétyle. Ce sel se dissout lentement dans l'eau et dans l'alcool; ces solutions ont une réaction acide. Si l'on remplace HCl dans la liqueur des Hollandais par le protochlorure de platine, on a deux combinaisons qui peuvent être considérées comme analogues :

Chlorhydrate de chlorure d'acétyle. . . AcCl + HCl.

Chloroplatinate de chlorure d'acétyle. . AcCl + PtCl.

On a proposé plusieurs autres manières d'envisager la constitution de ce dernier sel.

*Chloroplatinate de chlorure d'acétyle et de potassium*, AcCl, PtCl + KCl. — La découverte de ce sel, dont la préparation vient d'être décrite, est due à Berzelius; il cristallise en prismes demi-transparents, réguliers, d'une couleur jaunecitron, qui abandonnent 46,25 p. 100 d'eau de cristallisation à 100° cent., et deviennent tout-à-fait opaques. Il est soluble dans l'alcool, dans 5 parties d'eau chaude, moins soluble à froid. La dissolution est partiellement décomposée quand elle est chauffée à 90°; il se précipite du platine à l'état mé-

tallique, et l'acide hydrochlorique mis en liberté préserve le sel d'une décomposition ultérieure.

Le chlorure d'ammonium et le chlorure de sodium forment des sels doubles correspondant avec le chloroplatinate de chlorure d'éthyle.

*Chloroplatinate ammoniacal de chlorure d'acétyle.* — L'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque donne un précipité jaune-citron avec les solutions de ces doubles composés que nous venons de décrire. Dans ce précipité, le chloroplatinate de chlorure d'acétyle est uni avec les éléments d'un atome d'ammoniaque  $AC Pt Cl_2 + NH_3$ ; il est soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau froide, et la dissolution ne peut être évaporée sans se décomposer.

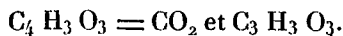
## SECTION VI.

### Produits de l'action de la chaleur sur l'acide acétique des acétates.

#### Acétone.

Syn. *Esprit pyro-acétique, alcool mésoïque, bihydrate de mésoylène* (Kane). Formule empirique,  $C_3 H_3 O$ .

La vapeur de l'acide acétique concentré, en passant à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, se décompose, sans déposer de charbon, en acétone et en un mélange gazeux d'oxide de carbone, d'acide carbonique et d'hydrogène carboné. Si la température est supérieure au rouge sombre, les produits sont : une huile empyreumatique brune, des gaz inflammables et un dépôt de charbon. L'acide acétique anhydre contient les éléments d'un équiv. d'acide carbonique et d'un équiv. d'acétone.



Lorsqu'on distille, à une température capable de les détruire, les acétates des bases puissantes qui retiennent l'acide carbonique à une chaleur rouge, ils donnent des

carbonates, et ne fournissent qu'un seul produit volatil, l'acétone.

Les acétates des terres dont les carbonates se décomposent à la chaleur rouge, tels que l'acétate de magnésie, donnent un mélange d'acétone et d'acide carbonique quand on les soumet à la distillation; enfin, les acétates des bases qui se réduisent facilement, tels que les acétates de cuivre et d'argent, cèdent leur acide acétique à l'état d'hydrate, de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique de l'eau, et de l'acétone; le résidu dans la cornue est un mélange de métal et de charbon très divisé. L'acétone semble être aussi l'un des produits qui résultent de la distillation du sucre et de quelques autres composés terreaux, de carbone, d'oxygène et d'hydrogène avec un alcali.

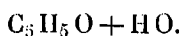
On peut préparer l'acétone en distillant à la température rouge un mélange de 2 parties d'acétate de *plomb cristallisé* et d'une partie de chaux caustique dans une cornue de verre vert lutée avec de la terre à four, et à laquelle on adapte un tube de verre que l'on met en communication avec le réfrigérant de Liébig. Le produit doit être redistillé plusieurs fois sur de la chaux jusqu'à ce que son point d'ébullition reste constant et à 56° cent.

L'acétone est un liquide incolore, limpide, ayant une odeur particulière, pénétrante et très empyreumatique. Sa densité à l'état liquide est presque la même que celle de l'alcool, 0,7921; la densité de sa vapeur est 2,022, celle de l'air étant 1000; sa saveur est désagréable, et rappelle celle de la menthe poivrée. Il est miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Beaucoup de sels qui sont solubles dans l'eau et l'alcool sont insolubles dans l'acétone, tels sont le chlorure de calcium et l'hydrate de potasse; si bien que l'acétone se sépare de l'eau lorsqu'on dissout de semblables sels dans un mélange de ces deux liquides. L'acétone est très inflammable, et brûle avec une flamme blanche.

En rectifiant l'acétone provenant des acétates, il reste dans la cornue un liquide oléagineux, moins volatil, que le docteur Kane a examiné, et qu'il appelle *dumasine*. Cette huile empyreumatique a une odeur désagréable et une saveur brûlante; elle entre en ébullition à 120° cent. Sa composition est exprimée par cette formule:  $C_{10}H_8O$ ; la densité de sa vapeur est 5,204, représentant 4 vol.

La *métacétone*,  $C_5H_5O$ , qui est susceptible aussi de se former dans la décomposition du sucre, a déjà été décrite plus haut.

Le docteur Kane, qui a examiné l'acétone et les produits de sa décomposition, lui a assigné la composition primitive d'un alcool, en doublant son poids atomique et lui donnant pour formule



Les corps qui en dérivent, et sur lesquels jé ne puis insister longuement, ont été nommés par lui suivant cette théorie.

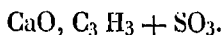
*Mésitylène*,  $C_6H_4$ . — Cet hydrocarbure est un liquide oléagineux, incolore, que l'on se procure en distillant l'acétone avec la moitié de son volume d'acide sulfurique fumant. Il est, sans aucun doute, formé par la soustraction de deux atomes d'eau de l'acétone. L'acide sulfurique, l'acide nitrique et le chlore réagissent sur le mésitylène de la même manière que sur la benzine (benzole). Le mésitylène est plus léger que l'eau; son point d'ébullition est à 135°,5. Si l'on continue la distillation des matières qui fournissent cette huile, on en obtient une autre qui lui ressemble beaucoup, mais dont le point d'ébullition est plus élevé et dont la formule semble être  $C_6H_3$ .

*Oxide de mésityle*,  $C_6H_3O$  (Kane). — On l'obtient en ajoutant de la potasse caustique au chlorure de mésityle; c'est un liquide incolore, limpide, qui ne se mêle point à l'eau et qui a l'odeur de la menthe poivrée; il bout à 248°.

*Chlorure de mésityle*,  $C_6H_5Cl$  (Kane). — Ce chlorure se forme par l'action directe de l'acide hydrochlorique sur l'acétone, ou en ajoutant peu à peu 2 parties de perchlorure de phosphore à une partie d'acétone. Le chlorure de mésityle est plus dense que l'eau, et n'est point miscible à ce liquide.

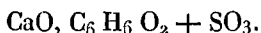
*Chloroplatinate d'oxide de mésityle*,  $C_6H_5O, PCl_2$  (Zeise), nommé par Zeise *métacéchlorplatin*. — On l'obtient en distillant une dissolution d'une partie de bichlorure de platine et de 2 parties  $\frac{1}{2}$  d'acétone. Il reste dans la cornue un résidu brun qui contient une matière résineuse que Zeise nomme *résine de platine*; cette résine, traitée par l'eau, donne une solution de laquelle le composé en question se précipite en petits cristaux jaunes qui ne perdent rien à  $100^\circ$ , et qui sont légèrement solubles dans l'eau; la solution de ces cristaux se décompose à l'ébullition. Quand on distille l'eau-mère d'où ils se sont déposés, on remarque un dégagement de gaz, et il se forme un précipité floconneux noir qui détone par la chaleur. Zeise a nommé ce précipité *pyracéchlorplatin*.

*Acide sulfomésitylique*. — Par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétone, il se forme, entre autres produits, un acide dont le sel de chaux est exprimé par la formule suivante :



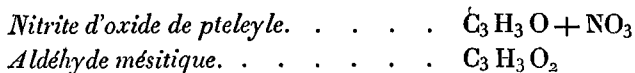
Ce sel perd les éléments d'un demi-équivalent d'eau par la chaleur. L'acide qu'il contient ne correspond point à l'acide sulfovinique; car la capacité de saturation de l'acide sulfurique n'y est pas changée, tandis qu'elle est diminuée de moitié dans l'acide sulfovinique par l'oxide d'éthyle. En outre, l'acétone ne peut être reproduit par l'acide sulfomésitylique; enfin, il ne donne point par une oxidation d'acide particulier, ainsi que le fait l'alcool. On voit donc que l'acétone ne présente pas les trois caractères les plus essentiels d'un alcool.

Quand on mêle 2 volumes d'acétone avec 2 volumes d'acide sulfurique hydraté, qu'on dilue ce mélange dans de l'eau et qu'on le sature avec de la chaux, on obtient un nouveau sel analogue au précédent, mais qui contient deux fois autant d'acétone. Voici quelle est la formule de ce sel :



L'acide libre de ce sel se décompose par l'évaporation.

En faisant réagir l'acide nitrique sur l'acétone, le docteur Kane a obtenu les deux corps suivants, dont la composition toutefois n'est pas bien connue :



Par l'action combinée de l'acide phosphorique, du phosphore et de l'iode sur l'acétone, il se forme deux acides, l'acide *phospho-mésitylique* et l'acide *hyphospho-mésityleux*; la formule du sel barytique de ce dernier acide est  $\text{BaO, C}_6 \text{H}_6 \text{O}_3 \text{P}$ .

*Chloral mésitique*,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{O}_2$  (Dumas, Kane). — On l'obtient en faisant passer du chlore à travers l'acétone, jusqu'à ce que le dégagement d'acide hydrochlorique cesse. C'est un liquide d'une odeur pénétrante insupportable, insoluble dans l'eau, d'une densité de 1,33, et bouillant à 126° cent.

*Chlorure de pteyle*,  $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Cl}$  (Kane). — C'est une substance cristalline que l'on obtient en faisant réagir le chlore sur le mésitylène.

## SECTION VII.

### Composés arséniés dérivés de l'acétyle.

Par la distillation sèche de poids égaux d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, on obtient un liquide remarquable connu sous le nom de *liqueur de Cadet* ou *alcarsine*. On peut supposer que cette substance est formée de 2 équiva-

lents d'acétone, moins 2 équivalents d'acide carbonique, combinés à 1 équivalent d'acide arsénieux.

2	équiv. d'acétone.	. . . . .	$C_5 H_5$	$O_2$
1	» acide arsénieux.	. . . . .		$As O_3$
—2	» acide carbonique	. . . . .	$C_2$	$O_4$
1	» alcarsine.	. . . . .	$C_4 H_6$	$As O$

L'alcarsine a une odeur insupportable; elle est inflammable spontanément à l'air. Son mode de formation et son oxidabilité donnent des raisons de penser qu'elle appartient à la série des acétyles et contient de l'hydrogène arsénié. Dans le tableau suivant de la composition de l'alcarsine et de ses dérivés, on représente l'alcarsine comme contenant l'oxide hypothétique d'acétyle et l'hydrogène arsénié. (Liebig.)

Alcarsine . . . . .	$ACO + As H_3$
Chlorarsine. . . . .	$ACCl + As H_3$
Sulfarsine : . . . . .	$ACS + As H_3$
Cyanarsine. . . . .	$ACCy + As H_3$
Alcargène . . . . .	$ACO_3 + As H_3 + HO$

Toutefois Berzélius n'admet pas la préexistence de l'hydrogène arsénié dans ces composés; il considère l'alcarsine comme l'oxide d'un radical composé qu'il nomme *cacodyle* (de  $\kappa\alpha\kappa\omicron\varsigma$  et  $\delta\delta\upsilon\varsigma$ ) à cause de l'odeur repoussante de l'alcarsine. Cette théorie est adoptée par M. Bunsen, qui a étudié avec habileté les propriétés souvent dangereuses de cette classe de corps. M. Bunsen a réussi à isoler le cacodyle radical supposé de la série.

#### Cacodyle.

Formule :  $C_4 H_5 As = Kd$ .

Le cacodyle est un liquide que l'on obtient en faisant digérer le chlorure de cacodyle avec du zinc métallique à une température de 110° cent. et dissolvant le chlorure de

zinc qui se forme dans l'eau. On dessèche le cacodyle en le distillant sur de la chaux dans une cornue de verre remplie d'acide carbonique, et en le faisant cristalliser plusieurs fois à — 6° cent.

Le cacodyle est un liquide éthéré (ressemblant beaucoup à son oxide); il a une odeur nauséabonde, et cristallise en prismes brillants à — 5°. Il prend feu spontanément à l'air et dans le gaz chlore en répandant des fumées blanches épaisses. Il tombe au fond de l'eau et se dissout dans ce liquide; il est soluble dans l'alcool et l'éther; son point d'ébullition est à 170° cent.; la densité de sa vapeur, d'après l'expérience, est de 7101; d'après le calcul,  $7281 = 2$  vol. Sa vapeur est décomposée par la chaleur rouge en arsenic, en gaz oléfiant et en hydrogène carboné des marais.

*Oxide de cacodyle, alcarsine,  $C_4H_6As + O = KdO$ .* — L'alcarsine se prépare par la distillation sèche d'un mélange de poids égaux d'acétate de potasse et d'acide arsénieux. Il distille en même temps de l'arsenic métallique ainsi que de l'acide acétique et de l'acétone, qui forment une couche dans le réfrigérant au-dessus de l'alcarsine. On obtient celle-ci à l'état pur par des lavages à l'eau privée d'air, et en la distillant sur de la chaux caustique, dans une cornue remplie d'hydrogène, et dont l'air a été soigneusement expulsé. L'oxide de cacodyle se produit aussi par l'oxidation directe du cacodyle et par la réduction partielle de l'acide cacodylique par l'acide phosphoreux.

L'oxide de cacodyle est un liquide éthéré, limpide, d'un pouvoir réfringent considérable = 1,762. Il bout à 150° cent., et se solidifie à — 23° cent. en lames blanches soyeuses. Son odeur est repoussante et rappelle celle de l'hydrogène arsénié; il provoque le larmolement. La densité de sa vapeur est par l'expérience  $7555 = 2$  vol., et 7833 par le calcul. Il prend feu spontanément au contact de l'air, et brûle avec une flamme blanche en répandant une forte odeur. Prise à l'intérieur, l'alcarsine agit comme un violent poison.



L'oxide de cacodyle n'est que légèrement soluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il est soluble dans la potasse caustique qu'il colore en brun; l'acide nitrique dilué le dissout à froid sans dégager de gaz; à chaud il le décompose. L'oxide de cacodyle dissout le phosphore, le soufre et l'iode; la solution d'iode est incolore et laisse déposer des cristaux qui disparaissent quand on ajoute un excès d'iode. L'oxide de cacodyle donne, en se combinant avec l'hydrate d'acide sulfurique, de minces aiguilles qui ont une réaction acide et qui sont déliquescentes. Cet oxide se combine avec les acides et les sels. Quand on mêle sa dissolution alcoolique avec une dissolution de chlorure de mercure, il se forme un précipité blanc, soluble dans l'eau chaude, qui est formé d'un équiv. d'oxide de cacodyle et de 2 équiv. de chlorure de mercure. Cette combinaison est inodore; elle donne, lorsqu'on la traite par l'acide hydrochlorique, du chlorure de mercure et du chlorure de cacodyle. L'oxide de cacodyle forme un composé semblable avec le bromure de mercure, et réduit les sels de sous-oxide et d'oxide de mercure.

*Acide cacodylique, alcargène*,  $\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_6\text{AsO}_3 = \text{HO} + \text{KdO}_3$ . — Le cacodyle et son oxide, abandonnés sous l'eau à l'action de l'air, s'oxident de manière à donner de l'acide cacodylique. Cet acide, hydraté, cristallise en larges prismes incolores. Il est inodore, fusible, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et n'est point vénéneux. Le chlorure de zinc le fait passer à l'état de chlorure de cacodyle, l'acide phosphoreux le ramène à l'état d'oxide de cacodyle. L'alcargène a une faible réaction acide; il se combine avec les alcalis en donnant naissance à des composés qui ont l'aspect de la gomme, et qu'on ne peut obtenir sous des formes régulières. Il se dissout dans l'hydrate d'acide sulfurique sans se modifier; il n'est point attaqué par l'acide sulfurique anhydre, et s'oxide avec difficulté par l'acide nitrique et l'eau régale. M. Bunsen ajoute un atome d'oxigène à la formule

que nous avons donnée de l'alcargène; mais M. Liebig a fait voir que cette formule s'accorde mieux avec l'analyse.

*Sulfure de cacodyle*,  $C_4 H_6 HS + S = Kd S$ . — On peut l'obtenir directement en unissant le cacodyle avec un équivalent de soufre ou bien en distillant un mélange de chlorure de cacodyle et de sulfure de potassium. Ce corps se forme aussi lors de la décomposition de l'oxide de cacodyle par l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide éthéré d'une odeur extrêmement désagréable; il ne répand point de fumée à l'air, est plus pesant que l'eau et insoluble dans ce liquide. La densité de sa vapeur est, d'après l'expérience,  $7810 = 2$  vol. et par le calcul  $8590$ . Il se décompose par l'acide hydrochlorique en hydrogène sulfuré et en chlorure de cacodyle.

*Persulfure de cacodyle* de la composition  $2 C_4 H_6 AS + 5 S = Kd + 5 S$ . — Le persulfure de cacodyle se forme quand on dissout du soufre dans le composé précédent ou dans le cacodyle lui-même. Il peut cristalliser de sa solution dans l'éther en prismes incolores qui fondent à  $43^\circ$  cent. On a obtenu le *protoséléniure de cacodyle*.

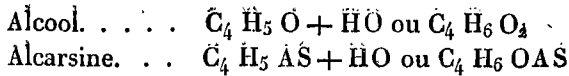
*Chlorure de cacodyle*,  $C_4 H_6 AS + Cl = Kd + Cl$ . — Le chlorure de cacodyle se prépare en faisant digérer l'oxide de cacodyle avec de l'acide hydrochlorique ou par l'action lente du chlore sur le cacodyle. C'est un liquide incolore éthéré qui ne fume point à l'air et ne se solidifie qu'à  $-45^\circ$  cent.; il se réduit un peu au-dessus de  $100^\circ$  cent. en une vapeur blanche qui s'enflamme au contact de l'air et dont l'odeur est extrêmement pénétrante. La densité de cette vapeur est d'après l'expérience  $4560 = 2$  vol., d'après le calcul  $4860$ : Le chlorure de cacodyle se combine avec les chlorures métalliques. Le cacodyle forme des composés analogues au chlorure avec le brome, l'iode et le fluor.

L'*oxichlorure de cacodyle*,  $Kd O + 3 K Cl$ , se forme en traitant le chlorure de cacodyle par l'eau, ou en distillant ce sel avec l'acide hydrochlorique. La densité de sa vapeur

est d'après l'expérience 5460 représentant 3 vol. et d'après le calcul 5300. C'est un liquide analogue à l'oxide de cacodyle; il bout à 109° cent. Les composés correspondants d'oxibromure et d'oxy-iodure ont été formés.

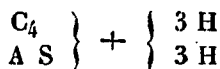
Le cyanure de cacodyle,  $C_4 H_6 As + NC_2 = Kd Cy$ , s'obtient par la distillation de l'acide hydrocyanique concentré ou la solution de cyanure de mercure avec l'oxide de cacodyle. Le cyanure de cacodyle cristallise en prismes effilés ayant l'éclat du diamant; il émet une odeur forte insupportable. Il est soluble dans l'eau, fusible à 33° cent. et cristallise par le refroidissement. Sa densité, à l'état de vapeur, est d'après l'expérience  $4650 = 4 \text{ vol.}$ , par le calcul on trouve que cette densité = 4540. Le cyanure de cacodyle est le plus vénéneux des composés du cacodyle.

L'oxide de cacodyle ou alcarsine correspond quant à ses propriétés à l'alcool, si l'on suppose AS être équivalent à O.



Et comme l'alcarsine est l'oxide du radical cacodyle  $C_4 H_6 AS$ , en poursuivant l'analogie, l'alcool serait l'oxide du radical correspondant  $C_4 H_5 O$ . Du reste, et jusqu'à ce que M. Bunsen ait fait à ce sujet de nouvelles recherches que les chimistes attendent avec intérêt, on doutera que l'arsenic dans l'alcarsine joue le même rôle que l'oxigène dans l'alcool où qu'il y ait aucune relation proche entre ces deux combinaisons, l'alcarsine et l'alcool. Il est même possible que leur arrangement moléculaire soit très différent, car dans l'éther, principe constituant de l'alcool, il y a probablement 4 C zinceux ou positifs et 5 H + O chloreux ou négatifs; tandis que dans le cacodyle il y a 4 C + AS zinceux et 6 H chloreux, de sorte qu'en plaçant le principe constituant zinceux à gauche comme c'est l'usage, et le principe consti-

tuant chloreux à droite, nous avons pour le cacodyle la formule moléculaire suivante :



Le cacodyle est alors représenté comme résultant de l'association de l'acétyle et de l'hydrogène arsénié, formant ensemble un radical composé qui est combiné dans l'alcarsine avec 1 atome d'oxygène et dans l'alcargène avec 3 atomes d'oxygène.

### SECTION VIII.

#### **De la relation qui existe entre les séries de composés que forment l'ammonium et l'éthyle.**

Il existe entre ces deux séries un parallélisme très intéressant que le docteur Kane a signalé pour la première fois à l'attention des chimistes. On observe qu'il y a entre l'acétyle et l'éthyle la même relation qu'entre l'amide et l'ammonium, et que le radical le plus complexe dans les deux cas contient 2 équiv. d'hydrogène de plus que le radical le moins complexe. Nous pouvons supposer que les combinaisons de l'éthyle renferment l'acétyle, de même qu'on suppose que ceux de l'ammonium contiennent l'amide; alors l'analogie entre beaucoup de composés de l'ammonium et de l'éthyle devient frappante. La principale différence qui existe entre les combinaisons étherées et les combinaisons ammoniacales repose sur les propriétés chimiques de leurs radicaux; l'acétyle étant susceptible de former des acides, tandis que l'amide ne jouit pas de cette faculté.

En désignant par Ad la combinaison  $\text{NH}_2 =$  amide, et par Ac la combinaison  $\text{C}_2\text{H}_3 =$  acétyle, nous aurons alors les combinaisons correspondantes que voici (Traité de Liebig) :

COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE.

Ac = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> == acétyle  
 AcH == gaz oléfiant  
 AcH<sub>2</sub> == éthyle  
 AcH<sub>3</sub>O == éther  
 AcH<sub>2</sub>Cl == chlorure d'éthyle  
 AcH<sub>2</sub>Br == bromure d'éthyle  
 AcH<sub>2</sub>I == iodure d'éthyle  
 AcH<sub>2</sub>O + 1 at. d'acide == sels d'oxide d'éthyle  
 AcH<sub>2</sub>O + HO == alcool

AcH<sub>3</sub>S + HS == sulfhydrate de sulfure d'é-  
 thyle (mercaptan.)  
 AcH<sub>2</sub>O + CS<sub>2</sub> == acide xanthique  
 AcPt + PtCl<sub>2</sub> == combinaison de platine de  
 ZEISE (acide)

Ac, 2 PtCl + KCl

tassium

Ac, 2 PtCl + AdH<sub>2</sub>Cl == *id.* avec le sel ammoniac  
 AcH == hydrure d'acétyle  
 AcH + 2 SO == acide sulfacétylique

COMBINAISONS DE L'AMIDE.

Ad == NH<sub>3</sub> == amide  
 AdH == ammoniac  
 AdH<sub>2</sub> == ammonium  
 AdH<sub>2</sub>O == oxide d'ammonium  
 AdH<sub>2</sub>Cl == chlorure d'ammonium  
 AdH<sub>2</sub>Br == bromure d'ammonium  
 AdH<sub>2</sub>I == iodure d'ammonium  
 AdH<sub>2</sub>O + 1 at. d'acide == sels d'oxide d'ammonium  
 AdH<sub>2</sub>O + HO == combinaison renferm. dans  
 le sulfate d'ammonium

== sulfhydrate de sulfure d'am-  
 monium  
 == sulfocarbonate d'ammon.  
 == précipité blanc de mercure.

== base de platine de Gros

== chlorhydrate de cette base  
 == hydrure d'amide  
 == sulfate d'ammoniac an-  
 hydre de Rose

## COMBINAISONS DE L'AMIDE.

## COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE.

AcO	== oxyde d'acétyle
AcCl	== chlorure d'acétyle.
AcBr	== bromure d'acétyle
AcO + HO	== hydrate d'oxyde d'acétyle
AcCl + HCl	== chlorhyd. de chlor. d'acét. (liqueur des Hollandais).
AcBr + HBr	== bromhydrate de bromure d'acétyle
AcCl + PtCl	== chloroplatine de chlorure d'acétyle (ZEISE)
2 Ac + CO	== ? (1)
	Ad + CO == carbamide
	2 Ad + 2 CO == urée
	Ad + 2 CO == oxamide
Ac + Bz	== huile de cannelle (DUMAS) Ad + Bz == benzamide
AcBz + NO <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	== nitrate d'huile de cannelle Ad Bz + C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> + HO == acide bippurique
AcH <sub>2</sub> O + 2 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	== bi-oxalate d'oxyde d'éthyle
AcH <sub>2</sub> Ad + 2 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	== axaméthane (DUMAS)

(1) *Remarque.* Ac O == camphre de l'essence de girofle (DUMAS)? santonine (ERTLING)? Ac, 2 CO == mannite == C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> O + 4 H<sub>2</sub>O. La caféine, l'asparagine et plusieurs autres substances se rangent encore dans la série de l'acétyle.

COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE.

- $\text{AcO} + \text{O}$  == acide aldéhydique  
 $\text{AcO} + \text{O}_2 = \text{AcO}_3$  == acide acétiq.ue  
 $\text{AcO} + \text{Cl}$  } == combinaisons de MALAGUTI  
 $\text{S}$  }  
 $\text{AcO} + \text{S}_4$   
 $\text{AcCl} + \text{Cl}_2 = \text{AcCl}_3$  == perchlorure d'acétyle (RE-  
 GNAULT)

Substitutions de l'hydrogène de l'acétyle par le chlore.

- $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} + \text{HO}$  == aldéhyde  $\text{NH}_2$   
 $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{O} + \text{HO}$  == chloral  $\text{NO}_2$   
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + \text{HO}$  == acide acétiq.ue  $\text{NC}_2$   
 $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{O}_3 + \text{HO}$  == acide chloracét. (DUMAS)  $\text{NS}_2\text{S}$   
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{H}$  == gaz oléfiant  
 $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{Cl}_3$  == deutochlorure de carbone.  
 $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{Cl}_3$  == perchlorure de carbone cor-  
 respondant à l'acide acé-  
 tique anhydre  
 $\text{C}_4\text{Cl}_3 + \text{BzCl}$  == chlorocinnose (DUMAS)

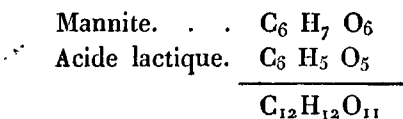
Substitution de l'hydrogène de l'amide.

- == amide  
 == deutoxide d'azote  
 == cyanogène  
 == azoture de soufre (SOUBEI-  
 RAN), etc.

## SECTION IX.

**Fermentations visqueuse et lactique.**

A une température comprise entre 30 et 40° cent., les jus sucrés des plantes qui contiennent de l'albumine et d'autres matières azotées subissent une fermentation particulière que l'on nomme visqueuse, parce qu'il se produit une matière de même composition que la gomme arabique qui rend le liquide fermenté visqueux et épais. Cette fermentation diffère de la fermentation alcoolique; car, outre ce produit gommeux, il se forme des gaz combustibles qui se dégagent avec l'acide carbonique; et si l'on examine le liquide après que le dégagement de gaz a cessé, on n'y trouve plus d'alcool; il renferme la matière gommeuse que j'ai signalée et deux nouvelles substances, l'acide lactique et la mannite, qui à elles deux contiennent les éléments du sucre de raisin, moins un équiv. d'oxygène.



MM. Boutron et Fremy ont dernièrement observé que la formation de l'acide lactique précède celle des autres produits, si bien qu'on peut l'obtenir seul et sans dégagement de gaz ou formation de mannite. La diastase et le caséum, après avoir été modifiés par quelques jours d'exposition à l'air humide, sont de toutes les matières organiques les plus efficaces pour déterminer la fermentation lactique.

L'air n'intervient pas par ses éléments, si ce n'est pour transformer la matière animale en ferment lactique. Les membranes de l'estomac du chien ou du veau, lavées à l'eau fraîche et froide, n'ont point d'action sur les substances neutres, telles que la dextrine, le sucre; mais si on les



conserve pendant quelque temps dans l'eau, elles acquièrent de nouveau la propriété de transformer ces mêmes matières rapidement en acide lactique. Ces membranes quelquefois produisent un autre acide différent de l'acide lactique, et dont le sel de chaux est insoluble dans l'alcool, tandis que le lactate de chaux est soluble dans ce liquide. Lorsqu'on abandonne la diastase pendant deux ou trois jours à l'air humide, elle se modifie et acquiert la propriété de transformer l'amidon en acide lactique, en le faisant passer probablement par l'état intermédiaire de dextrine. De là vient que de l'eau à 20 ou 25° s'échauffe et se charge de beaucoup d'acide lactique quelque temps après que l'on y a jeté du malt humide exposé à l'air pendant deux ou trois jours et broyé ensuite; la fermentation qui s'établit alors est purement lactique et ne donne point lieu à une production de mannite.

Pendant certaines matières animales, préparées d'une semblable manière, modifient souvent le sucre d'une manière différente; il se forme très peu d'acide lactique et une quantité considérable de mannite et de matière visqueuse. Fréquemment aussi le sucre se transforme en alcool et en acide carbonique. Les ferments albumineux, aux différents temps de leur décomposition, excitent des fermentations différentes. (*Annales de chimie*, etc., 3<sup>e</sup> série, II, 257).

#### Acide lactique.

Formule de l'acide combiné avec le zinc :  $C_6H_5O_5 = \bar{L}$  ;  
de l'acide hydraté :  $HO + C_6H_5O_5 = HO\bar{L}$  ; de l'acide sublimé :  $C_6H_4O_4$ .

Les autres sources d'acide lactique sont : le petit-lait aigri, l'urine humaine, et probablement la plupart des autres fluides animaux, le suc fermenté de choux ou choucroute, les extraits fermentés du riz et de la noix vomique, la lessive épuisée des tanneurs et l'eau acide des manufactures

d'amidon; c'est même de ces eaux qu'on le retire pour les besoins du commerce.

Le procédé de préparation de l'acide lactique recommandé par Boutron et Fremy, consiste à faire un mélange de 8 à 12 pintes de lait avec une solution de 8 à 12 onces de sucre de lait dans l'eau, et à abandonner ce mélange pendant plusieurs jours au contact de l'air dans des vaisseaux ouverts et à une température de 30 ou 40°. Lorsque la liqueur est très acide, on la neutralise avec du carbonate de soude; après 24 ou 30 heures, si la liqueur redevient acide, on la sature de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le sucre de lait soit converti en acide lactique. Quand on suppose que la transformation est complète, on fait bouillir le lait afin de coaguler le caséum, on filtre, et l'on évapore à consistance sirupeuse avec précaution et à une température modérée. On reprend le produit de l'évaporation par l'alcool à 38° afin de dissoudre le lactate de soude; on ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique; il se forme du sulfate de soude qui se précipite, et l'acide lactique, à peu près pur, reste en dissolution. Pour le purifier, il faut le faire passer sur de la chaux et faire cristalliser le lactate de chaux. On le chasse ensuite de ce sel au moyen de l'acide sulfurique.

Concentré au maximum par l'évaporation, l'acide lactique est incolore, incristallisable, de la densité de 1,215, inodore, et possède une saveur acide très prononcée, qui est à peine sensible quand l'acide est dilué; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide lactique jouit de la propriété de dissoudre le phosphate de chaux, et diffère en cela de quelques acides, particulièrement de l'acide acétique, il coagule le lait chaud. Porté à une température de 250°; il subit une décomposition; il se forme de l'eau, des produits variés, et une matière cristalline blanche dont la composition est représentée par la formule  $C_6 H_4 O_4$ : c'est de l'acide lactique

anhydre, moins un équiv. d'eau. On peut purifier cette matière, qui est un nouvel acide, en dissolvant le sublimé dans l'alcool bouillant; elle se précipite par le refroidissement en tables rhomboïdales d'une blancheur éclatante, d'une saveur faiblement acide, fusibles, et se sublimant à 107<sup>a</sup> cent. sans éprouver d'altération. Ces cristaux se dissolvent lentement dans l'eau froide et avec facilité dans l'eau bouillante, parce que, dans cette circonstance, ils s'emparent de 2 équiv. d'eau et repassent à l'état d'acide lactique hydraté.

Dans les lactates l'eau basique de l'acide est remplacée par un oxide métallique; on ne connaît point de lactates acides, et l'on pense que l'acide lactique forme quelques sels basiques avec le zinc et des métaux magnésiens; mais ces sels n'ont point été étudiés. Les lactates sont solubles dans l'eau; celui de zinc est à peine soluble dans ce liquide.

*Lactates.* — On n'a point encore formé le lactate d'oxide d'éthyle. Les lactates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont déliquescents et n'affectent aucune forme régulière: il en est de même pour le lactate de baryte. Le lactate de chaux entre pour 2 ou 3 pour cent dans la noix vomique. Il cristallise en aiguilles qui partent d'un centre commun et qui contiennent 5 équiv. d'eau de cristallisation. Le lactate de zinc cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en prismes à 4 pans, à sommets tronqués, obliques, qui contiennent 3 équiv. d'eau de cristallisation. L'alcool produit dans la solution aqueuse de ce sel un précipité blanc d'un sel basique qui se dissout dans l'eau, cristallise et semble contenir 3 équiv. d'oxide de zinc. Le lactate de magnésie cristallise en petites lames contenant 3 équiv. d'eau; il se dissout dans 30 parties d'eau froide. Les lactates d'alumine, de nickel, de plomb, de mercure, sont très solubles dans l'eau et n'ont point de formes cristallines, régulières. Les lactates de protoxide de fer  $\text{Fe O, } \bar{\text{L}} + 3\text{HO,}$  d'oxide de cuivre  $\text{Cu O } \bar{\text{L}} + 2\text{HO}$  et d'argent sont incristallisables.

Le lactate d'urée (1) a été découvert par MM. Cap et Henry dans l'urine; on peut le former artificiellement par double décomposition du lactate de chaux et de l'oxalate d'urée; on sépare l'oxalate de chaux par le filtre, et l'on évapore le liquide à une douce chaleur, puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Le lactate d'urée cristallise en aiguilles hexagonales, déliquescentes, incolores, ayant une saveur mordicante et fraîche à la fois. A une température modérée il fond et se sublime sans éprouver d'altération. Le lactate d'urée diffère de l'oxalate et du nitrate d'urée en ce qu'il ne contient point un équivalent d'eau comme ces sels.

## SECTION X.

### Huile de pomme de terre et corps qui en dérivent.

#### Série des composés de l'amyle.

*Amyle*,  $C_{10}H_{22} = Ayl.$  — C'est un radical hypothétique dont l'oxide hydraté est connu depuis longtemps, tel qu'il se produit dans la fermentation du grain et de la pomme de terre, sous le nom de *fuselæhl* en Allemagne, et d'huile de *pommes de terre* en France. M. Cahours a soumis ce corps à un examen très attentif (*Ann. de chim.*, etc., LXX, 81; LXXV, 193). Il existe entre l'huile de pommes de terre et l'alcool une analogie frappante, si bien qu'il y a tout lieu de considérer cette huile comme un alcool.

Le tableau suivant des deux séries de composés de l'éthyle et de l'amyle met suffisamment en évidence cette analogie.

(1) Des expériences récentes de M. Pelouze ont mis en doute l'existence du lactate d'urée; ce sel ne peut être formé ni directement avec l'acide lactique et l'urée, ni par double échange; l'urée cristallise au sein de l'acide lactique sans se combiner. Ces observations sont postérieures à la publication du texte anglais. T.

SÉRIE DE L'ÉTHYLE.		SÉRIE DE L'AMYLE.	
Alcool	$C_4H_5O, HO$	Huile de pommes de terre	$C_{10}H_{11}O, HO$
Éther	$C_4H_5O$	Éther amylique	$C_{10}H_{11}O$ (inconnu)
Éther chlorhydrique	$C_4H_5Cl$	Chlorure d'amyle	$C_{10}H_{11}Cl$
Éther bromhydrique	$C_4H_5Br$	Bromure	$C_{10}H_{11}Br$
Éther iodhydrique	$C_4H_5I$	Iodure	$C_{10}H_{11}I$
Acide sulfovinique	$HO, C_4H_5O, S_2O_6$	Acide sulfo-amylique	$HO, C_{10}H_{11}O, S_2O_6$
Sulfoviniate de baryte	$BaO, C_4H_5O, S_2O_6$	Sulfo-amyliate de baryte	$BaO, C_{10}H_{11}O, S_2O_6$
Éther acétique	$C_4H_5O, C_4H_3O_3$	Acétate d'oxide d'amyle	$C_{10}H_{11}O, C_4H_3O_3$
Éther acétique chloré	$\frac{H_3}{C_4}Cl_2, C_4H_3O_3$	<i>Id.</i> chloré	$\frac{H_9}{C_{10}}O, C_4H_3O$
Gaz oléfiant (étherène).	$C_4H_4$	Amylène	$C_{10}H_{10}$
Aldéhyde	$C_4H_3O, HO$	Aldéhyde amylique	$C_{10}H_9O, HO$
Acide acétique	$C_4H_3O_3, HO$	Acide valérique	$C_{10}H_9O_3, HO$

**Hydrate d'oxide d'amyle, huile de pommes de terre.**

Syn. *Alcool amylique, bihydrate d'amylène*,  $C_{10}H_{11}O$ , HO (Dumas.)

Lorsqu'on distille l'esprit de pommes de terre, il passe vers la fin du travail un liquide laiteux d'où il se dépose au bout d'un certain temps une huile; c'est l'hydrate d'oxide d'amyle mélangée avec à peu près son poids d'eau et d'alcool. Pour purifier ce produit brut on l'agite avec de l'eau plusieurs fois; on le laisse au contact du chlorure de calcium pendant quelque temps et on le redistille

L'eau et l'alcool passent en premier lieu, et le point d'ébullition monte à 132° cent.; alors on change de récipient et le liquide qui distille est le produit pur.

L'hydrate d'oxide d'amyle est un liquide incolore, limpide, oléagineux, dont l'odeur d'abord est agréable et ensuite fétide et nauséabonde. L'inspiration de sa vapeur occasionne dès douleurs spasmodiques qui provoquent la toux et des vomissements; elle brûle avec une flamme blanche, bleuâtre. Elle tache le papier, mais la tache disparaît au bout de quelque temps; sa saveur est très acide. La densité de ce liquide est 0,8124 à 15°, son point d'ébullition est à 132°,6; la densité de sa vapeur est 3147 = 4 vol.; elle se solidifie à —19 ou 20° en lames cristallines. L'huile de pommes de terre est soluble dans l'eau, et lui communique l'odeur qui lui est propre; elle est soluble dans l'acide acétique, l'alcool et les huiles essentielles. Elle est miscible avec les dissolutions de potasse et de soude, et si on la chauffe avec les hydrates de ces alcalis, il se dégage de l'hydrogène et il se forme du valérate de potasse. Distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, elle cède un hydrogène carboné, liquide auquel Cahours a donné le nom d'*amylène*. L'hydrate d'oxide d'amyle s'unit directement avec le bichlorure d'étain, suivant Gerhardt, et forme un composé cristallin que l'eau décompose.

*Chlorure d'amylo*,  $C_{14}H_{11}Cl = AylCl$ . — Cette combinaison s'obtient par la distillation de poids égaux d'huile de pommes de terre et de perchlorure de phosphore. A l'état de pureté, elle est incolore, liquide, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, bout à 102° cent., est parfaitement neutre au papier réactif, et n'a point d'action sur la solution de nitrate d'argent.

*Chlorure d'amylo chloruré*,  $C_{10}\frac{H_3}{Cl_8}Cl$ . — Ce corps est le dernier produit qui se forme lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'huile de pommes de terre dans un flacon exposé à l'action des rayons solaires. Dans cette réaction, il se substitue 8 équiv. de chlore et 8 équiv. d'hydrogène. C'est un liquide incolore; d'une odeur forte rappelant celle du camphre.

Le bromure et l'iodure d'amylo ont été obtenus par Cahours. Les alcalis dissous dans l'eau les attaquent difficilement, tandis que les mêmes agents dissous dans l'alcool les décomposent avec facilité. L'iodure d'amylo s'obtient en distillant à une douce chaleur un mélange de 8 parties d'iode, 15 parties d'hydrate d'oxyde d'amylo et une partie de phosphore; la densité de sa vapeur est 6675, représentant 4 vol.

*Sulfate acide d'oxyde d'amylo; acide sulfo-amylique*. — On l'obtient en décomposant le sel qu'il forme avec la baryte par de l'acide sulfurique dilué. On peut l'évaporer à consistance sirupeuse à l'air ou dans le vide, et alors on l'obtient quelquefois sous forme de petites aiguilles très fines. Sa solution dans l'eau est décomposée par la chaleur. Neutralisé avec les bases, l'acide sulfo-amylique forme une classe de sels, les sulfo-amylicates, qui sont solubles dans l'eau.

*Sulfate d'oxyde d'amylo et de baryte*,  $BaO, AylO, S_2O_6 + 3HO$ . — Ce sel se prépare en neutralisant un mélange de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'hydrate d'oxyde d'amylo avec du carbonate de baryte. Il se précipite du sul-

fate de baryte, tandis que le sulfate d'oxide d'amyle et de baryte est retenu en solution dans l'eau; on le décolore par le charbon animal, et on le fait cristalliser par évaporation. Ses cristaux sont des lames d'un blanc de perle, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther. Elles contiennent 3 équiv. d'eau; chauffées à 100°, elles perdent un de ces 3 équiv. d'eau; à 200° cent. elles se décomposent. Leur solution se décompose à l'ébullition avec dégagement d'oxide d'amyle.

*Sulfate d'oxide d'amyle et de potasse.* — Il cristallise en aiguilles ou en lames incolores groupées autour d'un centre commun, très solubles dans l'eau et l'alcool, et d'une saveur très amère.

*Sulfate d'oxide d'amyle et de plomb.* — Il cristallise avec 2 équiv. d'eau; la solution de ce sel est décomposée par l'ébullition de même que le sel de baryte. Le sel de *chaux* a une composition analogue.

*Acétate d'oxide d'amyle*,  $C_{10}H_{11}O, C_4H_3O_3 = AylO, AC O_3$ . — On le produit en distillant un mélange de 2 parties d'acétate de potasse, d'une partie d'hydrate d'oxide d'amyle et d'une partie d'acide sulfurique concentré. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique et éthérée, bouillant à 125°, moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de pommes de terre. Une solution aqueuse de potasse l'altère lentement. La solution alcoolique de cet alcali, au contraire, l'altère avec rapidité; il se produit un acétate alcalin, et il se régénère de l'huile de pommes de terre. La densité de sa vapeur est 4475 = 4 vol.

*Acétate d'oxide d'amyle chloré*,  $C_{10} \frac{H_9}{Cl_2} O + C_4 H_3 O_3$ . —

Cette combinaison se forme, quand on sature l'acétate d'oxide d'amyle avec du gaz chlore. C'est un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau; qui correspond, quant à



sa composition, à l'éther acétique chloré de Malaguti; il jaunit et s'altère au-dessus de 150° cent.; exposé de nouveau à l'action du gaz chlore, il donne un composé cristallin qui contient plus de chlore, et qui n'a pas encore été analysé.

*Acide valérique ou valérianique*, HO, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>. — L'huile de pommes de terre s'acidifie au contact de l'air. M. Cahours a observé que, lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte l'huile au contact de l'air sur du noir de platine chaud, de manière à l'humecter, il se volatilise un liquide acide qui a toutes les propriétés de l'acide valérianique que l'on obtient par la distillation de la racine de valériane (*valeriana officinalis*), avec de l'eau. L'acide valérianique dérive ainsi de l'huile de pommes de terre par substitution de 2 équiv. d'oxygène à 2 équiv. d'hydrogène, dans celle-ci. Cette substitution rapproche l'huile de pommes de terre de l'alcool et de l'esprit de bois.

L'acide valérianique a été obtenu pour la première fois par MM. Dumas et Stass, en distillant l'huile de pommes de terre avec l'hydrate de potasse. On introduit une partie d'huile dans une cornue, avec 10 parties à peu près d'un mélange de poids égaux de potasse et de chaux, et l'on place la cornue dans un bain métallique, chauffé à 200° cent. Il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme du valérate de potasse. On neutralise ensuite la masse avec de l'acide sulfurique en excès, et l'on distille afin de séparer l'acide valérianique; il passe en même temps une portion d'hydrate d'oxide d'amyle et un liquide ayant la composition de l'*aldéhyde valérique*. Obtenu d'un valérate de soude pur avec un excès d'acide phosphorique, l'acide valérianique se présente sous la forme d'une huile incolore, moins dense que l'eau, d'une saveur âcre et acide, d'une odeur persistante caractéristique, qui rappelle celle de la racine de valériane. L'acide valérianique proto-hydraté blanchit la langue; sa densité est de 0,937 à 16°,5 cent.; il bout sans s'altérer à 175° cent., et reste liquide à 21° cent. Il s'enflamme aisément et brûle

avec une flamme blanche fuligineuse. La densité de vapeur de cet hydrate est, par expérience,  $3660 = 4$  vol.; par le calcul, on voit que cette densité est de 3550; il diffère en cela de l'acide acétique. L'acide valérianique se rapproche, toutefois, de cet acide par la propriété qu'il a de former un terhydrate quand on le sépare de ses sels dissous dans l'eau. Mis en contact avec l'eau, l'acide valérique en dissout une certaine quantité, et l'eau de son côté dissout une proportion considérable d'acide.

*Valérates*. — Ces sels sont en général solubles dans l'eau. Les valérates de *potasse* et de *baryte* sont incristallisables. Le valérate d'*argent* est une poudre pesante cristalline très peu soluble, qu'on peut confondre, quant à l'aspect, avec le fulminate du même métal.

MM. Dumas et Stass ont formé deux acides par l'action du chlore sur l'acide valérique; ces acides sont l'acide *chlorovalérisique*  $C_{10} \frac{H_6}{Cl_3} O_3 + HO$ , dans lequel 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 atomes de chlore, et l'acide *chlorovalérosique*  $C_{10} \frac{H_5}{Cl_4} O_3 + HO$ , dans lequel 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 4 atomes de chlore. (*An. de chim.*, vol. LXXIII, 136.)

*Amylène*,  $C_{10} H_{10}$ . — C'est un hydrogène carboné que l'on obtient en distillant, à plusieurs reprises, l'hydrate d'oxide d'amyle avec l'acide phosphorique anhydre. C'est un liquide incolore, dont l'odeur est aromatique et particulière; il est plus léger que l'eau et ne contient point d'oxygène. Il bout à  $166^\circ$ ; la densité de sa vapeur est  $5061 = 2$  vol. par expérience, et par le calcul cette densité  $= 4902$ .

## SECTION XI.

**Huile éthérée des vins.**

L'odeur caractéristique du vin, qui fait qu'on le distingue de l'alcool dilué, est due à une substance particulière qui possède les propriétés d'une huile essentielle. Cette substance est commune à tous les vins, et ne doit pas être confondue avec le principe qu'on nomme généralement la fleur, l'arome ou le *bouquet*, principe qui n'est point volatil, qui semble être différent pour chaque espèce de vin et manquer à quelques unes d'elles.

Cette huile essentielle est moins volatile que l'alcool; on la trouve en petite quantité dans l'alambic qui a servi à la distillation d'une grande quantité de vin. On l'obtient aussi en distillant la lie de vin, particulièrement celle qui se dépose au fond du tonneau quand la fermentation a commencé. Elle constitue la 1/240000<sup>e</sup> partie du poids du vin. Cette huile appartient à la classe des composés de l'éther, et contient un nouvel acide, l'acide œnantique(1), qui s'y trouve combiné à l'éther; c'est donc un éther œnantique.

*Éther œnantique*,  $C_4H_5O$ ,  $C_{14}H_{13}O_2$ . — L'éther brut contient une quantité variable d'acide libre à l'état de mélange, et comme il est plus volatil que l'acide, on peut les séparer par une simple distillation, en ne recueillant que les premières portions; mais, pour l'obtenir parfaitement pur, il faut l'agiter avec une dissolution chaude de carbonate de soude, qui ne réagit que sur l'acide libre; on le prive ensuite de la faible quantité d'eau et d'alcool qu'il retient, en le faisant digérer sur le chlorure de calcium.

L'éther, purifié de la sorte, est très fluide, incolore, d'une odeur vineuse extrêmement forte, et presque enivrante quand on respire le liquide de près. Sa saveur est très forte et désagréable. Il se dissout facilement dans

(1) De *oinos* vin et de *anθος* fleur.

l'éther et l'alcool, même quand ce dernier est légèrement étendu; l'eau ne le dissout point sensiblement. Sa densité est 0,862; sa volatilité est très faible; il bout entre 225 et 230° cent.; la densité de sa vapeur, déduite de l'expérience, est 10508, représentant 2 vol. Par le calcul, cette densité est 10476,9. L'éther œnantique est instantanément décomposé par les alcalis caustiques, et presque point attaqué par leurs carbonates. Porté à l'ébullition avec la potasse caustique, il disparaît en quelques secondes; une quantité considérable d'alcool distille, et la liqueur retient en dissolution un composé d'acide œnantique et de potasse qui est très soluble dans l'eau.

*Acide œnantique*, HO, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>. — A 17° cent., cet acide pur bien lavé à l'eau chaude et desséché à 17°, a la consistance du beurre, et est parfaitement blanc. A une température plus élevée il fond et prend l'aspect d'une huile incolore, inodore et dépourvue de saveur, qui rougit le papier de tournesol, se dissout facilement dans les alcalis caustiques, les carbonates alcalins, l'alcool et l'éther. Cet acide, comme tous les acides gras, forme deux séries de sels, l'une acide en composition, et neutre quant aux réactifs colorés; l'autre, neutre en composition, et alcaline quant à ces mêmes réactifs. L'acide œnantique hydraté soumis à la distillation abandonne son eau et devient anhydre, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>; de l'eau et une petite quantité de l'acide hydraté passent à la distillation. Le point d'ébullition de cet acide anhydre est plus élevé que celui de l'acide hydraté; il se solidifie à 31° cent. On peut produire l'éther œnantique au moyen de l'acide œnantique libre. Lorsqu'on chauffe à 150° cent. un mélange de cinq parties de sulfovinat de potasse et d'une partie d'acide œnantique hydraté, il fond; un liquide oléagineux vient flotter à sa surface: ce liquide est un mélange d'éther œnantique et d'acide œnantique libre; on le chauffe avec une solution de carbonate de soude: l'acide libre disparaît, et l'éther reste à l'état pur.

---

## CHAPITRE IV.

---

### **Produits de la distillation sèche du bois.**

Les principaux produits de la décomposition du bois à la chaleur rouge, à vases clos, sont : le charbon de bois qui reste dans la cornue, des composés gazeux de carbone, un liquide aqueux contenant de l'acide acétique, et un corps oléagineux odorant et noir, connu sous le nom de goudron. Ces deux derniers produits se forment en quantités très variables et sont accompagnés d'un grand nombre de matières parmi lesquelles nous remarquons l'esprit pyroxi-lique, ou esprit de bois, dont nous allons nous occuper.

#### SECTION I.

##### **Série des composés du méthyle.**

Formule du méthyle,  $C_2 H_3 = Me.$

La découverte de l'esprit de bois est due à M. P. Taylor, qui l'a trouvé dans les produits de la distillation sèche du bois. MM. Dumas et Péligot ont fait connaître dans leur important mémoire sur l'esprit de bois (*Ann. de chim.*, LVIII), la nature chimique de cet esprit, sa composition, les combinaisons qu'il forme et l'analogie qui existe entre ses combinaisons et celles qui dérivent de l'alcool. L'esprit de bois est l'oxide hydraté d'un nouveau radical, le méthyle, analogue à l'éthyle quant aux propriétés chimiques. Le méthyle contient 2 atomes de carbone et 2 équivalents d'hydrogène de moins que l'éthyle. L'oxide de méthyle est une base semblable à l'oxide d'éthyle ou éther, et comme ce dernier, forme des sels neutres et des sels acides.

- Le méthyle ainsi que l'éthyle donne un nouveau radical;

lorsqu'on lui enlève 2 atomes d'hydrogène, ce radical est le formyle, dont l'acide, l'acide formique, correspond à l'acide acétique. Le méthyle n'a pas encore été isolé.

#### Oxide de méthyle.

Formule  $C_2 H_3 O = MeO$ .

*Syn. Ether méthylique.* — On prépare cet éther en distillant l'esprit de bois avec 4 parties d'acide sulfurique; on fait passer le gaz qui se dégage d'abord dans un flacon contenant du lait de chaux, ensuite dans plusieurs flacons remplis d'eau distillée, afin de dissoudre l'oxide d'éthyle. Cet oxide se dégage à l'état gazeux lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on peut le recueillir sous le mercure. L'oxide de méthyle est un gaz incolore, très inflammable, d'une odeur agréable et éthérée; il ne se liquéfie point par un froid de  $-16^{\circ}$  cent.; l'eau dissout 37 vol. de ce gaz; l'alcool, l'hydrate d'oxide de méthyle et l'acide sulfurique concentré le dissolvent en plus grande proportion; on le sépare de sa solution sulfurique lorsqu'on ajoute de l'eau à celle-ci; la densité de ce gaz est, d'après l'expérience,  $1605 = 1$  vol. par le calcul 1570.

L'oxide de méthyle se combine directement avec la vapeur d'acide sulfurique anhydre. Lorsqu'on opère dans un ballon soigneusement refroidi, il se forme un sulfate d'oxide de méthyle. (Regnault.)

#### Hydrate d'oxide de méthyle, ou esprit de bois.

Formule,  $C_2 H_3 O + HO = MeO + HO$ .

*Syn. Esprit pyroxilique.* — Pour purifier le vinaigre de bois on sature le produit brut par de la chaux, et l'on évapore le sel de chaux. Les premières parties du liquide qui distille contiennent de l'esprit de bois; on le concentre en le rectifiant plusieurs fois. L'esprit de bois ou esprit pyroxilique du commerce n'est pas pur; c'est un mélange hétéro-

gène d'hydrate d'oxide de méthyle, qui y entre pour la plus grande partie, d'acétone et d'autres liquides combustibles. On le purifie de la manière suivante : on le distille dans une cornue sur du chlorure de calcium en excès et au bain-marie. L'acétone et les autres liquides qui souillent l'esprit de bois distillent, et celui-ci reste uni au chlorure de calcium. On ajoute alors 1 volume d'eau égal à celui de l'esprit de bois et l'on continue à distiller; l'esprit monte à la surface, dilué dans une petite quantité d'eau qu'on lui enlève ensuite par de la chaux caustique.

L'esprit de bois est un liquide volatil, incolore, d'une saveur et d'une odeur à la fois alcoolique et empyreumatique. Il est très inflammable et brûle avec une flamme pâle comme l'alcool. Il est neutre; mélangé avec de l'eau pure, il ne la trouble point; il est miscible à l'alcool et à l'éther; sa densité est 0,798 à 20° cent.; il bout à 60°, suivant Kane, et à 66°, 5 cent., suivant Dumas; la densité de sa vapeur est 1120; le calcul donne un nombre différent, 1110.

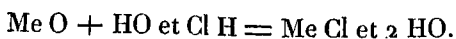
L'hydrate d'oxide de méthyle dissout à l'aide de la chaleur une petite quantité de soufre et de phosphore; il dissout aussi beaucoup de résines; on l'emploie pour cette raison dans la fabrication des vernis; il se mêle à la plupart des huiles volatiles; son pouvoir dissolvant est à peu près le même que celui de l'alcool. L'esprit de bois est modifié par le chlore, par un mélange de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique, et par d'autres agents oxidants, à la manière de l'alcool. Il est décomposé par le potassium, avec dégagement de gaz hydrogène pur.

La baryte anhydre, qui n'est point dissoute par l'alcool, l'est par l'esprit de bois pur avec dégagement de beaucoup de chaleur, et il se forme un composé  $M\text{e O}, \text{HO} + \text{Ba O}$ , qui cristallise en aiguilles soyeuses.

Le chlorure de calcium se dissout dans l'esprit de bois, et forme une combinaison qui cristallise, d'une solution concentrée, en grandes tables hexagones qui se liquéfient à

l'air humide. Ces cristaux contiennent 2 atomes d'hydrate d'oxide de méthyle, uni avec un atome de chlorure de calcium. Le docteur Kane recommande comme le meilleur moyen de se procurer l'esprit de bois pur, de décomposer par la chaleur cette combinaison qu'il forme avec du chlorure de calcium.

*Chlorure de méthyle*,  $C_2 H_3 Cl = Me Cl$ . — Ce composé résulte de l'action de l'acide hydrochlorique sur l'hydrate d'oxide de méthyle.



On l'obtient facilement, comme du reste tous les composés halogènes du méthyle, en distillant le sulfate neutre d'oxide de méthyle avec un sel métallique, qui renferme le radical inorganique; ou mieux par un mélange de ce sel métallique, d'acide sulfurique et d'oxide de méthyle. Le sel que nous emploierons pour la préparation du chlorure de méthyle sera du chlorure de sodium. Le chlorure de méthyle est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, ayant une saveur douce; sa densité = 1,737,8, qui représente 4 vol.; le calcul donne 1,729. L'eau dissout 28 volumes de ce gaz à 16° cent. Il ne se liquéfie point par un froid de — 18° cent. Il est à remarquer que le chlorure et l'oxide de méthyle sont considérablement plus volatils que le chlorure et l'oxide d'éthyle.

*Iodure de méthyle*,  $Me I$ . — C'est un liquide incolore, qui brûle avec difficulté, dont le point d'ébullition est entre 40 et 50° cent.; sa densité est 2,237 à 21° cent.

*Fluorure de méthyle*,  $Me F$ . — On l'obtient en distillant le sulfate d'oxide de méthyle avec du fluorure de potassium; c'est un gaz incolore, dont la densité est 1,186; l'eau en dissout 1,5 vol.

*Cyanure de méthyle*,  $Me Cy$ . — C'est un liquide éthéré, insoluble dans l'eau.



*Sulfure de méthyle*,  $\text{MeS}$ . — C'est un liquide très limpide, d'une odeur extrêmement désagréable; sa densité est 0,845 à 69°,8, et il bout à 41° cent.; la densité de sa vapeur = 211,5, et par le calcul 2158. Le sulfure de méthyle se forme par la double recomposition du chlorure de méthyle et du protosulfure de potassium.

Le *sulfhydrate de sulfure de méthyle* ou *mercaptan méthylique* est un liquide incolore, plus léger que l'eau, qui bout à 69°, 8, et agit sur les oxides de mercure et de plomb à la manière du sulfhydrate de sulfure d'éthyle (Grégory).

#### Sels oxigénés de méthyle.

Les sels d'oxide de méthyle présentent beaucoup d'analogie avec les sels d'oxide d'éthyle, et l'on peut dire que l'histoire de l'une de ces deux séries de corps est en quelque sorte l'histoire de l'autre. L'oxide de méthyle se sépare des combinaisons dans lesquelles il se trouve engagé avec une extrême facilité, lorsqu'on traite celles-ci par les alcalis hydratés.

*Sulfate neutre d'oxide de méthyle*,  $\text{MeO}, \text{SO}_3$ . — Ce sel, qui n'a point d'analogue parmi les composés de l'éthyle, se forme quand on met en contact l'oxide de méthyle avec l'acide sulfurique anhydre, et se produit toujours en certaine quantité, quand on distille l'hydrate d'oxide de méthyle avec l'acide sulfurique, et cette quantité augmente avec la proportion de l'acide employé. On prépare aisément le sulfate d'oxide de méthyle en distillant une partie d'hydrate d'oxide de méthyle avec 8 à 10 parties d'acide sulfurique. On le purifie par des lavages à l'eau et par des distillations répétées sur du chlorure de calcium et de la chaux caustique. Le sulfate d'oxide de méthyle est un liquide incolore, d'une odeur alliagée, de la densité de 1,324 à 22° cent.; il bout à 188° cent., et peut être distillé sans éprouver d'altération. La densité de sa vapeur est 4363,4. Il est formé de volumes égaux d'acide sulfurique anhydre et d'oxide de méthyle

condensés en un seul; son équivalent est donc représenté, ainsi que celui de l'oxide de méthyle, par 4 volumes. Le sulfate d'oxide de méthyle neutre est décomposé lentement par l'eau froide, et rapidement par l'eau chaude; il se forme du sulfate acide d'oxide de méthyle et de l'oxide de méthyle qui se dégage. Le sulfate neutre d'oxide de méthyle peut servir à la préparation des autres composés du méthyle par double décomposition.

*Sulfate acide d'oxide de méthyle*, bisulfate d'oxide de méthyle, acide sulfométhyllique,  $\text{HO, Me O} + \text{S}_2 \text{O}_6$ . — Ce composé, découvert en même temps par MM. Dumas et Péligot, et par le docteur Katié, se forme quand on fait réagir l'acide sulfurique concentré sur l'hydrate d'oxide de méthyle, ou bien en dissolvant le sulfate neutre dans l'eau bouillante. Obtenu par cette dernière méthode, et concentré par l'évaporation, il prend l'aspect d'un liquide incolore, sirupeux très acide qui, dans l'air sec, se prend en une masse blanche, composée d'aiguilles cristallines. Il se combine avec les bases, et forme des sels doubles dans lesquels l'eau basique de l'acide est remplacée par un oxide métallique. Tous ces sels sont solubles dans l'eau. Le sulfate double d'oxide de méthyle et d'oxide d'ammonium, et celui d'oxide de méthyle et d'oxide d'éthyle n'ont pas encore été obtenus.

*Sulfate d'oxide de méthyle et de potasse*,  $\text{Me O} \cdot \text{KO, S}_2 \text{O}_6 + \text{HO}$ . — Cette combinaison cristallise en tables rhomboïdales qui ont le brillant de la nacre, et se liquéfient à l'air humide. Le docteur Grégory a obtenu deux sels doubles en dissolvant le sulfate d'oxide de méthyle et de potasse dans une solution saturée de ferrocyanure de potassium. Il évapore, et le premier sel qui cristallise est jaune et formé de ferrocyanure de potassium et de ferrocyanure de méthyle; le second est un sel blanc soluble dans l'alcool: c'est une combinaison de sulfate d'oxide de méthyle et de potasse, de bisulfate de potasse et de cyanure de méthyle.

*Sulfate d'oxide de méthyle et de baryta*,  $\text{MeO, K O, S}_2 \text{O}_6$

+ 2 HO. — On se procure ce sel de la manière suivante ; on fait un mélange de poids égaux d'acide sulfurique concentré et d'hydrate d'oxide de méthyle, et l'on porte ce mélange à l'ébullition ; lorsqu'il est refroidi, on l'étend d'eau et on le sature d'abord avec du carbonate de baryte, ensuite avec de l'hydrate de baryte en excès ; lorsqu'on a enlevé cet excès de baryte par un courant de gaz acide carbonique, on évapore le liquide à une chaleur modérée jusqu'à cristallisation. Le sel cristallise en tables incolores à base carrée, efflorescentes à l'air ; on peut enlever à ces cristaux toute leur eau de cristallisation par une dessiccation dans le vide.

*Sulfate d'oxide de méthyle et de plomb*,  $PbO, MeO, S_2O_6 + HO$ . — Ce sulfate est déliquescent ; on l'a obtenu avec 2 équivalents d'eau de cristallisation. Sa forme cristalline est la même que celle du sel précédent (Kane).

*Nitrate d'oxide de méthyle*,  $Me'O, NO_5$ . — L'action de l'acide nitrique sur l'esprit de bois est différente et beaucoup moins violente que celle du même acide sur l'alcool, et l'on obtient aisément le nitrate d'oxide de méthyle. Voici comment : on introduit une partie de nitrate de potasse, une partie d'esprit de bois et deux parties d'acide sulfurique concentré dans une cornue. La température de la masse s'élève graduellement, et le produit distille sans qu'il soit nécessaire de chauffer ; on recueille ce produit dans un réfrigérant, qu'il faut avoir soin de maintenir bien froid. Le plus dense des deux liquides que l'on trouve dans le récipient est le nitrate d'oxide de méthyle ; il est mélangé avec un composé très volatil, qu'on suppose être du formiate d'oxide de méthyle qui lui communique une odeur d'acide hydrocyanique. On rectifie ce premier produit sur du chlorure de calcium et sur de la litharge ; les dernières portions qui distillent sont parfaitement pures. Le nitrate d'oxide de méthyle est un liquide incolore, d'une odeur faiblement éthérée ; il s'enflamme avec facilité et brûle avec une flamme

jaune; sa densité est 1,822 à 22° cent.; son point d'ébullition est à 66° cent. Sa vapeur chauffée à 120° se décompose en donnant lieu à une violente détonation; il reproduit de l'acide carbonique et du deutoxide d'azote. Cet éther est soluble dans l'eau et se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et l'esprit de bois.

Le carbonate neutre d'oxide de méthyle n'est point connu: les carbonates doubles qu'il forme avec les carbonates alcalins se préparent de la même manière que les sels doubles correspondants de l'éthyle.

· Oxalate d'oxide de méthyle,  $\text{MeOC}_2\text{O}_3$ . — Cette combinaison se présente sous la forme d'une masse transparente solide, brillante, composée de tables rhomboïdales; elle bout à 51° cent. et entre en ébullition à 161° cent. L'oxalate d'oxide de méthyle est décomposé par l'eau en hydrate d'acide oxalique et en esprit de bois. L'oxalate acide d'oxide de méthyle n'a pas encore été obtenu.

· L'oxalate d'oxide de méthyle et d'oxamide ou oxaméthylane se forme quand l'oxalate d'oxide de méthyle est exposé à l'action d'un courant de gaz ammoniacque.

· Sulfocarbonate d'oxide de méthyle et de potasse,  $\text{KO}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{C}_2\text{S}_4$ , bicyanurate d'oxide de méthyle,  $3\text{MeO}$ ,  $\text{Cy}_6\text{O}_6$  (Richardron.)

· Benzoate d'oxide de méthyle,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 = \text{MeO}$ ,  $\text{BZO}$ .

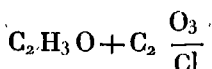
· Acétate d'oxide de méthyle,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 = \text{MeO}$ ,  $\text{ACO}_3$ .

· Mucate d'oxide de méthyle,  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7 = 2\text{MeO} + \text{Mu}$  (Malaguti.)

**Composés de l'oxide de méthyle d'une constitution incertaine.**

· L'oxichlorocarbonate d'oxide de méthyle,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4$  est considéré par MM. Dumas et Péligot comme un composé

d'oxide de méthyle et d'un acide particulier dont voici la formule :



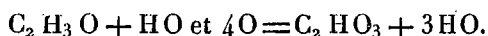
L'*uréthylane* est un composé correspondant à l'uréthane, et se forme dans les circonstances analogues à celles dans lesquelles l'uréthane prend naissance.

*Sulfate d'oxide de méthyle et de sulfamide* ou *sulfaméthylane*,  $C_2H_3O, SO_3 + NH_2SO_2$ .

**Produits de la décomposition du méthyle et de ses dérivés.**

MM. Dumas et Péligot ont obtenu avec le méthyle un acide correspondant à l'acide iséthionique en faisant agir à froid l'acide sulfurique anhydre sur l'oxide de méthyle hydraté. Le sel de baryte de ce nouvel acide est cristallisable et identique pour la composition avec le sulfate double d'oxide de méthyle et de baryte, mais différent de celui-ci par ses propriétés chimiques.

Par l'influence du noir de platine, l'hydrate d'oxide de méthyle au contact de l'air s'oxide et donne un acide qui n'est autre que l'acide formique pur. Dans cette réaction 2 équivalents d'hydrogène passent à l'état d'eau et sont remplacés par 2 équivalents d'oxigène, exactement comme dans la conversion de l'alcool en acide acétique.



L'acide formique contient donc un nouveau radical, le formyle, pareillement à l'acide acétique dans lequel on suppose l'existence de l'acéthyle.

Acide acétique. . . . .  $C_4H_3 + O_3$

Acide formique. . . . .  $C_2H + O_3$

Le formyle diffère, comme on le voit, du méthyle en ce

qu'il contient 2 atomes hydrogène de moins que ce radical; et de même qu'on peut considérer l'éthyle ainsi formé : d'acéthyle + 2 équivalents d'hydrogène, de même on peut envisager le méthyle comme un composé de formyle et 2 équivalents d'hydrogène.

## SECTION II.

**Série des composés du formyle,**

Formyle,  $C_2 H = Fo$ .

Le formyle fournit des combinaisons moins nombreuses que l'acétyle. Il ne donne point, par exemple, des composés correspondants à l'aldéhyde et à l'acide aldéhydique, l'acide formique étant la seule combinaison qu'il forme avec l'oxygène.

Vaici quels sont ces dérivés du formyle :

$C_2 HO$ . . . .	oxide de formyle (inconnu).
$C_2 HO + HO$ . .	matière contenue dans le formométhylal.
$C_2 HO_3$ . . . .	acide formique anhydre.
$C_2 HO_3 + HO$ . .	acide formique hydraté.
$C_2 HCl_3$ . . . .	perchlorure de formyle (chloroforme).
$C_2 HBr_3$ . . . .	bromure de formyle.
$C_2 HI_3$ . . . .	periodure de formyle.

**Composé d'hydrate d'oxide de formyle avec l'oxide de méthyle, ou méthylal.**

Syn. *Formomethylal* (Kane),  $C_6 H_8 O_4$  (MALAGUTI). — Par la distillation de 2 parties d'esprit de bois, 3 parties d'acide sulfurique dilué dans 3 parties d'eau, et 2 parties de peroxide de manganèse, le docteur Kane a obtenu une substance qui a été considérée par lui comme un formiate tribasique d'oxide de méthyle, et qu'il a nommée formométhylal; mais Malaguti a fait voir dans ces derniers temps que ce corps est un mélange de formiate d'oxide de méthyle et

d'une matière particulière, et il le nomme méthylal. Pour purifier le méthylal du formiate d'oxide de méthyle, on décompose celui-ci par de l'hydrate de potasse.

Le méthylal est un liquide éthéré d'une odeur aromatique très agréable; il se mêle avec 3 parties d'eau qu'on peut lui enlever par le chlorure de calcium ou de l'hydrate de potasse. Il est très inflammable et brûle avec une flamme blanche. Sa densité est de  $0,8551 = 4 \text{ vol.}$ ; il entre en ébullition à  $42^\circ$  cent. On peut envisager le méthylal comme formé d'un équiv. d'hydrate d'oxide de formyle et de 2 équiv. d'oxide de méthyle. Sa formule est donc  $\text{C}_2\text{HO}, \text{HO} + 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . M. Regnault a expliqué ainsi sa formation: il suppose que 3 équiv. d'oxide de méthyle, fournis par l'action de l'acide sulfurique sur l'hydrate d'oxide de méthyle, se groupent de manière à ne former qu'une seule molécule  $= \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$ , et que celle-ci, exposée à l'action oxidante de l'oxide de manganèse, perd un équiv. d'hydrogène qui est remplacé par un équiv. d'oxigène, et forme, par conséquent, le composé  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Regnault explique de la même manière la formation de l'acétal, qui correspond au méthylal dans la série des composés de l'acétyle.

#### Acide formique.

Formule:  $\text{HO} + \text{C}_2\text{HO}_3 = \text{HO}, \text{FoO}_3$ .

Nous avons déjà vu comment cet acide se produit au moyen de l'esprit de bois, et quelle est la relation qu'il y a entre ces deux corps. C'est Gehlen qui reconnut la nature particulière de cet acide, qu'il a trouvé dans les fourmis rouges (*formica rufa*), et c'est Dœbeireiner qui le premier l'a préparé artificiellement par la distillation d'un mélange d'acide tartrique, d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse. Toute autre substance végétale donne de l'acide formique, et accidentellement de l'acide acétique, lorsqu'on l'oxide de la même manière avec un quelconque des acides

nitrique, hyper-iodique, iodique et hyper-manganique, ou avec un mélange des acides chromique et sulfurique.

Pour obtenir l'acide formique proto-hydraté à l'état de pureté, on décompose dans un long tube de verre le formiate de plomb bien pulvérisé par un courant de gaz hydrogène sulfuré, et on distille ensuite l'acide formique à une douce chaleur. Cet hydrate est un liquide incolore, très fumeux, d'une odeur piquante et particulière. Il cristallise au-dessous de 0° en lames brillantes; il bout à 100°; sa densité est 1,2353. La vapeur de l'acide bouillant est inflammable et brûle avec une flamme bleue. L'hydrate se combine avec un second atome d'eau, et forme un composé défini qui ne se congèle point à 21°, et dont la densité est seulement de 1,1104 à 15°. Ces deux hydrates d'acide formique sont très corrosifs.

Lorsqu'on veut se procurer de l'acide formique faible, on prend une cornue de verre ou de cuivre dont la capacité doit être suffisante pour contenir 10 fois le volume des matières qui servent à la préparation, et qui sont: 1 partie d'amidon, 4 parties de peroxide de manganèse, 4 parties d'eau et 4 parties d'acide sulfurique. On introduit d'abord l'amidon, l'eau et l'oxide; on chauffe à 40°, puis peu à peu on ajoute l'acide sulfurique. Le liquide se boursoufle à cause du dégagement d'acide carbonique, et quand ce dégagement cesse, on adapte un réfrigérant au bec de la cornue, et on distille à une température qui n'a pas besoin d'être supérieure à 100°. Lorsque l'on a recueilli les 4/172 parties du liquide, on s'arrête. Ce liquide, qui a passé à la distillation, est de l'acide formique aqueux d'une densité de 1,025 à peu près. Les dernières portions qui passent à la distillation contiennent quelquefois de l'acide sulfureux, et le produit a toujours une odeur aromatique qu'il doit à la formation d'une huile volatile particulière. Pour purifier cet acide formique brut, on le sature avec de la chaux, qui forme un composé insoluble avec l'acide sulfureux; on précipite



l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, et l'on évapore à siccité. En distillant 10 parties de ce formiate de chaux, 8 parties d'huile de vitriol et 4 parties d'eau, on obtient 9 parties d'acide formique de la densité de 1,075.

L'acide formique est entièrement décomposé par un excès d'acide sulfurique sans se charbonner; il se résout en oxide de carbone et en eau qui reste en combinaison avec l'acide sulfurique. L'acide formique se reconnaît aisément à ses propriétés, et aussi à son action sur les oxides d'argent et de mercure. Lorsqu'on le chauffe avec ces oxides, il se détruit complètement en acide carbonique qui se dégage, et en eau, et le métal est réduit, sans qu'il reste la plus petite trace de sel d'argent ou de mercure dans la liqueur. Lorsque l'acide formique contient de l'acide acétique, l'acétate de sous-oxide de mercure reste dissous. L'acide formique chauffé avec une solution de sublimé corrosif réduit ce sel à l'état de calomel, et il se dégage de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique; l'acide formique agit sur les sels de mercure et d'argent de la même manière que sur les bases de ces sels. Il réduit à chaud les peroxides métalliques à l'état de protoxides qui se combinent avec l'acide en excès, et il se dégage du gaz acide carbonique.

*Formiates.* — L'acide formique est plus puissant que l'acide acétique; les sels des deux acides sont solubles dans l'eau. Le formiate de soude n'est pas soluble dans l'alcool comme l'acétate de la même base; les formiates se comportent avec l'acide sulfurique comme l'acide libre. Lorsqu'on les chauffe en excès avec les dissolutions des sels d'argent, de mercure, de platine, de chlorure d'or, ils précipitent les métaux de ces sels en produisant une vive effervescence. Les sels de peroxide de fer sont colorés profondément en orange par les formiates.

Le *formiate d'ammoniaque*,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{FoO}_3$  cristallise en prismes droits à 4 pans, terminés par 4 faces; il est très

soluble dans l'eau. Ce sel contient les éléments d'un éq. d'acide hydrocyanique et de 4 équiv. d'eau.



Il est converti en acide hydrocyanique et en eau quand on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge.

*Formiate d'oxide d'éthyle, éther formique, EO, FoO<sub>3</sub>.* — Cet éther s'obtient en distillant 7 parties de formiate de soude avec un mélange de 10 parties d'acide sulfurique et de 6 parties d'alcool à 90 p. o/o. C'est un liquide limpide d'une odeur aromatique pénétrante, d'une saveur fraîche et aromatique. Sa densité est de 0,912, son point d'ébullition est 53°,4 cent. L'éther formique se dissout dans 10 parties d'eau; l'ammoniaque gazeuse n'a point d'action sur lui; la solution d'ammoniaque le décompose à la manière des autres alcalis.

Le *formiate d'oxide de méthyle* est plus léger que l'eau et bout entre 36 et 38° cent.; son odeur rappelle celle de l'éther acétique.

*Formiate de potasse.* — Le formiate de potasse est très soluble et cristallise avec beaucoup de difficulté. Le *formiate de soude* cristallise en prismes à base rhombe ou en tables contenant 2 atomes d'eau; il est très soluble et déliquescent à l'air humide. Ce sel réduit avec facilité beaucoup d'oxides métalliques, soit par la voie sèche, soit par la voie humide. En solution on peut l'employer avec succès pour séparer les métaux réductibles, du fer, du cuivre, du manganèse, etc., dont les oxides ne sont point réduits par l'acide formique.

*Formiate de baryte.* — Le formiate de baryte cristallise en prismes transparents, inaltérables à l'air; il est soluble dans 4 parties d'eau et insoluble dans l'alcool. Le formiate de *strontiane* cristallise en prismes à 6 pans contenant 4 atomes d'eau. Le formiate de *chaux* est soluble dans 10 parties

d'eau, et ne l'est guère plus à chaud qu'à froid, de sorte que la meilleure manière de le faire cristalliser consiste à évaporer sa solution à une douce chaleur. Cette solution concentrée dépose par l'évaporation de belles aiguilles, d'un beau lustre, qui s'effleurissent quand on les chauffe. Le formiate de *magnésie* cristallise en aiguilles déliées, brillantes, inaltérables à l'air, solubles dans 13 parties d'eau et insolubles dans l'alcool. Le formiate d'*alumine* donne par l'évaporation une masse gommeuse qui ne cristallise point, Cette solution par l'addition d'une certaine quantité de sulfate de potasse, d'alun; etc., se trouble lorsqu'on la chauffe ainsi que l'acétate d'alumine. Les *formiates* de *manganèse*, de *protoxide de fer*, de *zinc*, de *cadmium*, de *nickel*, de *cobalt* et de *cuivre* sont très solubles et incristallisables.

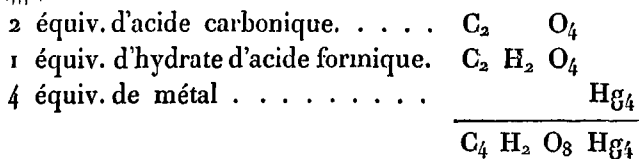
Le *formiate de cérium* est une poudre blanche, grenue, cristalline; c'est le moins soluble des formiates; on met à profit cette propriété pour séparer l'oxide de cérium pur des solutions qui contiennent de l'oxide de fer, de la chaux ou d'autres oxides. A 200° cent. ce formiate entre en une espèce d'ébullition, et se convertit en carbonate de cérium sans se charbonner.

Le *formiate de plomb* demande 36 à 40 parties d'eau pour se dissoudre; quand on ajoute à une dissolution saturée d'acétate de plomb de l'acide formique, il se précipite du formiate de plomb en aiguilles brillantes partant d'un centre commun. La solution de formiate de plomb a une saveur douce, et peut dissoudre l'oxide de plomb quand on la fait bouillir avec cet oxide, et alors elle acquiert une réaction alcaline; le formiate de plomb est insoluble dans l'alcool.

*Formiates de sous-oxide et d'oxide de mercure.* — L'oxide rouge de mercure bien divisé se dissout dans l'acide formique à la température ordinaire, et donne un liquide qui par l'évaporation à l'air sec se prend en une masse solide cristalline qui n'est autre chose que le formiate de l'oxide. Si

l'on applique une douce chaleur à ce sel, soit sec, soit en dissolution, il se produit une effervescence due au dégagement de l'acide carbonique, et il se forme du formiate de sous-oxide de mercure qui se dépose sous la forme de cristaux brillants micacés, soyeux. Ce formiate se décompose par la chaleur avec une légère explosion, en mercure métallique, en acide formique et en acide carbonique. La décomposition de 2 équiv. de formiate de sous-oxide de mercure est représentée par Liébig dans le tableau suivant :

18, 91, 170



*Formiate d'argent.* — Ce sel est à peine soluble; on l'obtient par double décomposition du nitrate d'argent et d'un formiate alcalin, en petits feuillets d'un blanc éclatant, qui se décomposent par la chaleur en donnant les mêmes produits que le formiate de sous-oxide de mercure.

*Huile artificielle des fourmis*,  $C_5 H_2 O_2$  (Stenhouse). — Ce nom a été donné par Dœbereiner à l'huile qui se forme lors de la préparation de l'acide formique. Le docteur Stenhouse l'a obtenu en plus grande quantité que par le procédé ordinaire, en distillant des poids égaux de farine ou de sciure de bois et d'acide sulfurique étendue de son propre volume d'eau. Quand cette huile est pure, son odeur très aromatique est analogue à celle de l'huile de Cassier. Elle prend feu très facilement et brûle avec une large flamme jaune. Sa densité est 1,1006 à 27° cent.; son point d'ébullition est à 168° cent.; elle est plus soluble dans l'alcool et l'éther que dans l'eau. Le potassium la décompose avec dégagement de gaz, et la solution aqueuse ou alcoolique de potasse ne la décompose point (1).

(1) D<sup>r</sup> Stenhouse, *Phil. Mag.* 3<sup>e</sup> série, vol. XVIII, pag. 122.

**Combinaisons du formyle avec le chlore, le brome et l'iode.**

*Protochlorure de formyle*,  $C_2 H_6 Cl = Fo Cl$ . — En faisant réagir le chlore sur le chlorure d'acétyle, Regnault a obtenu une matière qui a pour formule  $C_4 H_2 Cl_2$ , et que Liébig considère comme un protochlorure de formyle, son poids atomique étant divisé par deux.

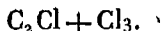
*Bichlorure de formyle*,  $C_2 H Cl_2 = FO Cl_2$ . — Liébig considère la combinaison  $C_4 H_2 Cl_2$ , l'une des deux substances que l'on obtient par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle, comme le bichlorure de formyle, et il divise son poids atomique par deux.

*Perchlorure de formyle chloroforme*,  $C_2 H Cl_3 = FO Cl_3$ . — Ce composé se forme dans des circonstances très variées. On peut l'obtenir en exposant un mélange de chlorure de méthyle ( $C_2 H_3 Cl$ ) et de chlore gazeux à l'action directe des rayons solaires, ou en distillant le chloral avec de l'eau de baryte ou du lait de chaux, ou enfin par la distillation d'une solution diluée de chlorure de chaux avec de l'acétone, de l'alcool ou de l'esprit de bois. On délaie 1 partie d'hydrate de chaux dans 23 parties d'eau, et après y avoir fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que la plus grande partie de la chaux ait disparu, on ajoute une petite quantité de lait de chaux, pour rendre la liqueur alcaline. Lorsque le chlorure de chaux s'est clarifié par le repos, on y ajoute  $1/24^e$  de son volume d'acétone, d'alcool ou d'esprit de bois, et, après avoir abandonné le tout à lui-même pendant vingt-quatre heures, on le distille à une douce chaleur. La cornue ne doit être remplie qu'aux deux tiers, si l'on veut éviter que la masse déborde. Le produit renferme du perchlorure de formyle, sous forme d'un liquide pesant, éthéré et mélangé d'alcool. En ajoutant de l'eau, il s'en sépare, et on le rectifie ensuite au bain-marie. On l'obtient enfin parfaitement pur, en le laissant en digestion sur du chlorure de calcium et le distillant de nouveau avec de l'acide sulfurique concentré. (*Traité de Liebig.*)

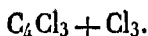
Le perchlorure de formyle est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur agréable et éthérée, d'une saveur douceâtre; sa densité est de 1,480 à 18° cent.; il entre en ébullition à 60°,8 cent. Il s'enflamme très difficilement, mais il brûle dans la flamme d'une bougie en la colorant en vert. La potasse en solution dans l'alcool le détruit et le convertit en formiate de potasse (Dumas). C'est à cette propriété qu'il doit son nom de chloroforme.



La densité de sa vapeur déduite de l'expérience est 4200 = 4 vol.; le calcul donne le nombre 4116. Le chloroforme peut être distillé sur de l'acide sulfurique, du potassium ou de la potasse sans être sensiblement altéré. Exposé au contact du chlore à l'action directe des rayons du soleil, il est décomposé et converti en acide hydrochlorique et en un chlorure particulier de carbone  $C_2 Cl_4$ , qui bout à 78° cent., et dont la densité de vapeur est 5300, représentant 4 vol. (Regnault). Ce chlorure de carbone a été considéré comme de l'acide formique, dans lequel l'oxygène et l'hydrogène seraient remplacés par du chlore.



Le sesquichlorure de carbone correspond de la même manière à l'acide acétique, car sa composition est :



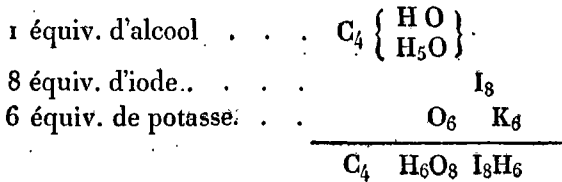
Quand on fait passer la vapeur du composé  $C_2 Cl + Cl_3$  à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge obscur, il se divise en 2 chlorures de carbone dont la composition est exprimée, suivant M. Regnault, par  $CCl$  et  $CCl_3$ .

*Chlorhydrate de chlorure de formyle*,  $2 C_2 HCl, HCl$ . — C'est l'un des produits de l'action du chlore sur le chlorhydrate de chlorure d'acétyle.

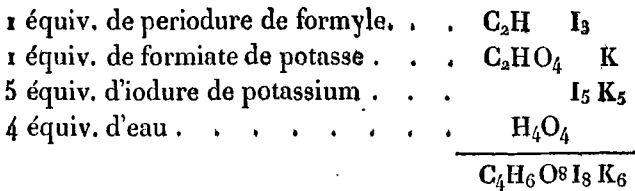
Le *perbromure de formyle*, *bromoforme*,  $C_2 HBr_3$ , se pré

pare comme le perchlorure, avec lequel il a beaucoup d'analogie. Sa densité est 2,10; il est moins volatil que le perchlorure, et se décompose plus facilement par les alcalis.

*Periodure de formyle, iodoforme*,  $C_2H_3=FOI_3$ . — C'est une substance jaune, volatile, découverte par Sérullas, et qui est décrite souvent comme un iodure de carbone. On l'obtient en ajoutant une dissolution alcoolique de potasse à une dissolution alcoolique d'iode, jusqu'à ce que celle-ci se décolore. Il faut avoir soin d'éviter un excès d'alcali; on expulse ensuite l'alcool par l'évaporation à une douce chaleur. L'iodeure de formyle se dépose en cristaux que l'on purifie avec soin de l'iodeure de potassium qu'ils renferment par des lavages à l'eau pure. De la réaction de 6 équiv. de potasse et de 8 équiv. d'iode sur 1 équiv. d'alcool, il résulte 1 équiv. de periodure de formyle, 1 équiv. de formiate de potasse, 5 équiv. d'iodeure de potassium et 4 équiv. d'eau (Liébig).



équivalent à :



L'iodoforme cristallise en lames brillantes, et a une odeur caractéristique qui rappelle celle du safran. Il est insoluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il se sublime à 100° et se décompose à 120° en char-

bon, en iode et en acide hydriodique. Il donne un liquide particulier d'une couleur rouge foncé et d'une densité de 1,96 quand on le distille avec du chlorure de phosphore ou du sublimé corrosif. Ce liquide contient du chlore, de l'iode et du formyle.

*Sulfure de formyle*,  $\text{FOS}_3$ ? (Bouchardat). — Lorsqu'on distille 1 partie d'iodure de formyle avec 3 parties de sulfure de mercure, on obtient un liquide que l'hydrate de potasse convertit en sulfure de potassium et en formiate de potasse.

*Action du chlore sur l'oxide de méthyle*. — Le chlore gazeux décompose l'oxide de méthyle en donnant lieu à de l'acide hydrochlorique et aux produits suivants observés par M. Regnault :

	Densité.	Point d'ébullition.	Densité de vapeur.
Oxide de méthyle . . . . . $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$			1570 = 2 v.
Oxide de méthyle perchloruré. $\text{C}_2\frac{\text{H}_2}{\text{Cl}}\text{O}$	1,315	105° cent.	4027 = 2 v.
Oxide de méthyle perchloruré $\text{C}_2\frac{\text{H}}{\text{Cl}_2}\text{O}$	1,606	130° »	6367 = 2 v.
Oxide de méthyle bichloruré . $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}$	1,594	212° »	4670 = $\frac{1}{4}$ v.

La condensation de l'oxide de méthyle monochloruré diffère, comme on le voit, de celle des autres corps de la série (*Annales de Chimie*; etc., l. XXI, 353).

Le chlore est absorbé avec beaucoup d'avidité par l'hydrate d'oxide de méthyle, et il se forme une huile pesante qui n'a pas encore été bien examinée.

*Action du chlore sur le chlorure de méthyle*. — Il résulte aussi de cette action une série de composés dans lesquels la proportion de chlore augmente à mesure que l'on prolonge l'action de ce gaz (Regnault).

	Densité.	Point d'ébullition.	Densité de vapeur.
Chlorure de méthyle. . . . . $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$			1738 = 4 v.
<i>Id.</i> monochloruré. . . . . $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	1,344	30°,5 cent.	3012 = 4 v.
<i>Id.</i> bichloruré(chloroforme) $\text{C}_2\text{HCl}_3$	1,491	60°,8	4230 = 4 v.
<i>Id.</i> perchloruré. . . . . $\text{C}_2\text{Cl}_4$	1,599	78°	5245 = 4 v.

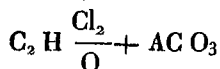
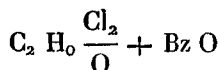


Le chlorure de méthyle monochloruré a une odeur très pénétrante, et semblable à celle de la liqueur des Hollandais. Traité par une solution alcoolique de potasse, il donne un léger précipité de chlorure de potassium, et distille sans éprouver d'altération.

Le perchlorure de carbone  $C_2Cl_4$ , qu'on a désigné plus haut sous le nom de chlorure de méthyle perchloruré, ne s'altère point par une solution d'hydrosulfate de sulfure de potassium. Il se décompose par la chaleur en donnant différents chlorures de carbone, suivant la température.

A la chaleur rouge sombre, ce chlorure  $C_2Cl_4$  semble se convertir en un autre chlorure de carbone  $C_2Cl_3$ , si l'on suppose que sa densité, qui est de 4082, représente pour cette formule 4 vol. Ce nouveau chlorure de carbone sera donc isomérique avec le sesquichlorure de Faraday, seulement d'une densité moitié moindre. Lorsqu'on le décompose à une haute température, il donne de petits cristaux soyeux de chlorure de carbone de Julin,  $CCl$ . Enfin, à la chaleur blanche, le chlorure de carbone liquide  $C_4Cl_4$  est le produit principal de la décomposition.

Le chlore agit vivement sur le sulfure de méthyle et sur les composés d'oxide de méthyle avec les acides ou éthers méthyliques composés. Malaguti a obtenu un benzoate et un acétate d'oxichlorure de formyle, dont voici les formules :



Un mélange d'iode, d'acide nitrique et d'esprit de bois abandonné à lui-même pendant quelque temps, dépose des cristaux jaunes. Le brome dans les mêmes circonstances donne un liquide oléagineux pesant (Aimé).

## SECTION III.

**Produits de la distillation du bois ayant quelques rapports avec l'oxide de méthyle.**

*Xylite, lignone* (Gmelin). — C'est un liquide que l'on trouve dans l'esprit pyroxilique du commerce, et qu'on sépare de l'hydrate d'oxide de méthyle par distillation sur du chlorure de calcium à 100°. MM. Weidmann et Schweiser, dans leur dernier mémoire sur les produits de la distillation du bois, assignent au xylite la formule  $C_6H_6O_{2\frac{1}{2}}$ . La densité de sa vapeur, par expérience, est 2177, par le calcul = 2159; son point d'ébullition est à 61°,5; sa densité est 0,816. Le xylite pur a une odeur pénétrante, agréable, et une saveur empyreumatique. Il se mêle à l'eau, dissout une petite quantité de chlorure de calcium, et brûle avec une flamme blanche.

*Mésitène*,  $C_6H_6O_3$  (Weidmann et Schweizer). — En distillant parties égales d'acide sulfurique et de xylite, on obtient un liquide dans lequel le chlorure de calcium est tout-à-fait insoluble; sa densité est de 0,808; son point d'ébullition est à 63° cent.

*Acide xylitique*,  $C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}$  (W. et S.). — On le prépare en faisant réagir l'hydrate de potasse sur le xylite anhydre. On suppose que le sel qui se forme est un composé de xylitate de potasse et de xylite  $3(KO, C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}) + C_6H_6O_{2\frac{1}{2}}$ . L'acide xylitique est très soluble dans l'esprit de bois, et insoluble dans le xylite anhydre.

L'huile de xylite et la résine de xylite sont deux autres substances renfermées dans une huile qui se forme, entre autres produits, par l'action d'un excès d'hydrate de potasse sur le xylite.

*Mésite*,  $C_6H_6O_2$  (W. et S.). — Le mésite, quant à ses propriétés physiques, ressemble beaucoup au mésitène; il existe dans l'esprit pyroxélique, et distille vers la fin de la rectification de cet esprit. Le mésite peut donc être séparé,

par distillation avec de l'eau, du xylite, qui passe le premier. Le mésite peut être obtenu par l'action du potassium sur le xylite. C'est un liquide incolore, volatil, d'une odeur éthérée, qui bout au-dessus de  $158^{\circ}$ , et est insoluble dans l'eau.

*Naphte de xylite*,  $C_6 H_6 O_{\frac{1}{2}}$ . — Ce corps s'obtient par l'action de l'hydrate de potasse sur le mésite; il se forme en même temps de l'acide acétique. Quand il est pur, le naphte de xylite se présente sous la forme d'un liquide incolore, très fluide, ayant une odeur analogue à celle de la menthe poivrée; il est très soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool, l'esprit de bois, le xylite et l'éther. Le naphte de xylite bout à  $110^{\circ}$ , et brûle avec une flamme blanche, en répandant des fumées.

Les principaux produits du traitement du naphte de xylite par l'hydrate de potasse ou le potassium sont l'huile de xylite et la résine de xylite.

*Résine de xylite*,  $C_{24} H_{18} O_3$ . — Quand elle est pure, elle est rougeâtre, fusible au-dessous de  $100^{\circ}$ , et se décompose par une plus haute température. Elle est insoluble dans l'eau ou dans une dissolution de potasse, et ne donne point de précipité par l'acétate de plomb en dissolution dans l'alcool. Elle est instantanément dissoute par l'alcool, l'esprit de bois, le xylite et l'éther.

*Huile de xylite*,  $C_{12} H_9 O_1$ . — Pour obtenir cette huile pure, il faut faire agir sur le xylite un grand excès d'hydrate de potasse. Elle est ordinairement jaune, et quelquefois incolore, plus légère que l'eau, et à peu près insoluble dans ce liquide, soluble dans l'alcool. L'huile de xylite a une saveur amère, une odeur particulière; son point d'ébullition est de beaucoup au-dessus de  $200^{\circ}$  cent.; elle peut être distillée sans se décomposer. Elle brûle avec une flamme fuligineuse. Décomposée par l'hydrate de potasse, l'huile de xylite donne de l'acide acétique et une résine particulière, qui a pour formule  $C_{48} H_{36} O_3$ , qui est moins fusible que la résine de xylite.

Quand on mêle peu à peu 1 partie d'acétone anhydre avec 2 parties d'hydrate de potasse bien pulvérisé, dans un vase maintenu froid, puis qu'on ajoute de l'eau au mélange après six à huit jours, il se sépare un liquide brun huileux, qui, lorsqu'il est pur, a la même composition et bout à la même température que l'huile de xylite, et semble être identique avec celle-ci. On purifie ce liquide huileux par des lavages à l'eau, qui enlèvent l'acétone, et par la distillation, qui sépare un liquide résineux particulier dont la composition est la même que celle de la résine de xylite (1).

*Méthole*,  $C_{12} H_9$ . — Le méthole est un liquide que l'on se procure par la distillation du xylite avec l'acide sulfurique; il a été obtenu pour la première fois par le traitement de l'esprit de bois brut; l'esprit de bois pur n'en cède point. Le méthole ne se mêle point avec l'acide sulfurique; mais par un contact prolongé et par l'agitation il disparaît complètement, et se convertit partiellement en une *résine noire*  $C_{24} H_{16} O$ , qui est insoluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois, et soluble dans l'éther et le xylite. Le méthole ne se convertit point en cette résine par l'action de l'air; la solution acide de méthole, que l'on neutralise avec du carbonate de chaux, donne un sel cristallin contenant l'acide *methole-sulfurique*, dont la formule est  $HO, SO_3 + C_{12} H_9, SO_3$ , ou plutôt  $HO, C_{12} H_8 S_2 O_5 + HO$  (2).

M. Scanlan a fait voir que l'aldéhyde existe dans l'esprit de bois brut; il l'en a extrait à l'état de pureté en soumettant celui-ci à des distillations répétées. Gmelin a retiré de l'acétone, de l'esprit de bois brut des manufactures françaises; il distille en premier lieu quand on rectifie cet esprit sur du chlorure de calcium.

*Pyroxanthine, éblanine* (3),  $C_{21} H_9 O_4$  (Grégory et Apjohn).

(1) Lœwig et Weidmann (Poggendorff's *Annalen*, 1, 299).

(2) F. Weidmann et E. Schweizer (Poggendorff's *Annalen*, xliii, 593; xlix, 135 et 293; l, 265).

(3) D'Éblana, Dublin.

—C'est une substance cristalline d'une couleur orange, obtenue par M. Scanlan en distillant l'esprit pyroxylique sur de la chaux délitée. Elle reste sur la chaux; on neutralise celle-ci par de l'acide acétique, et l'on reprend par l'alcool. La pyroxantine se dépose de cette solution en longues aiguilles ou prismes ayant la couleur du carbazotate de potasse. Elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, et soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. Elle se sublime à 134° cent. et reste inodore jusqu'à ce que la température s'élève à 144° cent.; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en rouge bleu(1).

#### SECTION IV.

##### **Autres produits de la distillation du bois contenus dans le goudron.**

*Paraffine.* — La paraffine est un carbure d'hydrogène particulier qui se produit dans la distillation du bois et dans beaucoup d'autres circonstances; elle a la même composition en centièmes que le gaz oléfiant ou CH. C'est une matière cristalline, transparente et incolore, inodore, insipide, douce au toucher et peu différente de l'acide stéarique quant à l'aspect, fusible à 43°, 75 cent. et susceptible d'être distillée à une température plus élevée sans subir d'altération. Sa densité est de 0,870. Une mèche de coton imbibée de paraffine brûle sans fumée ni odeur comme une bougie.

Sous le point de vue chimique, la paraffine est remarquable en raison de son indifférence pour les autres corps; c'est à cause de cela que M. Reichenbach, qui l'a découverte, lui a donné le nom de paraffine (*parum affinis*). Elle

(1) Liebig's *Annalen* pour 1837; ou Dr Thomson's *Organic Chemistry, vegetables*, London, 1838, p. 750.

n'est point décomposée par le chlore, par les alcalis ou les acides. La paraffine est très soluble dans l'éther et l'huile de térébenthine; l'alcool bouillant en dissout seulement 3,45 p. 100 de son propre poids. La paraffine et les autres principes qui existent dans le goudron s'obtiennent par des procédés qui ne peuvent être décrits succinctement (1).

*Eupione*,  $C_5 H_6$ . — Le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à l'extraire du goudron animal. C'est un liquide incolore, très limpide, sans odeur, de la densité de 0,655, qui n'est point solidifié par un froid de  $-20^\circ$  cent., bouillant à  $169^\circ$  cent. et qui distille sans éprouver de changements. Elle brûle facilement au moyen d'une mèche avec une flamme brillante qui ne répand point de fumée. L'eupione est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool; elle n'est point altérée par le potassium, par le chlore ou l'iode, et dissout ces deux derniers corps; les alcalis et les acides ne l'attaquent point (2).

*Créosote*,  $C_7 H_4 \frac{1}{2} O$  (Ettling). — On la trouve dans la fumée du bois, dans le goudron, et généralement dans le vinaigre de bois (acide pyroligneux), auquel elle communique son odeur, sa saveur et ses propriétés antiseptiques. C'est un liquide oléagineux, incolore, d'un pouvoir réfringent très intense, dont l'odeur est pénétrante et désagréable, analogue à celle de la viande enfumée, d'une saveur brûlante et très caustique. Sa densité est 1,037 à  $68^\circ$ ; elle bout à  $203^\circ$  cent. et ne se congèle pas par un froid de  $-27^\circ$  cent.; elle brûle en répandant beaucoup de fumée.

La créosote forme avec l'eau deux combinaisons différentes à la température ordinaire: l'une est une dissolution de 1,25 parties de créosote dans 100 parties d'eau; l'autre

(1) Reichenbach, *Ann. de Chim.*, etc., t. XXX, p. 69, et aussi dans Dr Thomson's *Organic Chemistry, vegetables*, p. 723; ou *Traité de Chimie* de M. Dumas, t. V, p. 652.

(2) Reichenbach, *Ann. de Chim.*, 1, 69.

une dissolution de 10 part. d'eau dans 100 de créosote. L'acide acétique semble être le dissolvant spécial de la créosote; ces deux liquides se mêlent en toutes proportions. Le potassium la décompose avec effervescence et formation de potasse. La créosote forme à froid deux composés avec la potasse: l'un est anhydre, liquide, d'une consistance huileuse; l'autre, hydraté, cristallise en lames d'un blanc de perle; ils sont tous deux décomposables par les acides, même par l'acide carbonique. La créosote se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'huile de pétrole et l'éther acétique. La créosote est remarquable par la propriété qu'elle a de dissoudre la majeure partie des matières organiques colorantes, savoir: la cochenille, le sang-dragon, le tournesol, la garance, le safran, et même l'indigo par la chaleur. Elle coagule l'albumine, et peut-être doit-elle à cette propriété son action corrosive sur les tissus des animaux. La viande de boucherie ou de poisson plongé dans la créosote et ensuite exposé à l'air ne s'y putréfie point (1), et acquiert l'odeur agréable de la viande fumée.

*Picamare* (*in pice amarum*). — C'est un liquide transparent et à peu près incolore, de la consistance d'une huile visqueuse; son odeur est faible et particulière, sa saveur est amère, insupportable, et brûlante comme celle de la menthe poivrée. Sa densité est 1,10 à 20° cent.; son point d'ébullition est à 270°. C'est, suivant M. Reichenbach, le principe amer de tous les produits empyreumatiques. Il forme avec les alcalis et les terres alcalines des composés cristallins dans lesquels ces bases ne sont point neutralisées. Le picamare est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther.

*Pittacalle*. — Le pittacalle est une belle matière colorante découverte par Reichenbach dans l'huile de goudron. Cette dernière matière, quand elle est exempte d'acide, prend une

(1) De là le nom de *créosote*, de *χρεας* viande, et *σοξω* je sauve.

belle couleur bleue par l'addition de l'eau de baryte. Par l'évaporation, on obtient le pittacalle sous forme d'une masse colorante bleu foncé, solide et friable comme l'indigo. Il acquiert aussi un reflet cuivreux comme celui-ci par le frottement; il est inodore, insipide et point volatil. Le pittacalle est insoluble dans l'eau, mais il s'y maintient dans un état de division tel, que le liquide passe à travers un filtre sans se décolorer. La solution acétique de pittacalle a une couleur rose-rouge, et reprend une belle couleur bleue par l'addition d'un excès d'alcali. M. Reichenbach le recommande comme un réactif plus sensible que le tournesol pour reconnaître la présence des alcalis et des bases. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eupione. Il n'est point altéré par l'air et la lumière. Le pittacalle donne un précipité coloré en beau violet par l'acétate de plomb, le chlorure d'étain, le sulfate ammoniacal de cuivre et l'acétate d'alumine. Cette matière peut être employée avantageusement dans la teinture, suivant M. Reichenbach.

Outre les corps qui viennent d'être décrits, on a trouvé d'autres matières dans les produits de la distillation du bois; ces matières sont : le *cédrivet*, le *chrysène*, le *pyrène* et le *capnomore*.

## SECTION V.

### **Produits de la distillation du charbon de terre.**

En général, les produits de la distillation de la houille sont, 1° un résidu de charbon ou coke; 2° des composés gazeux de carbone et d'hydrogène, y compris le gaz oléfiant; 3° un liquide aqueux contenant des sels ammoniacaux; et 4° le goudron.

Quand on distille le goudron avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux; il reste dans la cornue une matière résineuse noire, la poix, dont la nature n'est que peu connue. Ce liquide oléagineux est un mélange de plusieurs corps



dont quelques uns sont susceptibles de se combiner avec les bases et d'autres avec les acides. On en a retiré plusieurs substances auxquelles on a donné les noms de *leucole*, de *pyrole*, de *cyanole*. On en a retiré aussi les *acides carbolique*, *rosolique* et *brunolique*. Le produit le plus remarquable que l'on retire du goudron de houille est la *naphtaline*, qui se sublime en quelque sorte pure et en lames cristallines dans les appareils des usines.

#### Naphtaline.

Formule :  $C_{20} H_8$ . — M. Laurent recommande de le préparer comme il suit. On fait bouillir le goudron à l'air jusqu'à siccité; alors on le distille dans une cornue à laquelle est adapté un tube en cuivre muni d'un récipient de verre. La première portion de l'huile qui distille a une couleur jaune qui se fonce à l'air; elle donne beaucoup de naphtaline lorsqu'on la refroidit à  $-10^{\circ}$  ou  $-12^{\circ}$  c. Pour purifier la naphtaline, on la fait cristalliser deux fois dans l'alcool, en ayant soin de comprimer les cristaux à chaque fois entre un linge plié. Si l'on soumet l'huile qui distille du goudron pendant quelque temps à un courant de chlore, on en retire ensuite une quantité de naphtaline plus considérable. La naphtaline cristallise en lames transparentes; elle a une odeur forte, particulière, qui n'est point désagréable. Sa saveur est brûlante, aromatique; elle est plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, fond à  $79^{\circ}$  cent. et bout à  $217^{\circ}$  cent. Par le refroidissement, elle se prend en une masse composée de feuilles très brillantes. La densité de sa vapeur est 4528, qui correspond à 4 vol. Par le calcul, on trouve que cette densité est de 4488. Quand on chauffe la naphtaline, elle brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, et se sépare à l'état cristallin de ces solutions lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'eau. La naphtaline se produit par-

ticulièrement, par l'action d'une température élevée, sur l'alcool et les matières organiques en général.

La naphthaline se dissout dans l'acide sulfurique concentré par l'application de la chaleur, et se combine même avec cet acide, lorsqu'il est anhydre, en donnant un liquide d'un très beau rouge pourpre. Ce composé renferme 3 acides particuliers qui, lorsqu'on étend d'eau et qu'on sature avec du carbonate de baryte, donnent 3 sels différents qu'on peut séparer par la cristallisation. Ces acides sont :

1° L'acide *naphthalin hyposulfurique* ou acide *sulfonaphthalique*,  $\text{HO} + \text{C}_{20}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_5$ . Cet acide est soluble dans l'eau, et cristallise; sa saveur est d'abord acide et amère, et ensuite métallique. L'acide hypostulfurique qu'il renferme n'est point neutralisé par la naphthaline; il se combine avec les bases, et forme des sels neutres. Le *sulfonaphthalate de baryte*,  $\text{BaO} + \text{C}_{20}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_5$ , cristallise en paillettes brillantes légères; il est susceptible de brûler dans la flamme d'une bougie; l'alcool ne le dissout point; chauffé, il perd 1 atome d'eau; sa formule peut donc être  $\text{BaO} + \text{C}_{20}\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_4$ .

3° Acide *Naphthin hyposulfurique* ou acide *sulfonaphthalique*,  $\text{HO} + \text{C}_{11}\text{H}_{4\frac{1}{2}}\text{O}_5\text{S}_2$ ; il n'est point cristallisable, et se dissout avec facilité dans l'eau.

3° Acide *glutinhyposulfurique*. On le sépare de ses sels par l'acide hydrochlorique, sous la forme d'une matière laiteuse qui devient visqueuse et transparente. Les sels de cet acide ne cristallisent point.

Quand on dissout la naphthaline en excès dans l'acide sulfurique et qu'on ajoute de l'eau, l'excès de naphthaline se précipite dans un état particulier, si bien que, lorsqu'on distille ce précipité avec de l'eau; il reste dans la cornue une matière grasse de laquelle l'alcool sépare deux nouvelles combinaisons; la *sulfonaphthaline*,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{SO}_2$ , et la *sulfonaphthalide*  $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{SO}_2$ . Ces deux combinaisons sont inodores et insolubles dans l'eau.

Il résulte de l'action du chlore sur la naphthaline deux

combinaisons qui en fournissent plusieurs autres par l'action prolongée de ce gaz.

1.  $C_{20}H_8Cl_2 = C_{20}H_7Cl + HCl$
2.  $C_{20}H_8Cl_4 = C_{20}H_6Cl_2 + H_2Cl_2$
3.  $C_{20}H_6Cl_2 = C_{20}H_6Cl_2$
4.  $C_{20}H_6Cl_6 = C_{20}H_4Cl_4 + H_2Cl_2$
5.  $C_{20}H_5Cl_3 = C_{20}H_5Cl_3$

Le premier de ces composés, le *chlorhydrate de chloro-naphtalase* de Laurent, se forme quand on fait absorber du chlore à la naphthaline à la température ordinaire; c'est une huile jaune, plus dense que l'eau et insoluble dans ce liquide. Traité par la potasse, il perd HCl, et donne le *chloronaphtalase* de Laurent,  $C_{20}H_7Cl$ .

Le second, le *chlorhydrate de chloronaphtalèse* de Laurent, s'obtient quand on sature la naphthaline de chlore gazeux à 160° cent. Il se dépose de sa solution dans l'éther sous forme de tables rhomboïdales, et ne fond qu'à 160° cent. Par le refroidissement; il se prend en une masse cristalline.

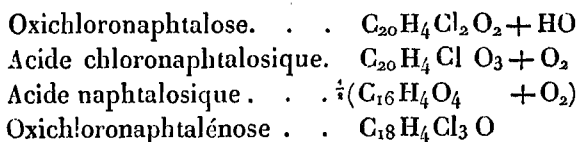
Le troisième est le *chloronaphtalèse* de Laurent, qui se produit par la distillation du composé précédent, ou en traitant celui-ci par une solution alcoolique de potasse; il se sépare 2 atomes d'acide hydrochlorique. Il cristallise dans l'alcool en prismes rhombes; il est insipide, inodore, et fond à 44° cent. Il existe deux autres composés isomériques qui ont la même formule que le chloronaphtalèse: l'un est une huile, l'autre s'obtient par la potasse:

Le quatrième composé, le *chlorhydrate de chloronaphtalose* de Laurent, résulte de l'action du chlore gazeux sur la combinaison précédente à la température ordinaire. Il ressemble beaucoup au corps qui sert à sa formation; il fond à 41° cent. On peut le sublimer sans qu'il souffre aucun changement.

Le cinquième composé, le *chloronaphtalèse* de Laurent, prend naissance lorsqu'on fait réagir le chlore sur le chlorure de naphthaline. Cette action se détermine, soit par la

lumière vive du soleil, soit par la chaleur, et alors il est nécessaire de distiller l'huile qui se forme. Le chloronaphtalise cristallise dans l'éther en prismes striés, qui sont incolores, inodores, doux comme la cire jaune, et fusibles à 73° cent. Le chloronaphtalise est de la naphthaline dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 atomes de chlore (1).

M. Laurent a obtenu deux substances neutres et deux acides en faisant réagir l'acide nitrique sur les chlorures naphthaliques (*Annales de Chimie*, LXXIV, 26).



*Nitronaphtalide* (*nitronaphtalase*),  $C_{20}H_7 + NO_4$ . — Elle se produit à l'aide de la naphthaline lorsqu'on enlève à celle-ci un équiv. d'eau HO par l'acide nitrique. La nitronaphtalase cristallise dans l'alcool en prismes à quatre pans, d'une couleur jaune de soufre; ces cristaux fondent à 43° cent. et peuvent être sublimés quand on les chauffe avec précaution; quand au contraire on les chauffe brusquement, ils s'enflamment.

*Nitronaphtaldéhyde* (*nitronaphtalèse*),  $C_{20}H_6 + 2NO_4$ . — La nitronaphtaldéhyde s'obtient en faisant bouillir la combinaison précédente ou la naphthaline avec de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'une matière oléagineuse vienne flotter à la surface du liquide. Par le refroidissement, ce corps oléagineux se précipite sous la forme d'une poudre cristalline jaune, fusible à 185°, qui peut être sublimée sans subir d'altération, et qui est insoluble dans l'eau et l'alcool (Laurent).

Si l'on continue à faire réagir l'acide nitrique sur la naphthaline pendant longtemps, et à chaud, après l'expulsion des

(1) Laurent, *Annales de Chimie*, etc., LXVI, 196.

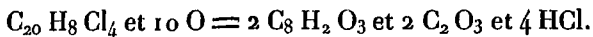
acides nitrique et nitreux, et la sublimation de la naphthalèse, il se produit une légère détonation, et il reste dans la cornue une masse charbonneuse qui, suivant M. C. de Marignac, donne trois nouveaux produits lorsqu'on la traite avec l'acide nitrique. Ces trois produits sont : 1° la *nitronaphtalise*,  $C_{20}H_{10}N_3O_{12}$  ou  $C_{20}H_{10} + 3NO_4$  : c'est une matière jaune, résineuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Cette matière a été nommée, par Marignac, suivant la nomenclature de Laurent, qui distingue les composés dérivés de la même racine par les voyelles a, e, i, o, etc. La nitronaphtalise a dû être nommée ainsi, les deux composés qui la précèdent étant la nitronaphtalase et la nitronaphtalèse; 2° une *matière brune*,  $C_{12}H_3NO_3$ ; et 3° l'acide *nitronaphtalique*,  ${}_2HO + C_{16}H_5NO_{12}$ , qui résultent de l'action des alcalis sur la nitronaphtalèse. L'acide nitronaphtalique est bibasique, soluble dans l'eau, et forme des sels cristallisables.

Le sel d'*ammoniaque* est blanc, a l'aspect de la nacre; il est très soluble dans l'eau, et moins dans l'alcool. Les sels d'*argent* et de *baryte* contiennent 2 atomes d'oxide métallique, le sel de plomb en contient 4.

M. de Marignac a aussi obtenu un *liquide volatil*, d'une constitution remarquablement simple,  $C Cl NO_4$ , en traitant l'hydrochlorate de chloronaphtalèse ( $C_{20}H_3Cl_4$ ) par un excès d'acide nitrique. Ce liquide, auquel il n'a point donné de nom, est parfaitement incolore, transparent, de la densité de 1,685 à 59°, neutre au papier réactif, d'une odeur excessivement irritante, comme celle du chlorure de cyanogène, et qui provoque le larmolement. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther; les acides hydrochlorique et nitrique en dissolvent une très petite quantité. Son point d'ébullition ne semble pas être de beaucoup au-dessus de 100°. La potasse en solution dans l'eau ne réagit point sur lui; mais la solution alcoolique de cet alcali le dissout aisément, et au bout de quelque temps il se dépose un sel de potasse cristallin qui se décompose par la chaleur avec ex-

plosion; la densité de sa vapeur n'a point été déterminée. Lorsqu'on prépare le liquide volatil de Marignac, il reste dans la cornue une liqueur acide qui donne par l'évaporation une croûte blanche, et à laquelle on a donné le nom d'acide naphthalique; mais cet acide naphthalique ne possède pas les propriétés de l'acide que M. Laurent a obtenu par un procédé semblable. L'acide naphthalique de Marignac contient de l'azote avec du carbone et de l'hydrogène dans la proportion de  $C_8 H_5$ , ce qui est incompatible avec la formule de l'acide suivant (1).

*Acide naphthalique*,  $H O, C_8 H_2 O_3$ . — On l'obtient en chauffant l'acide nitrique avec la seconde combinaison ou chlorure solide de naphthaline (chlorhydrate de chloronaphthalèse). Il se dégage des fumées rougeâtres, et la solution acide donne par sa concentration une croûte blanche cristalline d'acide naphthalique. 1 équivalent de chlorhydrate de chloronaphthalèse et 10 équiv. d'oxygène donnent 2 équiv. d'acide naphthalique, 2 équiv. d'acide oxalique et 4 équiv. d'acide hydrochlorique.



*Paranaphthaline*,  $C_{30} H_{12}$ . — Elle accompagne la naphthaline dans le goudron, et se dépose en grain cristallin de l'huile distillée du goudron, quand celle-ci est fortement refroidie. La paranaphthaline est à peine soluble dans l'alcool bouillant; elle est fusible à  $180^\circ$  cent., et bout à  $300^\circ$  cent.; son meilleur dissolvant est l'essence de térébenthine; elle est moins volatile que la naphthaline. Elle contient le carbone et l'hydrogène dans les mêmes proportions que la naphthaline; mais on trouve par la prise de sa densité de vapeur que 3 vol. de naphthaline ne représentent que 2 vol. de paranaphthaline; la densité de vapeur de celle-ci est 6732. (Dumas et Laurent, *Ann. de Chimie*, 1. 187.)

(1) G. de Marignac, in *Liébig's Annalen*, vol. XXXVIII, p. 1 et 13.

## SECTION VI.

**Bitume.**

La matière connue sous le nom de bitume se trouve dans les différentes parties du monde, quelquefois assez consistante pour être nommée goudron ou asphalte, et souvent liquide, alors on la nomme huile de pétrole ou naphte de Perse et de Rangoon; celui-ci toutefois tient en dissolution beaucoup de matière fixe.

Suivant les observations de MM. Pelletier et Walter, le naphte naturel renferme plusieurs liquides et un composé solide, la paraffine. Ces liquides sont des hydrogènes carbonés, que ces chimistes ont nommés naphte, naphtène et naphtole; ils se séparent les uns des autres par la distillation, ayant des points d'ébullition différents.

Le *naphte*,  $C_{14}H_{13}$ , bout entre 85 et 90° cent. Il est décomposé par les acides sulfurique et nitrique, surtout à l'aide de la chaleur; il est altéré par le chlore et dissout l'iode. Sa densité de vapeur par expérience = 3400, par le calcul = 3390.

*Naphthène*,  $C_{16}H_{16}$ . — Il est plus dense que le naphte oléagineux, et bout à 115° cent. La densité de sa vapeur est 4000, cette densité calculée est de 3920. Le naphtène est donc, d'après sa composition, le quatrième membre de la série des hydrogènes carbonés à laquelle le gaz oléfiant appartient.

Méthylène (hypothétique).	$C_2$	$H_2$
Gaz oléfiant.	$C_4$	$H_4$
Gaz de l'huile.	$C_8$	$H_8$
Naphtène.	$C_{16}$	$H_{16}$
Cétène.	$C_{32}$	$H_{32}$

*Naphtole*,  $C_{24}H_{22}$ . De même que le naphtène, il ressemble beaucoup au naphte, quant à ses propriétés chimiques; il bout à 190° cent. La densité de sa vapeur est 5300; par le

calcul, 3600. Le naphtole et le naphténe donnent des combinaisons avec le chlore, le brome et l'iode.

Il est évident que, d'après sa composition, le naphte naturel doit être le produit de l'action d'une température qui ne dépasse pas le rouge sur une matière végétale (1).

## CHAPITRE V.

### **Amygdaline et corps qui se forment par sa décomposition.**

#### SECTION I.

##### **Amygdaline.**

La formule de l'amygdaline anhydre est  $C_{40}H_{27}NO_{22}$ .

C'est un principe que l'on trouve dans les amandes amères et dans les baies du laurier-cerise. Sa découverte est due à Robiquet et Boutron-Charlard. Sa décomposition singulière et la nature des produits qui en résultent ont été étudiés d'une manière remarquable par MM. Liébig et Wœhler, dans leur Mémoire, dont la publication fait époque dans les progrès de la chimie organique (*Ann. de Chim.*, LI, 273).

Lorsqu'on soumet des amandes amères à une forte pression entre deux plateaux de fer chauds, on obtient une huile grasse, et c'est dans la matière ou gâteau d'amandes qui reste que l'on trouve l'amygdaline. Pour l'obtenir, donc, on traite ce gâteau par l'alcool bouillant à 93 ou 94 centièmes, et l'on évapore l'extrait au bain-marie à consistance sirupeuse. Afin de détruire le sucre qui pourrait empêcher la cristallisation de l'amygdaine, on dilue le résidu de l'éva-

(1) *Journal de Pharmacie*, tom. XXVI, p. 549.



poration dans une certaine quantité d'eau, et on le fait fermenter. Lorsque la fermentation a cessé, on filtre le liquide, on l'évapore au bain-marie à consistance de sirop, et l'on y ajoute de l'alcool concentré à 94 centièmes; toute l'amygdaline se précipite alors sous la forme d'une poudre cristalline que l'on exprime entre plusieurs doubles de papier absorbant, et que l'on purifie ensuite par de nouvelles cristallisations dans l'alcool (Liébig).

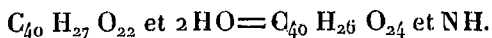
L'amygdaline cristallisée au sein de l'alcool en retient une certaine quantité en combinaison, qu'elle perd quand on l'expose à l'air. A la température ordinaire elle est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Elle est très soluble dans l'eau; une dissolution saturée à 40° laisse déposer par le refroidissement de grands prismes transparents, d'un lustre soyeux, qui contiennent 10,57 p. 100 d'eau ou 6 atomes; séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, ces cristaux perdent 3,52 p. 100 d'eau ou 2 atomes. Ils ne sont point volatils, et se décomposent à une température élevée, en répandant l'odeur de l'aubépine et en laissant un charbon volumineux.

Le chlore sec n'a point d'action sur l'amygdaline; le chlore humide la convertit en une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui n'a point été examinée. Chauffée avec l'acide nitrique dilué ou avec du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique, l'amygdaline produit de l'ammoniaque, de l'huile volatile d'amandes amères, de l'acide benzoïque et les acides formique et carbonique. L'hyper-manganate de potasse, en décomposant l'amygdaline, donne naissance à du cyanate et du benzoate de potasse. Les alcalis caustiques convertissent l'amygdaline en ammoniaque, qui se dégage, et en acide amygdalique, qui reste en combinaison avec l'alcali.

#### Acide amygdalique.

Formule,  $\text{HO} + \text{C}_{40} \text{H}_{26} \text{O}_{24}$ . — Cet acide a été obtenu

pour la première fois par Wœhler et Liébig en faisant réagir les alcalis caustiques sur l'amygdaline. La meilleure manière de le préparer consiste à dissoudre l'amygdaline dans l'eau de baryte et à maintenir le mélange à l'ébullition tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Lorsque ce dégagement a cessé, on se débarrasse de l'excès de baryte par de l'acide sulfurique, et l'on évapore au bain-marie. Cet acide se produit par la réaction de 1 éq. d'amygdaline sur 2 éq. d'eau, d'où il résulte 1 éq. d'ammoniaque et 1 éq. d'acide amygdalique anhydre.



L'acide amygdalique s'obtient par l'évaporation en une masse transparente amorphe, d'une saveur acide très agréable; il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et déliquescent.

L'acide nitrique et un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué agissent sur l'acide amygdalique comme sur l'amygdaline, en remarquant toutefois que cet acide ne contient point d'azote. Il se forme de l'huile d'amandes amères, de l'acide formique et de l'acide carbonique qui se dégagent à l'état de gaz.

Les amygdalates ont été peu étudiés; ils semblent être solubles en général, à l'exception du sel basique de plomb. Il est à remarquer que l'amygdaline a la composition de l'amygdalate d'oxyde d'ammonium dont on aurait retranché 3 atomes d'eau; elle a donc perdu 1 atome d'eau de plus qu'une vraie amygdalamide (Liébig).

## SECTION II.

### Série des combinaisons du benzoïle.

Le benzoïle  $C_{14} H_5 O_2 = BZ$  est le radical hypothétique d'une série de composés dont l'acide benzoïque fait partie, ainsi que l'essence ou huile essentielle d'amandes amères que l'on obtient au moyen de l'amygdaline par des procédés

dés très variés. L'amygdaline existe aussi dans les noyaux de beaucoup de fruits et dans les feuilles du laurier.

#### Acide benzoïque.

Formule :  $\text{HO}, \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3 = \text{HO}, \text{BzO}$ . — Cet acide existe tout formé dans plusieurs résines, particulièrement dans le benjoin et le sang-dragon. Il se produit par l'oxidation de l'amygdaline, de l'essence d'amandes amères, de l'acide hippurique et dans beaucoup d'autres circonstances.

Pour retirer l'acide benzoïque de la résine de benjoin, le docteur Morh recommande le procédé suivant : On étend une livre environ de résine concassée dans un vase de fonte de 8 à 9 pouces de diamètre et de deux pouces de profondeur, que l'on recouvre d'une espèce de tambour de papier joseph, collé aux bords du vase; et l'on surmonte le tout d'un cornet de papier dont le bord inférieur est fixé au moyen d'une ficelle. L'appareil ainsi disposé, on chauffe le vase métallique au bain de sable pendant trois ou quatre heures, en ayant soin de ménager la chaleur, car la beauté et la pureté du produit dépendent entièrement de la lenteur et de la régularité avec lesquelles la sublimation s'effectue. Lorsque l'opération est terminée et bien conduite, on trouve le cône complètement rempli de superbes cristaux d'acide benzoïque d'une blancheur éclatante et parfaitement exempts d'huile empyreumatique. Ces cristaux ont une odeur forte et agréable de benjoin. Ce procédé cède à peu près 4 p. 100 d'acide benzoïque de la résine employée. L'acide benzoïque se prépare aussi par la voie humide; à cet effet on pulvérise bien la résine de benjoin; on la mêle intimement avec son poids d'hydrate de chaux; on fait bouillir le mélange avec 20 parties d'eau, afin de dissoudre le benzoate de chaux qui se forme; on filtre, et on évapore cette solution; quand elle est réduite au cinquième, on ajoute de l'acide hydrochlorique; l'acide benzoïque mis en liberté cristallise par le refroidissement. Pour que ce procédé réussisse, il est im-

portant que le mélange de chaux et de résine soit bien intime : autrement ce mélange s'agglomère dans l'eau bouillante, et il faut le traiter de nouveau avec la chaux.

L'acide benzoïque peut être purifié par une seconde sublimation, ou en faisant passer un courant de chlore à travers sa solution aqueuse bouillante (Traité de Liébig).

L'acide benzoïque cristallise par sublimation en longues aiguilles hexagonales soyeuses, incolores et inodores quand l'acide est pur. Il rougit le papier de tournesol; l'eau en dissout 1/12 à 100° et 1/200° à la température ordinaire. Il est soluble dans 2 parties d'alcool et dans la même quantité d'éther. L'acide benzoïque fond à 120° et se sublime à 145. Il est phosphorescent dans l'obscurité; il bout à 239° cent. La densité de sa vapeur déduite de l'expérience = 4270, et par le calcul, 4260. Chauffé à l'air libre, il se volatilise et donne une vapeur blanche très irritante qui provoque la toux. L'acide benzoïque est très inflammable, et brûle avec une flamme blanche en répandant des fumées, et ne laisse point de résidu.

*Benzoates.* — L'acide benzoïque se dissout promptement dans les alcalis, les carbonates alcalins et aussi dans le phosphate de soude. Plusieurs benzoates insolubles se dissolvent, suivant Lecanu et Serbat, dans les acétates de potasse et de soude, et aussi dans le nitrate de soude, tandis que ces mêmes benzoates sont insolubles dans le nitrate, le sulfate de soude et le sulfate de potasse. L'ammoniaque forme un benzoate neutre et un benzoate acide. Ce dernier se présente sous la forme de gros cristaux réguliers. Les sels de *potasse*, de *soude*, de *lithine* et de *magnésie* sont très solubles, et cristallisent avec difficulté. Le sel de *chaux* est soluble dans 20 parties d'eau froide, et en plus grande proportion dans l'eau bouillante. Il cristallise en aiguilles flexibles ou en prismes brillants qui contiennent un éq. d'eau de cristallisation.

Le benzoate d'*alumine* s'obtient sous la forme d'un précipité cristallin. Les benzoates de *manganèse* et de *pro-*

*toxide de fer* sont solubles. Le benzoate neutre de *peroxide de fer*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{Bz O}$ , est soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise. Mais le peroxide de fer est précipité à l'état d'un sous-benzoate rouge blanc, insoluble, quand on ajoute un benzoate soluble à une solution neutre d'un sel de peroxide de fer. Afin de prévenir la décomposition de ce précipité et la formation d'un benzoate soluble de fer, on le lave avec la solution d'un sel ammoniacal. On emploie souvent le benzoate d'ammoniaque pour séparer le peroxide de fer des oxides de manganèse, de nickel, de zinc, lorsque la solution ne contient point d'alumine, d'yttria, de zircon ou de glucine, les benzoates de ces oxides étant insolubles comme celui de fer. Le benzoate de *plomb* est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique; il se dépose de cette solution en lames cristallines qui contiennent 2 atomes d'eau et qui en perdent 1 à 100°. Lorsqu'on mélange deux solutions, l'une d'un benzoate alcalin, l'autre d'un triacétate de plomb, elles donnent un précipité anhydre et insoluble de benzoate de plomb qui est formé de 2 équiv. d'acide benzoïque et de 3 atomes d'oxide de plomb. Le benzoate d'*argent* s'obtient en aiguilles incolores brillantes lorsqu'on verse dans une solution bouillante et diluée d'un benzoate alcalin, du nitrate d'argent, et qu'on laisse refroidir la liqueur.

**Hydrure de benzoïle, ou essence (huile essentielle) d'amandes amères.**

Formule  $\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 + \text{H} \doteq \text{Bz}, \text{H}$ . — Lorsqu'on distille les feuilles de laurier ou les amandes amères avec de l'eau, on obtient une huile qui contient de l'acide hydrocyanique, de l'acide benzoïque, de la benzoïne; on purifie cette huile en la distillant de nouveau sur de l'eau du protochlorure de fer et de l'hydrate de chaux; puis on la dessèche ensuite en la laissant digérer de nouveau sur du chlorure de calcium.

L'hydrure de benzoïle pur est un liquide transparent,

incolore; d'un pouvoir réfringent très intense; son odeur est forte, particulière, et a quelque analogie avec celle de l'acide hydrocyanique. Sa saveur est brûlante. Il agit comme poison. Sa pesanteur spécifique est de 1,043. Il entre en ébullition à 180°. Sa vapeur peut être transmise dans un tube chauffé au rouge sans se décomposer. Cette vapeur s'enflamme facilement à l'air par l'approche d'un corps en combustion; elle donne une flamme blanche en répandant des fumées. L'hydrure de benzoïle est soluble dans 30 parties d'eau, et se mêle en toutes proportions à l'alcool et l'éther. L'acide nitrique le dissout, mais ne le convertit qu'avec difficulté en acide benzoïque. L'hydrure de benzoïle se transforme peu à peu à l'air en acide benzoïque; il absorbe 2 éq. d'oxygène, et il se forme 1 éq. d'eau qui se combine à l'acide benzoïque. En présence d'un alcali, il absorbe rapidement l'oxygène, et est transformé en benzoate de cet alcali. Lorsqu'on le distille avec de l'hydrate de potasse à vases clos, il se forme du benzoate de potasse par la décomposition de l'eau, et il se dégage du gaz hydrogène pur. Lorsqu'on le soumet à l'action d'une chaleur modérée et au contact d'un alcali, l'hydrure de benzoïle donne, d'après Frémy, un benzoaté alcalin et une huile volatile très riche en hydrogène. Les solutions diluées des alcalis, baryte, chaux, dissolvent l'hydrure de benzoïle, mais ne l'altèrent point, pourvu que l'air n'ait point accès, même quand on maintient le mélange à une température de 60° ou 70° cent. et pendant vingt-quatre heures. Mais toutes ces solutions fournissent une quantité notable de benzoïne solide, quand, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide hydrocyanique, on les expose à une température de 70°. Lorsqu'on traite l'hydrure de benzoïle par une solution alcoolique de potasse, il passe en quelques secondes à l'état de benzoate de potasse qui vient flotter à la surface de l'alcool. Dans cette réaction, une portion de l'hydrure de benzoïle perd son oxygène et se convertit en même temps en une

huile dont la composition est inconnue et qui est retenu en solution dans l'alcool.

*Chlorure de benzoïle*,  $C_{14}H_5O_2 + Cl = Bz Cl$ . — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore gazeux à travers l'hydrure de benzoïle sec, tant que l'acide hydrochlorique se dégage, et chauffant le liquide jaune qui se forme, afin d'expulser l'excès de chlore et de le rendre incolore. L'atome d'hydrogène de l'hydrure de benzoïle est pris par un atome de chlore, et remplacé par un atome de cet élément, comme dans les substitutions ordinaires.

Le chlorure de benzoïle est un liquide incolore, d'une odeur très pénétrante et désagréable qui excite le larmoiement. La densité de sa vapeur est 1,106; il bout à 195° cent., et peut être distillé sur de la chaux ou de la baryte sans subir de changement. Il se mêle à l'éther et au bisulfure de carbone sans se décomposer. L'eau froide le convertit plus lentement que l'eau chaude en acide hydrochlorique et en acide benzoïque. Avec les alcalis, il donne un benzoate alcalin et un chlorure du métal alcalin. Il produit avec l'alcool du benzoate d'éther et de l'acide hydrochlorique.

Le bromure et l'iodure de benzoïle cristallisent en lames transparentes incolores.

Le sulfure de benzoïle s'obtient en distillant du chlorure de benzoïle sur du sulfure de plomb, sous la forme d'une huile jaunée qui se prend en une masse cristalline ayant une odeur particulière désagréable.

Le cyanure de benzoïle se prépare en distillant le chlorure de benzoïle avec du cyanure de potassium; il se présente, après qu'on l'a rectifié, sous la forme d'une huile incolore ayant une forte odeur de cannelle qui excite les larmes.

*Benzamide*,  $Bz + NH_2 = ABz$ . — La benzamide se prépare en saturant le chlorure de benzoïle avec du gaz ammoniac sec; on pulvérise la masse blanche solide qui se forme; et on lave celle-ci à l'eau froide, afin d'enlever le sel ammoniac, puis on dissout le résidu dans l'eau bouillante, et la benzamide se

dépose par le refroidissement sous forme de cristaux qui sont des prismes droits rhomboïdaux ou des tablettes ayant la blancheur de la perle, qui fondent à  $115^{\circ}$  c. en un liquide incolore qui distille à une température plus élevée. La benzamide est insoluble dans l'alcool et l'éther ainsi que dans l'eau. Les acides et les alcalis la décomposent, sous l'influence de l'eau, en ammoniacque et en acide benzoïque.

*Acide formo-benzoïque*,  $\text{HO} + \text{Bz H}$ ,  $\text{C}_2 \text{HO}_3$ . — Cet acide contient l'hydrure de benzoïle en combinaison avec l'acide formique; il résulte de l'action de l'acide hydrochlorique dilué sur l'hydrure de benzoïle et l'acide hydrocyanique. Ce dernier acide est décomposé au contact de l'eau et d'un acide fort en ammoniacque et en acide formique, lequel s'unit, à l'état naissant, à l'hydrure de benzoïle. L'acide formobenzoïque est une poudre blanche très cristalline, très acide, qui fond en un liquide oléagineux; il est aisément soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther, et susceptible de se décomposer, à l'aide de la chaleur, en acétates, en carbonates et en benzoates. La solution aqueuse de cet acide, soumise à l'action des agents oxidants tels que le chlore, l'acide nitrique et le peroxide de manganèse avec l'acide sulfurique dilué, donne de l'acide carbonique et de l'hydrure de benzoïle. L'acide formobenzoïque a le même pouvoir de saturation que l'acide formique, et appartient à cette classe d'acides dans la constitution desquels il entre des corps étrangers sans toutefois les neutraliser. Lorsqu'il forme des sels, l'eau basique de la formule est remplacée par un oxide métallique.

*Benzoate d'hydrure de benzoïle*. C'est un corps formé de 1 éq. d'hydrate d'acide benzoïque et de 2 éq. d'hydrure de benzoïle. On le prépare en saturant l'essence brute d'amandes amères de chlore gazeux humide; le composé en question se dépose sous la forme d'une masse cristalline qu'on lave à l'éther froid. Le benzoate d'hydrure de benzoïle se présente à l'état de poudre d'une extrême blancheur,



ou de prismes minces, courts, à base carrée, transparents et brillants. Il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. La potasse caustique, dissoute dans l'alcool, le décompose, et il se forme au bout d'un certain temps des cristaux réguliers de benzoate de potasse.

#### Acid hippurique.

Formule :  $\text{HO} + \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{NO}_5$ .

La découverte de cet acide est due à Liébig, et appartient sans contredit à la série des composés du benzoïle, quoique sa place exacte dans cette série ne puisse lui être assignée quant à présent avec certitude. On l'a envisagé comme une combinaison de benzamide et d'un acide organique qui a pour formule  $\text{C}_4 \text{HO}_3$  (acide aconitique, fumarique, équisétiq), et aussi comme un composé d'hydrure de benzoïle et des acides hydrocyanique et formique. Il existe en grande quantité dans l'urine des herbivores mammifères; il a été obtenu pour la première fois de celle du cheval.

Pour préparer l'acide hippurique, on évapore à une douce chaleur l'urine fraîche de vache ou de cheval, en prenant soin qu'elle n'entre point en ébullition; on l'acidifie fortement avec l'acide hydrochlorique, et on l'abandonne à elle-même. L'acide hippurique qui cristallise de ce liquide est coloré et impur; on le purifie en ajoutant de l'acide hydrochlorique et du chlorure de chaux jusqu'à ce que l'odeur et la couleur disparaissent.

L'acide hippurique cristallise en prismes à 4 pans à sommets dièdres, transparents, d'une saveur légèrement amère. Ils rougissent fortement le papier de tournesol, et fondent par la chaleur en un liquide oléagineux sans perdre de leur poids. A une certaine température, l'acide hippurique est converti en acide benzoïque et en benzoate d'ammoniaque qui distillent sous forme de gouttelettes rouges qui répandent une odeur analogue à celle de la fève de Tonka. Vers la fin de la distillation, il se forme de l'acide hydro-

cyanique et un résidu de charbon poreux. L'eau froide dissout 1/400 d'acide hippurique; l'eau chaude en dissout une plus grande proportion; il est soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther.

L'acide hydrochlorique dissout l'acide hippurique sans le décomposer; l'acide nitrique le convertit pour la presque totalité en acide benzoïque. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse le convertit, à l'aide de la chaleur, en acide carbonique, en ammoniaque et en acide benzoïque. Quand on le fait bouillir avec l'oxide puce de plomb, il donne de la benzamide et de l'acide carbonique.

Lorsque l'urine de cheval est abandonnée longtemps à elle-même ou lorsqu'on l'évapore rapidement, on n'y retrouve plus d'acide hippurique, mais seulement de l'acide benzoïque. M. Liébig pense que l'acide hippurique n'est point un produit de l'économie animale, mais qu'il provient des aliments des animaux dans lesquels il peut exister tout formé. A l'appui de cette idée vient l'observation de ce fait, que les animaux qui vivent d'herbes fraîches fournissent de l'acide hippurique, et que ceux qui vivent d'herbes sèches, qui ont subi une certaine fermentation, ne donnent que de l'acide benzoïque. M. Alexandre Ure a depuis observé ce fait curieux, que l'acide benzoïque pris à l'intérieur se change en acide hippurique que l'on trouve dans l'urine; la proportion de l'acide urique, en même temps, diminue beaucoup, ou bien même cet acide disparaît entièrement (1).

Les *hippurates* des alcalis ou des terres alcalines sont solubles et cristallisables. Ceux des métaux proprement dits, à l'exception du fer, sont à peine solubles à froid, plus solubles à chaud, et cristallisent par le refroidissement. Les acides forts séparent l'acide hippurique de tous les hippurates : ces sels, distillés avec la chaux ou de l'hydrate de po-

(1) *Proceedings of the pharmaceutical Meetings* at Mr. Bell's, part. 1, vol. I, 1841.

tasse, donnent de l'ammoniaque et un liquide oléagineux qu'on suppose être de la benzine.

**Produits de la décomposition des composés du benzoïle.**

*Acide hyposulfobenzoïque*,  $2\text{HO}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5$ . — C'est un acide bibasique découvert par Mitscherlich. On le prépare en faisant arriver la vapeur d'acide sulfurique anhydre dans un récipient contenant de l'acide benzoïque et entouré d'eau froide; il se forme une masse visqueuse analogue à la térébenthine, qu'on lave avec de l'eau; puis, lorsque l'acide benzoïque qui n'a point subi de décomposition s'est précipité, on neutralise la liqueur avec du carbonate de baryte; on évapore le mélange, on y ajoute un peu d'acide hydrochlorique, et l'hyposulfobenzoate de baryte cristallise par le refroidissement. L'acide libre s'obtient à l'état cristallin, en ajoutant au sel qu'il forme avec la baryte de l'acide sulfurique, filtrant et évaporant la solution à feu nu, et puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Les cristaux peuvent être chauffés à  $150^\circ$  sans s'altérer; mais à une plus haute température ils se décomposent.

L'acide hyposulfobenzoïque forme à la fois des sels neutres et des sels acides. Ceux-là contiennent 1 équiv. d'eau et 1 équiv. d'oxide métallique, ceux-ci 2 équiv. d'oxide métallique. Tous ces sels, lorsqu'on les distille avec un excès d'hydrate de potasse, laissent un résidu formé de sulfate, de sulfite et de carbonate de potasse, ce qui indique la présence de l'acide hyposulfurique dans les hyposulfobenzoates.

L'*hyposulfobenzoate de baryte* cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, solubles dans 20 parties d'eau froide et contenant 9,6 p. 100 d'eau de cristallisation ou 3 équiv. qu'ils perdent à  $100^\circ$ .

*Hyposulfobenzoate neutre de baryte*,  $2\text{BaO} + \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5$ . — On l'obtient en faisant bouillir le sel acide avec la

baryte. Il est plus soluble que le sel précédent, et cristallise avec difficulté sous une forme régulière. Il faut observer que l'acide hyposulfobenzoïque se forme par séparation des éléments de 1 équiv. d'eau, de 1 équiv. d'acide benzoïque qui se combine à 2 équiv. d'acide sulfurique, et qu'il a le pouvoir de saturation de 2 équiv. d'acide, étant bi-basique:

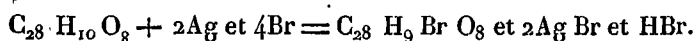
*Acide nitrobenzoïque* ou *benzoënitrique*,  $\text{HO} + \text{C}_{14} \text{H}_4 \text{O}_7 \text{NO}_4$ . — C'est un acide formé des éléments de l'acide nitrique et du benzoïle dont on aurait retranché 1 équiv. d'eau. On le prépare en faisant bouillir l'acide benzoïque avec un excès d'acide nitrique. L'acide benzoïque se dissout et colore le liquide en rouge, et il se dégage du deutoxide d'azote comme produit accidentel de la réaction. La solution, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux semblables à ceux de l'acide benzoïque. A 10°, 400 parties d'eau dissolvent 1 partie d'acide nitrobenzoïque; à 100°, 10 parties. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, fond à 127° cent., et commence à se sublimer à 110°. L'acide pur se sublime sans se modifier, le chlore ne l'attaque point.

Les *nitrobenzoates* sont pour la plupart solubles dans l'eau et l'alcool, cristallisables, et font explosion par la chaleur. Lorsqu'on modère l'application de celle-ci, ils donnent de la nitrobenzide ( $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{NO}_4$ ).

L'*ammoniaque* forme un sel neutre et un sel acide. Le sel de *chaux* contient 2 équiv. d'eau qu'il perd à 190°. Le sel de *baryte* perd 4 équiv. d'eau à 100°. Le sel de *strontiane* perd deux 2 éq.  $\frac{1}{2}$  d'eau à 130°. Quand on ajoute du nitrobenzoate acide d'ammoniaque à une solution de sulfate de zinc, il se précipite un sel basique gélatineux contenant 4 équiv. d'oxide de zinc et 1 équiv. d'acide. La solution filtrée donne le sel neutre de zinc en lames cristallines qui contiennent 5 équiv. d'eau. Le sel de *cuivre* se présente sous la forme d'une poudre bleue soluble dans l'eau chaude, contenant 1 équiv. d'eau. Outre le nitrobenzoate de *plomb*, il existe un

sous-sel remarquable dans lequel 1 équiv. d'oxide de plomb est uni avec 5 équiv. de sel neutre. L'acide nitrobenzoïque forme de belles combinaisons cristallines avec l'oxide d'éthyle et l'oxide de méthyle (Mulder, Mitscherlich).

*Acide bromobenzoïque*,  $2\text{HO} + \text{C}_{28}\text{H}_9\text{BrO}_8$ . — C'est un acide bibasique, découvert par Pélégot, et qui résulte de l'action de 4 équiv. de brome sur 2 équiv. de benzoate d'argent.

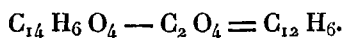


Lorsqu'on traite les sels de l'acide bromobenzoïque par un acide fort, celui-ci s'empare de 2 équiv. d'eau de l'acide bromobenzoïque, qui se précipite à l'état anhydre. Les bromobenzoates sont en général des sels cristallisables; celui de peroxide de fer est insoluble, et a les propriétés et l'aspect du benzoate de fer.

#### Benzole.

Syn. *Benzine*, *benzène*, *phène*. Formule  $\text{C}_{12}\text{H}_6$ .

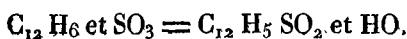
Ce composé a été nommé benzole par Liébig, à cause de la terminaison *ole* assignée aux hydrogènes carbonés. M. Faraday l'a obtenue le premier par la compression du gaz à l'huile, et la décrit sous le nom de bicarbure d'hydrogène; plus tard, M. Mitscherlich fit voir qu'elle était le produit principal de la distillation de l'acide benzoïque et de la chaux, et lui assigna le nom de benzine. La composition de la benzine peut être représentée par 1 équiv. d'acide benzoïque moins 2 équiv. d'acide carbonique.



La benzole se prépare en distillant une partie d'acide cristallisé et 3 parties d'hydrate de chaux, et rectifiant le produit oléagineux que l'on obtient par une seconde dis-

tillation avec de l'eau, ou mieux avec de la chaux caustique. C'est un liquide oléagineux, limpide, incolore, d'une odeur particulière, éthérée et agréable. Sa densité est de 0,85. Elle bout à 86° cent. La densité de sa vapeur est 2378, qui représente 4 vol. à 0°; elle se prend en une masse cristalline qui se liquéfie à 7° cent. Le benzole est soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther; elle est décomposée par les acides hydratés.

*Sulfobenzide*,  $C_{12} H_5 SO_2$  (Mitscherlich). — Le benzole, de même que la naphthaline donne plusieurs produits quand on la décompose par les acides. Exposée à la vapeur de l'acide sulfurique, elle forme un liquide visqueux qui se dissout entièrement dans une petite quantité d'eau. Lorsqu'on ajoute à cette solution une grande quantité d'eau, la sulfobenzide se précipite; et si l'on dissout ce précipité dans l'éther, on obtient la sulfobenzide à l'état cristallin par l'évaporation. La sulfobenzide est une matière incolore, parfaitement neutre, qui fond à 100° cent.; elle bout à une température élevée, et se sublime sans subir d'altération. Dans la formation de cette matière, 1 équiv. d'acide sulfurique anhydre et 1 équiv. de benzole s'unissent en abandonnant 1 équiv. d'eau.



*Acide hyposulfobenzidique, acide sulfobenzinique, acide benzosulfurique*,  $HO, C_{12} H_5 S_6 O_5$ . — Cet acide resté dans le liquide d'où se dépose la sulfobenzide. Il se produit aussi quand on dissout la benzole dans l'huile de vitriol ou dans l'acide fumant. C'est un liquide très acide, qui cristallise, et résiste à une température de 200°. Il peut être envisagé comme un composé de sulfobenzine et d'acide sulfurique hydraté. L'*hyposulfobenzinate de cuivre* donne des cristaux réguliers (Mitscherlich).

*Nitrobenzide*,  $C_{12} H_5 NO_4$ . — On l'obtient en dissolvant la benzole jusqu'à complète saturation dans l'acide nitrique

chaud et concentré ; on ajoute de l'eau et on laisse refroidir. La nitrobenzide se rassemble en une couche liquide au fond du vase opératoire. A  $15^{\circ}$ , la nitrobenzide est jaune, a une saveur douce et une odeur de cannelle. Sa densité est de 1,209 ; celle de sa vapeur 4294 ; elle bout à  $223^{\circ}$  cent., cristallise en aiguilles à  $3^{\circ}$  cent., est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; les acides dilués la dissolvent aussi ; les alcalis ne la décomposent point (Mitscherlich).

*Azobenzide*,  $C_{12} H_5 N$ . — C'est une substance rouge cristalline que l'on se procure en distillant une solution alcoolique de nitrobenzide avec de l'hydrate de potasse sec. Elle est fusible à  $65^{\circ}$  et entre en ébullition à  $193^{\circ}$  cent.

Le chlorure de benzole,  $C_{12} H_5 Cl_6$ , est une matière cristalline que l'on obtient en exposant la benzole à l'action du chlore gazeux sous l'influence des rayons solaires. 6 équiv. de chlore s'unissent avec la benzole sans déplacer d'hydrogène (Mitscherlich).

*Chlorobenzide*,  $C_{12} H_3 Cl_3$ . — C'est un liquide oléagineux que l'on prépare en distillant le chlorure de benzole sur de l'hydrate de chaux. Il bout à  $210^{\circ}$  ; sa densité est 1,57, celle de sa vapeur 6,370.

Le brome forme des composés correspondants avec la benzole.

*Benzone*,  $C_{13} H_5 O$ . — C'est un des produits liquides de la distillation du benzoate de chaux cristallisé.

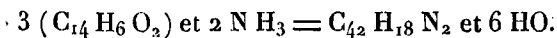
1 équiv. de benzone	$C_{13} H_5 O$
1 équiv. d'acide carbonique	$C O_2$
1 équiv. de chaux	$Ca O$
1 équiv. de benzoate de chaux	$C_{14} H_5 O_3 + Ca O$

Le produit brut de la distillation du benzoate de chaux contient aussi de la benzole et de la naphthaline. On sépare la première par la distillation au bain-marie, la seconde en

exposant le liquide à un froid de  $-20^{\circ}$ . La benzène est un liquide oléagineux et visqueux que n'attaquent point l'acide nitrique et l'hydrate de potasse, et que le chlore et l'acide sulfurique décomposent (Péligot).

**Produits de la décomposition de l'hydrure de benzoïle.**

*Hydrobenzamide*,  $C_{42}H_{18}N_2$ , ou  $C_{14}H_6N_2^3$ . L'hydrure de benzoïle, que l'on mêle avec 20 fois son volume d'ammoniaque dans des vaisseaux hermétiquement fermés et maintenus plusieurs heures à une température de  $40$  à  $50^{\circ}$  cent., se transforme en une masse cristalline d'hydrobenzamide qui peut être purifiée par des lavages à l'éther froid, dans lequel elle est insoluble. On la dissout dans l'alcool, on évapore à la température ordinaire et l'on obtient des cristaux réguliers d'hydrobenzamide. Ce sont des octaèdres ou des prismes rhomboïdaux incolores qui entrent en fusion à  $110^{\circ}$ , et qui se décomposent en laissant un résidu de charbon quand on essaie de les distiller. La solution alcoolique d'hydrobenzamide se décompose à l'ébullition, et se convertit en ammoniaque, en hydrure de benzoïle. L'hydrobenzamide résulte de la combinaison de 3 équiv. d'hydrure de benzoïle et de 2 équiv. d'ammoniaque, moins 6 équ. d'eau (Laurent).



La totalité de l'oxygène de l'huile et la totalité de l'hydrogène de l'ammoniaque se séparent à l'état d'eau; la formation de cette matière est donc différente de celle d'un amide ordinaire. C'est simplement un hydrure de benzoïle, dans lequel 2 équiv. d'oxygène sont remplacés par  $N_2^3$ .

*Benzylamide*. — C'est une substance cristalline, isomérique avec l'hydrobenzamide.

L'*Azobenzoïle*,  $C_{42}H_{15}N_2$  ou  $C_{14}H_5N_2^3$ , se présente sous la forme d'une poudre cristalline, soluble dans l'alcool.

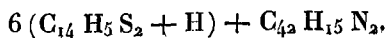


L'azotide benzoïlique,  $C_{14}H_5N$ , se présente à l'état d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'alcool bouillant. Ces trois corps ont été retirés par Laurent d'une masse résineuse jaune qui résulte de l'action d'une solution d'ammoniaque sur l'essence brute d'amandes amères du commerce.

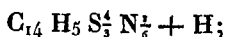
*Hydrure de sulfobenzoïle*,  $C_{14}H_5S_2 + H$ . — C'est de l'hydrure de benzoïle dans lequel 2 équiv. d'oxygène du benzoïle seraient remplacés par 2 équiv. de soufre. M. Laurent a réussi à préparer cette combinaison en dissolvant 1 volume d'essence brute d'amandes amères dans 8 ou 10 volumes d'alcool, et ajoutant peu à peu 1 volume de sulfure d'ammonium. La liqueur se trouble au bout de quelques minutes, et il se précipite une poudre blanche ayant l'aspect de la farine. On jette cette poudre sur un filtre, et on la lave plusieurs fois à l'alcool bouillant : alors l'hydrure de sulfobenzoïle peut être considéré comme pur. Il est blanc, pulvérulent, et composé de petits grains sphériques comme ceux de l'amidon et point du tout cristallisés. Il est inodore ; cependant, quand on le presse entre les doigts, il leur communique une odeur très désagréable. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool, et légèrement dans l'éther. Il se décompose lentement par une solution alcoolique de potasse (1).

*Hydrure de sulfazobenzoïle*. — Cette combinaison est cristalline. On la produit en dissolvant l'essence d'amandes amères dans 4 ou 5 volumes d'éther, ajoutant 1 volume de sulfure d'ammonium et abandonnant le mélange à lui-même quinze jours ou un mois. Il se forme une croûte blanche cristalline qu'il est nécessaire de dissoudre et de faire cristalliser dans l'éther pour la purifier. L'hydrure de sulfazobenzoïle peut être considéré comme une combinaison de 6 équiv. d'hydrure de sulfobenzoïle et de 1 équiv. d'hydrobenzamide.

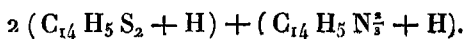
(1) Sur les nouvelles combinaisons benzoïliques azotées et sulfurées, par M. Laurent. — *Annales de Chimie*, etc., 3<sup>e</sup> série, t. I, p. 292.



Il est d'autres manières d'envisager la constitution de cette substance. Laurent l'a nommée d'après une théorie qui la considère comme du benzoïle, dans lequel 2 équivalents d'oxygène seraient remplacés par 2 équivalents formés de soufre et d'azote.



ou, multipliant par 3, comme formée de 2 équiv. d'hydrure de sulfobenzoïle et de 1 équiv. d'hydrure d'azobenzoïle.



Dans ces formules, on fait  $\text{N}_2$  égal à S ou à O. C'est là une opinion qui a été longtemps soutenue par M. Laurent.

*Benzimide*,  $\text{C}_{28} \text{H}_{11} \text{NO}_4$ . — Cette substance a été découverte par M. Laurent dans l'essence brute d'amandes amères. Elle cristallise en aiguilles blanches qui ont le lustre de la perle et qui sont très légères.

#### Composés isomériques du benzoïle.

*Benzoïne*,  $\text{C}_{14} \text{H}_6 \text{O}_2$ . — C'est une substance cristalline qui a la même composition que l'hydrure de benzoïle; elle se forme dans cet hydrure lorsqu'il n'est pas pur, lorsqu'il contient de l'acide hydrocyanique, et par la présence des alcalis, du sulfure de sodium et du cyanure de potassium. On peut convertir entièrement l'essence d'amandes amères en benzoïne, en mêlant cette essence avec son propre volume de solution alcoolique de potasse, et maintenant le mélange froid. On purifie la benzoïne par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La benzoïne cristallise en prismes d'un grand éclat; elle est inodore, insipide, fond à  $120^\circ$  et distille à

une température plus élevée sans se modifier. Elle est légèrement soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide et plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool.

*Nydrobenzoïnamide.* — Cette matière s'obtient en traitant la benzoïne avec une solution d'ammoniaque à une douce chaleur. Elle est isomérique avec l'hydrobenzamide (Laurent).

*Benzile*,  $C_{14}H_8O_2$  — Le benzile est une substance qui cristallise en prismes réguliers à 6 pans à base rhombe d'une couleur jaune de soufre; on l'obtient en faisant passer un courant de chlore à travers la benzoïne fondue, tant qu'il se dégage de l'acide hydrochlorique. Le benzile est inodore, insipide, fond entre 90 et 92° cent. Il peut être distillé avec l'acide sulfurique concentré sans éprouver de changement. La solution aqueuse de potasse n'a point d'action sur le benzile; la solution alcoolique de cet alcali le convertit en acide benzilique (Laurent).

*Acide benzilique*,  $HO + C^8_8H_{11}O_5$ . — On peut le retirer du benzilate de potasse en traitant ce sel par un excès d'acide hydrochlorique. L'acide cristallise par le refroidissement en rhomboèdres incolores d'un très grand éclat ou en aiguilles prismatiques. Il fond à 120° et se décompose à une température plus élevée, en donnant un sublimé d'acide benzoïque; il se forme en même temps des vapeurs violettes et un résidu de charbon. La solution à froid dans l'huile de vitriol est d'un cramoisi vif. L'acide benzilique contient les éléments de 2 équiv. de benzile et de 2 équiv. d'eau, dont l'un fonctionne comme de base et est remplacé dans les benzilates par un oxide métallique. Le benzilate de potasse cristallise en larges cristaux transparents, solubles dans l'eau et l'alcool (Liébig).

*Azobenzoiide*,  $C_{42}H_{16}\frac{1}{2}N_2\frac{1}{2}$ . — L'azobenzoiide est une substance blanche pulvérulente décrite par Laurent, mais dont la composition n'est point certaine.

*Cyanobenzile.* — Cette combinaison se dépose en cris-

taux transparents, volumineux quand on ajoute à une solution alcoolique de benzile de l'acide hydrocyanique et qu'on chauffe ( Vonzinin).

#### Synaptase.

Le blanc des amandes amères, comme celui des amandes douces, est formé, pour la plus grande partie, d'une matière particulière très soluble dans l'eau qui a été nommée synaptase par M. Robiquet. Cette matière se prépare de la manière suivante : on prend les amandes douces, on en extrait toute l'huile grasse et on les mélange avec 2 fois leur poids d'eau, puis on laisse le mélange en repos pendant deux heures et ensuite on le soumet à une pression que l'on augmente uniformément. Le liquide que l'on obtient ainsi contient de l'albumine végétale que l'on précipite par l'acide acétique. Il contient aussi de la gomme que l'on précipite par le sous-acétate de plomb. La liqueur filtrée contient de l'acide acétique libre, de l'acétate de plomb, du sucre et de la synaptase; on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, la synaptase par l'alcool, et l'acide acétique et le sucre restent en dissolution; on lave ensuite à l'alcool la synaptase que l'on a précipitée, et on la dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. La synaptase desséchée a l'aspect d'une masse cornée blanche, jaunâtre, opaque, dure et friable; elle est très soluble dans l'eau froide. Sa dissolution fraîchement préparée produit avec l'iode une couleur rose foncée sans donner de précipité. Mais cette dissolution se trouble bientôt par la formation d'un précipité blanc, et acquiert une odeur de moisi. La synaptase est précipitée de sa solution dans l'eau par l'alcool. Elle se coagule comme l'albumine à une température de 60°. Elle contient de l'azote, et donne de l'ammoniaque et un nouvel acide par l'action des solutions bouillantes alcalines. La composition de la synaptase n'a point été déterminée.

MM. Liébig et Wœhler ont obtenu une matière qui, si elle

est pure, n'est autre probablement que la synaptase, et à laquelle ils ont donné le nom d'*Émulsine*. Ils préparent cette matière en traitant une émulsion d'amandes douces par l'éther, pour enlever toute l'huile grasse, et en ajoutant de l'alcool au liquide sirupeux transparent qui résulte du premier traitement. Il se précipite une matière blanche abondante qui, séchée, prend l'aspect de la corne, et qui est demi-transparente comme celle-ci. Cette substance donne beaucoup d'ammoniaque quand on la fait bouillir avec une solution de baryte ou tout autre alcali caustique. On n'a point de moyens de déterminer la composition atomique de l'*émulsine*; mais voici quelle est sa composition en centièmes, d'après les analyses de R. D. Thomson et M. Richardson :

Carbone. . . . .	49,025	48,551
Hydrogène. . . . .	7,788	7,677
Oxigène. . . . .	24,277	25,026
Azote. . . . .	18,610	18,742
	100,000	100,000

La réaction à laquelle donnent lieu la synaptase et l'amygdaline, l'une et l'autre étant en solution dans l'eau, est remarquable, et la connaissance de cette réaction nous permet de concevoir les phénomènes qui se passent lors de la distillation des amandes amères.

Je vais présenter ici les dernières idées de M. Liébig à ce sujet.

En mélangeant une dissolution de 10 parties d'amygdaline dans 100 parties d'eau, avec une dissolution de 1 partie de synaptase dans 10 parties d'eau, une décomposition particulière a lieu immédiatement. Le mélange devient opalin sans perdre sa transparence; il prend l'odeur des amandes amères, et donne, par la distillation, de l'acide cyanhydrique et de l'hydrure de benzoïle mêlés aux vapeurs d'eau. Le résidu est troublé par la synaptase coagulée, et, en continuant l'évaporation, on obtient une liqueur très douce qui

contient du sucre cristallisable. Après avoir détruit le sucre par la fermentation, il reste un acide fixe dans le résidu. La quantité de sucre que l'on obtient est plus considérable que celle que les éléments de l'amygdaline peuvent produire; il paraîtrait d'après cela que les éléments de la synaptase jouent un grand rôle dans sa formation.

La décomposition n'est complète que lorsqu'on dissout l'amygdaline et la synaptase dans des quantités d'eau convenables; si elles ne suffisent pas pour dissoudre l'hydrure de benzoïle mis en liberté, il reste une quantité correspondante d'amygdaline non décomposée (*Traité*, p. 275).

Les principes constituants des amandes amères sont l'huile fixe que l'on sépare par expression, la synaptase et l'amygdaline, qui sont dans des conditions telles qu'elles ne peuvent agir l'une sur l'autre. Lorsqu'on traite le tourteau que l'on retire de la presse par de l'alcool bouillant, l'amygdaline se dissout et la synaptase se coagule. Si l'on humecte ce tourteau avec de l'eau, on distingue aussitôt l'odeur de l'acide hydrocyanique et de l'huile essentielle. Mais il faut pour cela que la quantité d'eau soit telle que l'action de la synaptase sur l'amygdaline soit complète, et que celle-ci puisse disparaître en totalité. En préparant l'eau distillée d'amandes amères des pharmacies, M. Liébig recommande de prendre une partie du tourteau qu'on retire de la presse, et 20 parties d'eau tiède, et d'abandonner ce mélange à lui-même vingt-quatre heures avant de le soumettre à la distillation.

Un équivalent d'amygdaline contient d'après Liébig :

1	équivalent d'acide hydrocyanique.	C <sub>2</sub>	H	N	
2	équivalents d'hydrure de benzoïle.	C <sub>28</sub>	H <sub>12</sub>		O <sub>4</sub>
$\frac{1}{3}$	équivalent de sucre.	C <sub>6</sub>	H <sub>5</sub>		O <sub>5</sub>
2	équivalents d'acide formique.	C <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>		O <sub>6</sub>
7	équivalents d'eau.		H <sub>7</sub>		O <sub>7</sub>
1	équivalent d'amygdaline.	C <sub>40</sub>	H <sub>27</sub>	N	O <sub>42</sub>

100 parties d'amygdaline cèdent 47 parties d'essence brute d'amandes amères, et ces 47 parties contiennent 5,9 parties d'acide hydrocyanique libre.

La présence de cet acide n'est point démontrée par le nitrate d'argent. Pour obtenir le précipité de cyanure d'argent il faut prendre du nitrate d'argent ammoniacal et attendre quelque temps, puis saturer l'ammoniaque avec de l'acide nitrique.

L'eau de laurier-cerise se prépare en distillant avec de l'eau 2 parties de feuilles fraîches du *prunus lauro-cerasus*, et recueillant seulement les 3 premières portions : cette eau contient les mêmes éléments que l'eau d'amandes amères. Les feuilles renferment de l'amygdaline et une autre substance qui semble réagir sur l'amygdaline à la manière de la synaptase quand on distille avec de l'eau.

## CHAPITRE VI.

### Essence de cannelle et corps qui en dérivent.

#### Séries des composés du cinnamyle.

*Cinnamyle*,  $C_7H_7O_2 = C$ . — C'est le radical hypothétique de l'essence de cannelle et de l'acide cinnamique.

*Essence ou huile de cannelle*. — Suivant les analyses récentes de M. Mulder, la formule de l'huile de cannelle de Ceylan, de Java, de Chine et des fleurs ou de l'écorce du cassier est  $C_{20}H_{11}O$ . Cette essence absorbe l'oxygène de l'air et donne naissance à l'acide cinnamique, à deux résines différentes et à une nouvelle huile  $C_{18}H_8O_2$  qui semble être la substance examinée par MM. Dumas et Peligot et considérée par eux comme de l'huile de cannelle. Les deux résines ont pour formules  $C_{30}H_{15}O$  et  $C_4H_{10}O_2$ . On obtient l'essence de cannelle en distillant avec de l'eau l'écorce du *laurus cinnamomum* ou les fleurs et l'écorce du cassier. Elle est jaune,

devient brune à l'air ; elle a l'odeur de la cannelle ; sa saveur est douce et brûlante , sa densité est de 1,008 à 25°, son point d'ébullition est à 220°, elle se solidifie à 5°. Elle est très soluble dans l'eau, produit avec l'iode et l'iodure de potassium des cristaux rouges-bruns d'un éclat métallique qui contiennent, suivant le docteur Apjohn,  $KI+6(C_6H_5I)$ . L'huile de cannelle se dissout complètement dans la potasse et fournit par la distillation une huile plus légère que l'eau  $C_{18}H_{10}O_2$ , tandis que le résidu contient du cinnamate de potasse et une matière noire (Mulder). Les chlorures décolorants convertissent l'essence de cannelle en acide benzoïque.

*Acide cinnamique*,  $HO+C_{18}H_7O_3=HO+CiO$ .—Cet acide se forme par oxidation de l'essence de cannelle à l'air ou en dissolvant l'huile de baume de Pérou dans une solution alcoolique de potasse caustique, évaporant à sec, dissolvant le résidu de cinnamate de potasse dans l'eau bouillante, et mettant en liberté l'acide cinnamique par un excès de l'acide hydrochlorique.

L'acide cinnamique cristallise en houppes allongées, incolores, d'une saveur aromatique très âcre. Ces cristaux fondent à 129° cent., entrent en ébullition à 200° cent., et distillent sous la forme d'une huile pesante qui se solidifie par le refroidissement. A une température plus basse, l'acide cinnamique se sublime. Cet acide, à froid comme à chaud, est moins soluble dans l'eau que l'acide benzoïque, avec lequel il a beaucoup d'analogie. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Dans l'alcool, il cristallise en gros prismes rhomboïdaux, durs et très friables. Il se distingue de l'acide benzoïque par cette propriété qu'il a d'être converti en hydrure de benzoïle et en acide nitrocinnamique par l'acide nitrique. L'acide cinnamique ne se combine point avec l'acide sulfurique, comme le fait l'acide benzoïque. Les sels de l'acide cinnamique sont monobasiques et ont une grande analogie avec les benzoates (Dumas et Peligot Mulder).



*Acide nitrocinnamique*,  $\text{HO} + \text{C}_{18} \text{H}_6 \text{O}_3, \text{NO}_4$ . Il résulte de la combinaison des éléments de l'acide nitrique et de l'acide cinnamique moins HO. Cet acide se prépare en ajoutant de l'acide cinnamique en poudre à de l'acide nitrique concentré, en ayant soin d'empêcher que la température ne s'élève au-dessus de  $60^\circ$ . L'acide cinnamique se dissout d'abord; le mélange s'échauffe, et bientôt une substance cristalline se sépare; on lave celle-ci à l'eau et on la dissout dans l'alcool. L'acide cinnamique se sépare de cette dissolution à l'état cristallin. Il est blanc légèrement jaunâtre, fond à  $270^\circ$  cent.; au-dessus de cette température il entre en ébullition et se décompose. Cet acide est presque insoluble dans l'eau bouillante; il est à peine soluble dans l'alcool; il demande  $327^\circ$  de ce liquide à  $20^\circ$  pour se dissoudre, tandis que l'acide cinnamique se dissout dans 4,2 parties, et l'acide benzoïque dans 1 p. 96.

Les *nitrocinnamates* alcalins se dissolvent facilement dans l'eau; les autres sels sont peu ou point solubles dans ce liquide; ils font explosion par la chaleur. On peut obtenir l'éther de l'acide nitrocinnamique en chauffant cet acide avec 20 parties d'alcool et une petite quantité d'acide sulfurique pendant plusieurs heures à une température qui ne doit point dépasser  $80^\circ$ . L'acide se dissout, et par le refroidissement la liqueur laisse déposer le nitrocinnamate d'oxide d'éthyle en cristaux prismatiques. Cet éther fond à  $136^\circ$  cent. et bout à  $300^\circ$  en se décomposant en partie. L'ammoniaque ne le décompose point.

Lorsqu'on ajoute au-delà plus d'une partie d'acide cinnamique à 8 parties d'acide nitrique, la température s'élève au-dessus  $60^\circ$ , et il se forme de l'acide nitrobenzoïque et un autre acide qui n'a point encore été examiné (Mitscherlich).

*Hydrure de cinnamyle*.  $\text{C}_{18} \text{H}_8 \text{O}_2 = \text{H Cl}$ .—C'est un liquide oléagineux que l'on se procure en ajoutant de l'eau au nitrate d'hydrure de cinnamyle; il a été découvert par Dumas et Pélégot.

*Nitrate d'hydrure de cinnamyle*,  $C_{18}H_8O_2 + HO, NO_5$ . — Il a été obtenu en traitant l'essence de cannelle de Chine par l'acide nitrique concentré et incolore. On purifie les premiers cristaux que l'on obtient en les comprimant entre des doubles de papier joseph et les reprenant ensuite par l'alcool. Ce composé s'altère en peu de temps, et donne lieu à un dégagement d'acide nitreux et de l'hydrure de benzoïle; cette décomposition s'effectue plus promptement par l'application d'une douce chaleur.

*Chlorocinnose*,  $C_{18}H_4Cl_4O_2$ . — Dumas et Péligot ont donné ce nom au produit chloré de l'essence de cannelle. Ce produit est solide, volatil, cristallin et incolore à la température ordinaire; il entre en fusion à une chaleur modérée et se sublime sans résidu. Il n'est point altéré par l'acide sulfurique concentré et l'ammoniaque gazeuse.

*Huile de baume de Pérou*. — Cette huile s'obtient en traitant 2 volumes de baume avec 3 volumes de solution alcoolique de potasse de la densité de 1,3; elle vient flotter à la surface du liquide (Stolz et Wernher). On la purifie par la distillation. Cette huile, que Frémy nomme *cinnamine*, portée à l'ébullition avec un alcali, se transforme en acide cinnamique et une matière indifférente à laquelle Frémy a donné le nom de *péruvine*. La péruvine est une huile incolore plus légère que l'eau; sa composition est exprimée par cette formule  $C_{18}H_{12}O_2$ . Frémy trouve que le *baume de tolu* contient les mêmes principes que celui de Pérou. Suivant Richter, le baume de Pérou contient 2 huiles différentes: l'une est soluble dans l'alcool à 75° cent., et il l'appelle *myriospérmine*; l'autre, qui est insoluble, a été nommée par lui *myroxiline*. En traitant la première par une solution alcoolique de potasse, il se forme, suivant Richter, un acide différent, quant à sa capacité de saturation, de l'acide cinnamique, et qu'il nomme *myriospérmique*. Le poids atomique de cet acide déduit du sel d'argent, est 1553,85.

---

## CHAPITRE VII.

---

### SECTION I.

#### **Salicine.**

Formule :  $C_{42} H_{29} O_{22} = C_{42} H_{23} O_{16} + C H O ?$  (Mulder.)

Cette substance neutre cristallisable a été découverte par Buchner et Leroux dans l'écorce du *salix helix*. Elle est contenue dans toutes les espèces de saules qui ont une saveur amère et dans quelques peupliers. Pour préparer la salicine, on fait une décoction concentrée d'écorce fraîche ou sèche pulvérisée, et l'on y ajoute peu à peu du sous-acétate de plomb jusqu'à ce que le liquide se décolore. La gomme, le tannin, et toutes les matières extractives qui peuvent empêcher la cristallisation de la salicine, sont précipités par l'oxide de plomb. On se débarrasse de l'excès de plomb qui reste en dissolution par de l'acide sulfurique, et ensuite par le sulfure de baryum. On évapore, et l'on obtient la salicine parfaitement blanche à l'aide du charbon et par des cristallisations réitérées. Le sulfure de plomb qui se précipite agit comme décolorant. Suivant Merck, les écorces qui contiennent beaucoup de salicine l'abandonnent sous forme de cristaux lorsqu'on en fait un extrait, et qu'on évapore avec précaution. La salicine cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, ténues, qui ont une saveur amère et qui ne réagissent point sur les couleurs végétales. Elle est persistante à l'air, ne perd rien à 100°, fond à 120°, et est décomposée à une température supérieure. 5 à 6 parties de salicine sont solubles dans 100 parties d'eau froide; l'eau chaude la dissout en plus grande quantité; elle est très soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther et l'essence de térébenthine. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-pourpre; cette propriété permet même

de la reconnaître dans l'écorce sèche, qui se colore en rouge quand elle contient de la salicine.

La salicine ne se combine point avec des acides et ne possède point de propriétés alcalines. Elle est précipitée de sa dissolution par l'acétate de plomb ammoniacal, sous la forme d'un précipité blanc dans lequel, suivant Piria, les 6 équiv. d'eau appartenant à la salicine sont remplacés par 6 équiv. d'oxide de plomb; mais d'après Ettling, la quantité d'oxide de plomb n'est pas constante et peut augmenter par les lavages auxquels on soumet le précipité.

*Salirétine*,  $C_{30} H_{15} O_7 + H O$ . Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de salicine avec de l'acide hydrochlorique ou sulfurique dilué, elle se trouble bientôt, et l'on aperçoit une matière jaune qui se précipite, et qui a l'apparence d'une résine: c'est la salirétine. Lorsqu'on fait usage d'acides concentrés pour préparer la salirétine, on l'obtient anhydre. Dans cette réaction, 1 équiv. d'hydrate de salicine est convertit en 1 équiv. de salirétine, et 1 équiv. de sucre de raisins, que l'on retrouve dans la solution.

La salirétine est insoluble dans l'eau, et est précipitée par ce liquide de sa solution dans l'alcool, dans l'éther, ou l'acide acétique concentré. Elle n'est point soluble dans l'ammoniaque, mais se dissout dans les alcalis fixes, et se précipite de ces dissolutions par l'addition des acides. La salirétine est colorée en rouge sang par l'acide sulfurique concentré; l'acide nitrique la convertit en acide carbazotique.

*Salicine chlorée, chloro-salicine*. — On a obtenu deux combinaisons en traitant la solution de salicine par le chlore: l'une est une poudre cristalline jaune,  $C_{42} H_{25} Cl_{22} C_4 O$ : on la produit à la température ordinaire; l'autre se forme à 60°: c'est un liquide oléagineux dont voici la composition:  $C_{42} H_{18} Cl C_7 O_{81}$ .

*Rutiline*. — Ce nom a été donné par Braconnot au produit de la décomposition de la salicine par l'acide sulfurique. Les alcalis changent la teinte de ce produit en pourpre foncé.

## SECTION II.

**Série des combinaisons du salicyle.**

*Salicyle*,  $C_{14}H_5O_4 = SA$ . — C'est le radical hypothétique des acides salicyleux et salicylique et de quelques autres composés. Ce radical peut être envisagé comme formé de benzoïle + 2 équiv. d'oxygène (1).

*Acide salicyleux, acide spiroïlhydrique*,  $H + C_{14}H_5O_4 = H, SA$ . — Cette substance a été obtenue par M. Piria en distillant la salicine avec de l'acide sulfurique dilué et du bichromate de potasse. Dumas et Ettling ont fait voir que c'est le principal constituant de l'huile que Pagenstecher a obtenu par la distillation des fleurs de reine des prés (*spiræa ulmaria*), et que M. Lœwig a analysé et décrit sous le nom d'acide spiroïlhydrique. Les proportions que recommande le docteur Ettling pour préparer l'acide salicyleux avec la salicine sont :

- 3 parties de salicine.
- 3 parties de bichromate de potasse.
- 4 1/2 parties d'acide sulfurique concentré.
- 36 parties d'eau.

On mêle intimement le bichromate de potasse et la salicine, et ensuite on étend de 2/3 d'eau; le tout étant bien

(1) Le nom de salicyle a été donné par Dumas et Piria à ce radical hypothétique qu'ils envisagent comme un degré supérieur d'oxydation du benzoïle. L'huile de *spiræa ulmaria*, ou acide salicyleux, serait l'hydrure de ce radical, qui existe aussi en combinaison avec le potassium, etc., dans les salicylures; mais cette théorie amène une confusion en ce sens qu'elle représente le salicyle comme un corps halogène, susceptible de se combiner directement avec les métaux, au lieu de l'assigner aux corps basyles, tels que le benzoïle, l'éthyle et les autres radicaux de même nature avec lesquels il est associé.

M. Liébig trouve une explication de l'isomérisme des acides salicyleux et benzoïque et de leurs sels dans cette circonstance, que, tandis que l'acide benzoïque est monobasique, l'acide salicyleux peut avoir son

agité dans la cornue, on ajoute l'acide sulfurique étendu de 1/3 de son poids d'eau. Il y a production de chaleur; il se dégage une petite quantité de gaz, et le liquide prend une teinte émeraude. Lorsque le dégagement du gaz a cessé, on place la cornue sur le feu et l'on chauffe modérément. La vapeur aqueuse entraîne de l'acide salicyleux qui se sépare au bout de quelques instants. On purifie le produit en le lavant avec de l'eau et le rectifiant sur du chlorure de calcium. Le docteur Ettling a obtenu ainsi 2 onces d'huile avec une demi-livre de salicine (1).

L'acide salicyleux est un liquide inflammable, incolore ou très légèrement jaune, ayant une saveur brûlante et une odeur aromatique agréable; de la densité de 1,1731, il se solidifie à  $-20^{\circ}$  (Lœwig); il bout à  $196^{\circ}$  5 cent., quand on le prépare avec la salicine (Piria), tandis que l'huile que l'on retire des fleurs de spiræa bout à  $182^{\circ}$  cent., suivant Ettling. La densité de sa vapeur est par expérience 4276, et par le calcul 4260. On peut remarquer que cette densité est la même que celle de l'acide benzoïque. Il se dissout facilement dans l'eau, et peut se mêler avec l'alcool et l'éther en toutes proportions; sa solution aqueuse rougit le papier de tournesol et le décolore après un certain temps. Il est décomposé par l'acide sulfurique; et aussi par le chlore, avec formation d'un équiv. d'acide hydrochlorique qui se dégage. Chauffé avec un excès d'hydrate de potasse, l'acide salicyleux est converti en salicylate de potasse avec dégagement de gaz hydrogène. Le potassium que l'on chauffe légèrement dans l'acide salicyleux agit à la manière de la potasse.

équivalent multiplié par deux ou par trois, et peut être un acide bibasique ou tribasique. Cette supposition toutefois n'est pas vérifiée par la densité de vapeur de l'acide salicyleux, qui est la même que celle de l'acide benzoïque.

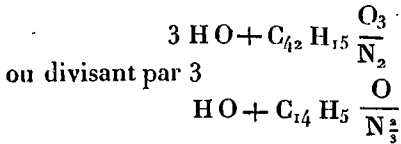
(1) Liébig's *Annalen*, XXXV, 241; ou *Annales de chimie*, etc. 3<sup>e</sup> série, t. I, p. 499.

L'acide salicyleux se reconnaît à la propriété qu'il a de donner une coloration violette avec les sels de peroxide de fer, coloration qui disparaît au bout de quelques instants. Dans les *salicylites*, l'équiv. d'hydrogène de la formule de l'acide salicyleux est remplacé par 1 équiv. de métal. Les sels des alcalis fixes et de l'ammoniaque sont décrits comme solubles et possédant une réaction alcaline; tous les autres sont insolubles; la plupart d'entre eux sont jaunes et contiennent de l'eau de cristallisation. Les sels de *plomb* et de *cuivre* sont anhydres. Le sel neutre de *soude* contient 2 équiv. d'eau, qu'il perd à 120°; le sel de *baryte* contient cependant 2 équiv. d'eau. Ces sels sont décomposés par les acides forts, et l'acide salicyleux est mis en liberté. M. le docteur Etlting a décrit un sel acide ou bisalicylite de potasse, ayant la même composition que le bibenzoate de potasse, et aussi un sel de soude correspondant. Les cristaux que donnent l'un et l'autre de ces sels sont incolores et aiguillés.

*Salicylimide, salhydramide*,  $C_{42} H_{18} O_6 N_2$ . — Ce corps se prépare en dissolvant l'acide salicyleux dans trois ou quatre fois son volume d'alcool froid, et ajoutant une quantité de solution aqueuse d'ammoniaque égale à celle de l'acide salicyleux employé. Il se produit immédiatement des aiguilles jaunâtres, et le liquide se prend en une masse solide. Par une douce chaleur, ces cristaux se redissolvent en totalité et se déposent de nouveau par le refroidissement. La salicylimide est insoluble dans l'eau, soluble dans 50 parties d'alcool bouillant, et très légèrement soluble dans l'alcool froid; sa solution a une forte réaction alcaline. Les solutions alcalines et les solutions acides réagissent sur la salicylimide à l'aide de la chaleur, comme sur les amides, en reproduisant des sels ammoniacaux.

Dans la formation de cette combinaison, 3 équiv. d'acide salicyleux s'unissent à 2 équiv. d'ammoniaque, tandis qu'il se sépare 6 équiv. d'eau qui contiennent tout l'hydrogène de l'ammoniaque, de sorte que 2 équiv. d'azote se substi-

tuent à 6 équiv. d'oxygène. La salicymide peut donc être représentée par la formule :



*Salhydramidide de cuivre*,  $\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{NO}_2 \text{Cu}$ , ou  $\text{H}, \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{NO} + \text{CuO}$ . — Cette combinaison remarquable est représentée dans la dernière de ces deux formules comme un salicylite de cuivre dans lequel 3 équiv. d'oxygène du salicyle sont remplacés par 1 équiv. d'azote. On obtient ce sel à l'état pur en mêlant une solution de salhydramide très diluée avec l'acétate ammoniacal de cuivre. Le liquide prend immédiatement une couleur verte émeraude, puis dépose bientôt des lames très brillantes de la même couleur, et le liquide se décolore. Lorsqu'on chauffe ce sel avec des acides concentrés, il donne un sel de cuivre et un sel ammoniacal, tandis que l'acide salicyleux hydraté est mis en liberté. La lessive de potasse décompose ce sel imparfaitement; l'hydrogène sulfuré ne le décompose pas plus complètement, même après une heure ou deux d'action. Si cependant on a fait bouillir avec un acide, avant d'ajouter de l'hydrogène sulfuré, l'action décomposante de celui-ci devient instantanée.

*Salhydramidide de fer*,  $3 (\text{H}, \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{N O}) \text{Fe}_2 \text{O}_3$ . — Ce composé, qui a été obtenu par le docteur Ettling, est analogue, quant à sa composition, au sel de cuivre. Il se précipite en flocons rouges, qui acquièrent peu à peu un certain éclat et qui deviennent granuleux. L'acide hydrochlorique n'altère point la salhydramidide de fer à froid; mais lorsque l'acide est légèrement concentré, et qu'on fait intervenir la chaleur, l'acide salicyleux se sépare.

*Salhydramidide de plomb*. — Il paraît qu'il existe deux composés de salhydramide avec le plomb, mais on ne les a point encore obtenus à l'état pur.



*Acide mélanique* (anhydre),  $C_{10} H_4 O_5$ . — Le salicite de potasse, exposé à l'action de l'air humide, absorbe de l'oxygène et subit une décomposition; il devient d'abord vert et ensuite noir. Les seuls produits de cette décomposition sont, l'acétate de potasse et une poudre noire insoluble ressemblant au noir de fumée, que Piria nomme acide mélanique. Cet acide ne renferme point d'eau de combinaison; il est insoluble dans l'éther et très soluble dans les alcalis.

*Acide salicylique*,  $H O + C_{14} H_5 O_5 \rightleftharpoons H O, Sa O$ . — Cet acide se produit lorsqu'on chauffe l'acide salicyleux avec un excès d'hydrate de potasse, jusqu'à ce que la masse, de brune qu'elle est, devienne blanche, ce qui s'opère avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide salicylique se sépare lorsqu'on ajoute un excès d'acide hydrochlorique; on le purifie par des cristallisations successives. Cet acide cristallise par voie humide et par voie sèche, comme l'acide benzoïque; il est à peine soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude et l'alcool; il rougit les couleurs végétales et décompose les carbonates alcalins.

Le *salicylate d'argent* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et anhydre (Piria).

*Acide chlorosalicylique, chlorure de salicyle, chlorure de spiroïle*,  $C_{14} H_5 O_4 Cl$ . — Cette combinaison se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec à travers l'acide salicyleux. Elle cristallise en tables rhomboïdales obliques d'un éclat nacré et d'une odeur aromatique particulière. Le chlorure de salicyle fond et se sublime sans s'altérer; il se combine directement avec les alcalis et est précipité de ces combinaisons par les acides sans altération. On a comparé cet acide à l'acide chlorochromique; les sels qu'il forme ont été envisagés comme des salicylates de chlorures métalliques.

*Chlorosalicylimide, chlorosamide*,  $C_{42} H_{15} Cl_3 O_6 N_2$ . C'est de la salicymide dans laquelle 3 équiv. d'hydrogène sont remplacés par 3 équiv. de chlore. C'est une masse jaune insoluble dans l'eau, que l'on obtient en dirigeant un courant

de gaz ammoniac à travers l'acide chlorosalicylique tant qu'il se dégage de l'eau.

On a formé les acides *bromosalicylique* et *iodosalicylique*; ils subissent les mêmes transformations avec l'ammoniaque.

*Acide nitrosalicylique, acide spiroïlique* (Lœwig),  $C_{14}H_5O_8N$ .—L'acide nitrique fumant a une action violente sur l'acide salicyleux. Il se dégage beaucoup de vapeurs nitreuses, et il se forme une masse jaune foncé, qui se volatilise quand on la distille avec de l'eau, et qui n'a point encore été analysée. D'un autre côté, quand l'acide nitrique d'une force ordinaire est mis en macération avec de l'acide salicyleux, il se dégage du peroxide d'azote, et il reste une masse cristalline: c'est l'acide nitrosalicylique, que l'on peut purifier en le lavant avec de l'eau et en le dissolvant dans l'alcool. Par l'évaporation spontanée, l'alcool dépose des cristaux qui sont de petits prismes jaunes; cette solution alcoolique jaunit la peau et les ongles. L'acide nitrosalicylique forme des sels cristallisables avec les alcalis; l'ammoniaque le colore en rouge-sang foncé, et le perchlorure de fer en rouge-cerise. Les sels que forme cet acide n'ont point été suffisamment examinés; leur formule probable est  $MO + C_{14}H_4O_3, NO_4$ .

## CHAPITRE VIII.

### Phlorizine et corps qui en dérivent.

Formule,  $C_{42}H_{20}O_{24} = C_{42}H_{23}O_{18} + 6HO$  suivant Mulder, Erdman, Otto; mais et d'après Stass  $C_{32}H_{15}O_{12} + 6HO$ , et desséchée  $C_{32}H_{15}O_{12} + 3HO$ .

Cette matière, qui ressemble beaucoup à la salicine, a été découverte par De Kœpinck et Stass dans l'écorce de la racine du pommier, du poirier, du cerisier et du prunier. On peut la considérer comme de la salicine cristallisée, plus 2 équiv.

d'oxygène. On l'extrait de l'écorce coupée en petits morceaux au moyen de l'alcool de 80 pour 100, à une température de 80° cent. On concentre le liquide alcoolique, afin de faire cristalliser la phlorizine, puis on décolore les cristaux obtenus par le charbon animal.

La phlorizine cristallise en prismes à base carrée, incolores, soyeux, de la densité de 1,4292, neutres, d'une saveur amère et astringente, solubles dans l'eau chaude en toutes proportions, solubles dans l'acool et presque insolubles dans l'éther. La phlorizine perd 4 equiv. d'eau de cristallisation à 100°, fond à 160°, et ne se décompose point au-dessous de 200°. Elle produit un précipité blanc dans la dissolution de sous-acétate de plomb. Elle dissout en grande quantité l'hydrate de chaux; par l'évaporation de cette dissolution dans le vide, on obtient une masse jaune cristalline, à laquelle M. Liébig assigne la composition suivante :  $C_{42} H_{23} O_{18} + 3 Ca O, 3 H O$ , qui diffère de celle que lui donne M. Stass. La phlorizine est un fébrifuge comme la salicine.

*Phlorétine*,  $C_{30} H_{15} O_{10}$ .—Lorsqu'on fait bouillir une solution de phlorizine avec une petite quantité d'un acide quelconque, excepté les acides chromique et nitrique, on convertit la phlorizine en sucre de raisin et en phlorétine, qui se sépare sous la forme d'une poudre cristalline. La phlorizine subit donc le même changement que la salicine par l'action des acides.

*Acide nitrophlorétique, acidephlorétique* (Stass),  $C_{30} H_{12} O_{15} N$ .—Cet acide est incristallisable, d'une couleur puce; on se le procure par l'action de l'acide nitrique sur la phlorizine. Il est soluble dans les solutions alcalines et en est précipité par des acides.

*Phlorizéine*,  $C_{42} H_{29} O_{26} N_2$ .—C'est une matière rouge, soluble dans l'ammoniaque, qui résulte de l'action combinée de l'air et de l'ammoniaque sur la phlorizine humide. L'addition de 8 equiv. d'oxygène et de 2 equiv. d'ammoniaque aux éléments de la phlorizine anhydre, donne exactement

la composition de la phlorizéine. La phlorizéine se combine avec 1 équiv. d'ammoniaque; la dissolution de cette combinaison, évaporée sous une cloche contenant des fragments de potasse, laisse une poudre d'un beau pourpre, ayant un reflet cuivreux, très soluble dans l'eau froide, à laquelle elle communique une couleur d'un bleu magnifique. (Stass, *Ann. de chim.*, LXIX, 367.)

## CHAPITRE IX.

### Glycérine.

*Glycéryle*,  $C_6 H_7 = Gl$ . — C'est un radical que M. Liébig admet dans la substance connue depuis longtemps sous le nom de glycérine, que l'on trouve combinée avec différents acides dans les huiles grasses. On considère la glycérine comme une combinaison de glycéryle, de 5 équiv. d'oxygène et d'un équiv. d'eau; ou comme un hydrate d'oxide de glycéryle.

*Hydrate d'oxide de glycéryle, glycérine*,  $C_6 H_7 O + HO$ . — Cette substance a été observée pour la première fois par Schéele, et nommée par lui *principe doux des huiles*. La manière dont elle se comporte dans les huiles et les corps gras a été étudiée par Chevreul; Pelouze a déterminé sa composition (1). Elle sature les acides oléique, stéarique et margarique dans les huiles grasses et les suifs, et se sépare quand on fait bouillir ces corps avec un alcali ou un oxide métallique; c'est donc un produit de la saponification des corps gras. On la prépare comme il suit: on ajoute une petite quantité d'eau à l'huile d'olive, et on saponifie celle-ci avec l'oxide de plomb: la glycérine mise en liberté se dissout dans l'eau, et le savon de plomb insoluble se précipite.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 19.

pite. La glycérine que l'on a préparée ainsi retient en dissolution une petite quantité d'oxide de plomb, qu'on lui enlève par de l'hydrogène sulfuré. On peut faire usage d'un autre moyen pour préparer la glycérine, voici en quoi il consiste : on saponifie l'huile avec un excès d'alcali ; le savon étant insoluble dans la liqueur alcaline, vient à la surface, et la glycérine reste en dissolution. On se débarrasse de l'excès d'alcali par l'acide sulfurique ; on évapore à consistance sirupeuse, et l'on reprend par l'alcool, qui dissout la glycérine et laisse le sel à base d'alcali. Si le produit est coloré, on peut le purifier au moyen du charbon animal, on l'évapore ensuite au bain-marie, et enfin dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

De cette manière, on obtient la glycérine sous la forme d'un sirop incolore ou légèrement jaunâtre, incristallisable, inodore, d'une saveur douce très prononcée, de la densité de 1,252 à 1,27, qui attire l'humidité de l'air, et se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Elle se volatilise en petite quantité avec la vapeur d'eau ; mais on ne peut la distiller sans la décomposer en partie. Lorsqu'on chauffe la glycérine à l'air, elle brûle avec une flamme lumineuse. Elle possède un pouvoir dissolvant extraordinaire, à peine inférieur à celui de l'eau. Elle dissout les sels déliquescents, beaucoup d'autres sels qui ne le sont point, et parmi lesquels je citerai les sulfates de potasse, de soude et de cuivre, les nitrates d'argent, de potasse, les chlorures alcalins ; elle dissout aussi les hydrates de potasse, de soude, et les acides végétaux. L'acide nitrique la convertit lentement en acide oxalique ; le peroxide de manganèse avec l'acide sulfurique, en acide formique et en acide carbonique. Sa dissolution dans l'eau ne s'altère point par le contact de l'air et ne fermente point par l'action de la levure. La glycérine se décompose quand on la fait bouillir avec le sulfate de cuivre ; du cuivre métallique se précipite. Elle n'est point précipitée par le sous-acétate de plomb. Avec la potasse, elle forme un

composé soluble dans l'alcool, elle se combine aussi avec la baryte.

Le chlore et le brome réagissent sur la glycérine. Il se forme avec le brome de l'acide hydrobromique et un liquide étheré oléagineux,  $C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$ , soluble dans l'alcool et l'éther. Le produit de l'action du chlore est une substance blanche, solide, floconneuse, qui a pour formule  $C_{12}H_{11}Cl_3O_{10}$ .

*Sulfate acide d'oxide de glycéryle, acide sulfoglycérique*,  $H O C_6 H_7 O_5 + S_2 O_6$ . — Lorsqu'on mêle la glycérine avec deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, il y a combinaison des deux corps et dégagement de beaucoup de chaleur, et le liquide ne noircit point. Si l'on dilue ce liquide avec de l'eau et qu'on le neutralise avec du carbonate de chaux, il se précipite du sulfate de chaux que l'on enlève par la filtration, et il reste en dissolution du sulfoglycérate de chaux. On peut isoler l'acide de ce sel au moyen de l'acide oxalique; mais il ne peut se conserver, car il se décompose peu à peu en hydrate d'oxide de glycéryle et en acide sulfurique. Le changement s'opère plus rapidement encore lorsqu'on chauffe légèrement la liqueur, même lorsque cet acide a été récemment préparé; il précipite la chaux et la baryte.

*Sulfate d'oxide de glycéryle et de chaux*,  $Ca O, C_6 H_7 O_5 + S_2 O_6$  (Pelouze). — Il se dépose de sa solution évaporée à consistance sirupeuse en aiguilles prismatiques ou en lames incolores, insolubles dans l'alcool et l'éther. Le sel de plomb a une composition analogue au sel de chaux; les dissolutions de ces deux sels se décomposent par l'ébullition, et se transforment en sulfates insolubles et en hydrate d'oxide de glycéryle.

M. Liébig, remarque que l'oxide de glycéryle existe probablement dans la nature en combinaison avec des acides autres que les acides gras. Ainsi le benzoate d'oxide de glycéryle posséderait la même composition que la picrotoxine; de

même la mannite pourrait bien être un oxide de glycéryle. (*Traité de Liébig*, p. 1, 602.)

## CHAPITRE X.

### Éthal et série des composés du cétyle.

Le *spermacéti* diffère des autres corps gras en ce qu'il donne par les alcalis une substance particulière au lieu de glycérine. Cette substance, qui a été observée pour la première fois par Chevreul, a été nommée *éthàl* (1) par MM. Duhas et Péligot, qui la considèrent comme l'alcool d'une nouvelle série de composés dont le radical est le cétyle; or, l'éthàl est l'hydrate d'oxide de cétyle.

Formule du *cétyle*,  $C_{32}H_{33} \equiv Ct$ . Ce radical n'a point encore été isolé.

*Hydrate d'oxide de cétyle, éthàl.* — Pour séparer l'éthàl du *spermacéti*, on fait digérer celui-ci plusieurs jours avec son poids d'hydrate de potasse dissous dans 2 parties d'eau à une température qui ne doit pas excéder 50°. Le savon ainsi formé consisté en oléate, margarate de potasse et d'éthàl; on décompose ce savon par l'acide sulfurique, qui sépare une matière grasse composée d'acides gras et d'éthàl en simple mélange et non en combinaison. On lave ce mélange à l'eau bouillante, et on le fait ensuite bouillir avec de l'eau de baryte en excès; il se forme ainsi un savon insoluble avec les acides margarique et oléique; et l'éthàl se sépare; on le dissout au moyen de l'alcool froid que l'on enlève ensuite par la distillation; enfin, on dissout l'éthàl dans l'éther pour le purger des traces de sels barytiques qu'il pourrait retenir.

L'éthàl se dépose de sa solution dans l'alcool en lames

(1) Mot formé des premières syllabes des mots *éther* et *alcool*.

incolores ; il fond au-dessus de  $48^{\circ}$ , et se solidifie à cette température sous la forme d'une masse blanche cristalline. Il est volatil et peut être distillé sans se décomposer. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il est neutre et ne se combine point avec les acides ou les alcalis. Il est décomposé par l'acide nitrique et se combine avec l'acide sulfurique.

*Chlorure de cétyle*,  $C_{32} H_{33} Cl = Ct Cl$ . — C'est un liquide oléagineux qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'éthyl.

*Sulfate acide d'oxide de cétyle*,  $H O Ct O_{52} O_9$ . — Ce composé se forme quand on chauffe l'éthyl avec de l'acide sulfurique concentré. Il forme des sels doubles quand on le neutralise avec des bases. *Sulfate d'oxide de cétyle et de potasse*,  $K O Ct O, S_2 O_6$ . On le prépare en ajoutant une dissolution d'hydrate de potasse à du sulfate acide d'oxide de cétyle ; il se précipite du sulfate de potasse, et le sulfate d'oxide de cétyle et de potasse reste en dissolution dans l'alcool ; il se dépose par l'évaporation en feuillets ayant la blancheur et l'éclat de la perle. (Dumas et Péligot, *Ann. de Chimie*, etc., LXII, 5.)

*Acide éthalique*,  $HO + C_{32} H_{31} O_3$ . — Ce composé, l'acide acétique de la série du cétyle, a été obtenu par M. Dumas en maintenant 1 partie d'éthyl et 5 ou 6 parties d'un mélange d'hydrate de potasse et de chaux caustique pendant cinq ou six heures, à une température de  $100$  ou  $110^{\circ}$ . Il se dégage du gaz hydrogène et il se forme de l'éthylate de potasse. On décompose ensuite ce sel par de l'acide hydrochlorique, et l'acide éthalique se sépare sous forme de flocons ; on le purifie en le faisant bouillir avec un liquide acide, et à plusieurs reprises avec de l'eau pure, le convertissant en éthylate de baryte, et traitant celui-ci par de l'alcool bouillant, afin de dissoudre l'éthyl indécomposé. Lorsqu'on décompose ce sel de baryte par l'acide hydrochlorique, on obtient un acide qui est pur après qu'on l'a dissous



dans l'éther. L'acide éthalique est solide, blanc, inodore, sans saveur, plus léger que l'eau. Il fond par la chaleur, se solidifie vers  $38^{\circ}$ , et se présente alors sous la forme de petites aiguilles partant d'un centre commun. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé dans une petite capsule, il bout comme l'éthal, et se volatilise sans laisser de résidu.

Tous les *éthalates* sont insolubles dans l'eau ou l'alcool, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Les éthalates insolubles se préparent en précipitant les sels métalliques dissous dans l'alcool, par une solution alcoolique d'éthalate de potasse ou de soude. Les éthalates des alcalis se décomposent par une grande quantité d'eau, quoiqu'ils soient solubles dans une petite quantité de ce liquide sans altération. (Dumas et Stas, *Ann. de Chim. etc.*, LXXIII, 124.)

*Cetène*,  $C_{32}H_{32}$ . — Cet hydrocarbure a été obtenu par MM. Dumas et Péligot en distillant l'éthal plusieurs fois sur de l'acide phosphorique anhydre. C'est un liquide oléagineux incolore, bouillant à  $275^{\circ}$ ; la densité de sa vapeur est 8007, le calcul donne 7843; représentant 4 volumes. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

## CHAPITRE XI.

### Autres substances indifférentes.

CLASSE I. — PRINCIPES CONSTITUANTS ORDINAIRES DES PLANTES.

#### SECTION I.

##### **Pectine.**

Formule :  $H O + C_{12} H_{17} O_{11}$ . — Ce nom de pectine a été donné par M. Braconnot à un principe qui constitue la

base de la gelée végétale (1). On trouve la pectine dans le suc des pulpes de racines et de fruits, particulièrement lorsqu'ils sont mûrs; pour l'obtenir on coagule ces sucs par de l'alcool. On la prépare ordinairement avec le jus de pommes, en chauffant ce jus avec de l'albumine jusqu'à ce que celle-ci se coagule, filtrant et précipitant la pectine par l'addition d'une grande quantité d'alcool. On la purifie en la dissolvant dans l'eau et la précipitant de nouveau. Quand on n'ajoute qu'une petite quantité d'alcool à la solution aqueuse de pectine, celle-ci se prend en masse gélatineuse au bout de un ou deux jours.

Après avoir été lavée sur un filtre et séchée, la pectine est demi-transparente et semblable à la colle de poisson. Elle est insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau; sa solution est neutre au papier réactif insipide, et n'est point adhérente comme celle de la gomme arabique. La pectine sèche plongée dans l'eau se gonfle, et plus rapidement dans l'eau froide que dans l'eau chaude; avec 100 fois son poids d'eau elle forme une gelée, avec une plus grande quantité on n'obtient qu'un liquide gélatineux. Ce liquide gélatineux donne avec l'acide nitrique, d'abord de l'acide saccharique, ensuite de l'acide mucique. Il est transformé par les alcalis en acide pectique.

*Acide pectique.* — Voici comment on le prépare: on réduit les carottes jaunes en pulpe, on exprime le suc, puis on lave le marc plusieurs fois avec de l'eau distillée ou de pluie filtrée; on ajoute alors à ce marc son poids d'eau pure, exempte de sels terreux, et peu à peu une solution de potasse caustique pure; on fait bouillir pendant un quart d'heure, puis on filtre la liqueur bouillante à travers un drap. On reconnaît que le mélange a bouilli assez longtemps, lorsqu'une petite portion de ce mélange filtrée se prend en gelée par l'addition d'une goutte ou deux d'acide.

(1) De *πηκτις coagulum*.

L'acide pectique peut être précipité par un acide fort; mais comme alors il est difficile à laver, on préfère le précipiter par du chlorure de calcium à l'état de pectate de chaux, qui se présente sous la forme d'une masse gélatineuse complètement insoluble dans l'eau. On lave cette gelée sur un drap avec de l'eau bouillante à laquelle on ajoute un peu d'acide hydrochlorique qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique; on lave alors celui-ci à l'eau froide. L'acide pectique ainsi préparé est une gelée transparente et incolore, faiblement acide, qui se dissout mieux dans l'eau chaude que dans l'eau froide. La solution chaude filtrée ne se solidifie pas par le refroidissement, mais elle se prend en gelée quand on y ajoute de l'alcool ou du sucre qui a la propriété de dissoudre l'acide pectique, et de le transformer au bout de quelque temps en gelée; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation des gelées de groseilles, de pommes, etc. On mélange les sucs de ces fruits avec du sucre qui les coagule dans l'espace de quelques jours. Évaporé à sec, l'acide pectique a l'apparence de la pectine, et la même composition: c'est un acide bibasique. Les *pectates* possèdent la propriété de former une gelée quand on les précipite en commun avec l'acide pectique. Les pectates qui contiennent une base alcaline sont les seuls qui soient solubles dans l'eau; ils ne s'y dissolvent toutefois que lorsqu'elle est exempte d'acide et de sels terreux. (Berzélius, *Traité de Chimie*, II, pag. 367 et 467.)

Lorsqu'on fait bouillir l'acide pectique avec un alcali caustique, il se modifie et se convertit en un acide facilement soluble dans l'eau, très fluide et d'une saveur acide. Cet acide est isomérique dans ses sels avec l'acide pectique.

## SECTION II.

### **Huiles volatiles ou essentielles et résines.**

Les huiles essentielles se trouvent dans toutes les plantes

odorantes. Elles sont quelquefois, comme dans le thym, répandues dans toutes les parties du végétal; dans d'autres cas, on ne les trouve que dans quelques unes de ces parties, la fleur, le pollen, les feuilles, la racine, ou l'écorce. Dans la plupart des cas, l'essence est renfermée dans de petites vésicules ou sacs qui sont si bien clos, que cette essence ne s'évapore point lorsqu'on dessèche la plante, et se trouve préservée de l'influence de l'air pendant plusieurs années. Dans certaines espèces de plantes et dans les fleurs, l'huile s'étend sur la surface et se dissipe par l'évaporation au moment de sa formation. Les huiles essentielles s'obtiennent en général en distillant les plantes avec de l'eau. Elles sont elles-mêmes moins volatiles que l'eau, mais la vapeur de celle-ci les entraîne, de sorte qu'on les trouve au fond du réfrigérant, ou à la surface de l'eau distillée. On peut retirer quelques unes de ces essences par la pression, telles sont les essences d'orange et de citron, qui résident dans l'épiderme de ces fruits. Certaines huiles essentielles, comme celles de violette et de jasmin, etc., ne sont point contenues dans des vésicules; il faut, pour se procurer de telles essences, faire macérer les fleurs avec une huile fixe, inodore, et les séparer ensuite de cette huile fixe, en distillant celle-ci avec de l'eau.

Les essences sont généralement liquides à la température ordinaire; elles ont toutes une odeur pénétrante, plus ou moins agréable; leur saveur est âcre et brûlante, ou seulement aromatique lorsqu'on l'affaiblit par un mélange avec d'autres substances.

Il y a quelques essences qui sont incolores; la plupart sont jaunes, rouges ou brunes, d'autres sont vertes; celles dont la couleur est bleue sont peu nombreuses. Elles ne sont pas onctueuses au toucher comme les huiles fixes. Elles font sur le papier une tache qui disparaît par la dessiccation. Leur densité varie de 0,759, densité de l'huile de coriandre à 1,096, densité de l'huile de saffran. Quoiqu'elles soient

en général plus légères que l'eau, volatiles à la température ordinaire, leur point d'ébullition n'est jamais au-dessous de 160° cent. Les huiles volatiles se décomposent presque toutes quand on les distille sans eau. Elles brûlent dans l'air avec une flamme brillante, en répandant des fumées. Lorsqu'on les expose à l'action du froid, elles se congèlent et se divisent ordinairement en 2 parties, l'une solide, l'autre fluide, ce qui indique que se sont des mélanges de deux huiles de différente fluidité; la portion concrète a été nommée *stéaroptène*, et la portion liquide *élaoptène* (1).

Lorsqu'on abandonne les essences au contact de l'air, elles absorbent de l'oxygène, foncent en couleur, perdent peu à peu leur odeur, s'épaississent, et enfin se transforment en une résine solide. Pendant cette transformation, qui s'accélère par l'action de la lumière, il se produit une certaine quantité de gaz carbonique et point d'eau. Lorsqu'on examine une essence qui a eu le contact de l'air pendant quelque temps, on voit qu'elle tient en dissolution une résine que l'on peut séparer par distillation avec de l'eau. C'est ainsi que la térébenthine qu'on retire du pin, donne, quand on la distille avec de l'eau, de l'essence de térébenthine et de la résine comme résidu fixe. On voit par ce qui précède qu'il faut conserver les essences dans des flacons bien bouchés. L'acide nitrique a une action très énergique sur les essences, et qui va jusqu'à l'incandescence lorsque cet acide est très concentré. Certaines huiles essentielles font explosion avec l'iode sec.

Les huiles essentielles sont à peine solubles dans l'eau, mais suffisamment pour communiquer à ce liquide leur odeur et leur saveur. Aussi l'eau qui a été distillée sur une plante odoriférante, se sature-t-elle d'huile essentielle; on

(1) Ces termes furent d'abord appliqués à la partie fluide et à la partie solide des huiles fixes; ils sont dérivés de *στέαρ* graisse et *ελαίου* huile.

obtient ainsi différents liquides dont on fait usage en médecine et qui portent le nom d'*eaux distillées*. Les huiles volatiles sont très solubles dans l'alcool, et d'autant plus solubles dans ce liquide, qu'elles le sont moins dans l'eau. L'essence de térébenthine peut être mélangée en grande proportion avec l'alcool à 0,820. Ce mélange se brûle quelquefois dans des lampes disposées à cet effet. Les huiles qui contiennent de l'oxygène, telles que celles de lavande et de menthe poivrée, se dissolvent plus promptement dans l'alcool aqueux que les hydrocarbures purs. Ces solutions d'huiles essentielles dans l'alcool, sont désignées sous le nom d'*eau de lavande*, d'*eau de Cologne*, etc. Elles se troublent par l'eau, qui s'empare de l'alcool et précipite l'huile. Les huiles essentielles sont solubles dans l'éther. Elles sont susceptibles, à l'aide de la chaleur, de dissoudre une grande quantité de soufre et une petite quantité de phosphore; elles peuvent être combinées ou mêlées avec le bisulfure de carbone, les chlorures de soufre, de phosphore, de carbone et d'arsenic. Elles se combinent avec plusieurs acides végétaux, tels que les acides acétique, oxalique, succinique, et les acides gras camphorique et subérique. A l'exception de l'essence de girofle, de cannelle, de bois de cèdre, les huiles essentielles ne se combinent point avec les bases salifiables; elles diffèrent en cela entièrement des huiles fixes, qui se saponifient par les alcalis. Après qu'elles ont été triturées avec du sucre, les huiles essentielles se dissolvent mieux dans l'eau. Elles dissolvent toutes les huiles grasses, les résines et les graisses animales.

Il y a beaucoup d'huiles essentielles qui ne contiennent point d'oxygène, et, dans ces huiles, le rapport du carbone à l'hydrogène est de 4 à 5, ou des multiples de ces nombres. Les essences pour la plus grande partie, sont oxygénées, et souvent l'oxygène et l'hydrogène qu'elles renferment, sont dans la même proportion que dans l'eau, si bien que

par l'action de l'acide phosphorique anhydre, l'hydrogène et l'oxygène s'en vont à l'état d'eau, et il se forme un carbure d'hydrogène oléagineux.

### **A. Huiles essentielles qui ne renferment point d'oxygène.**

#### **Essence de térébenthine.**

Formule :  $C_{20}H_{16}$ . — On retire l'essence de térébenthine de la térébenthine, de cette résine semi-fluide qui découle de différentes espèces de pins. On distille la térébenthine avec de l'eau : l'essence passe à la distillation, et la résine reste en résidu. L'essence que l'on rencontre dans le commerce contient en général de la résine qui résulte de son oxidation; on peut enlever cette résine par une seconde distillation avec de l'eau. L'essence pure est incolore, liquide, elle a une odeur particulière; sa densité est de 0,872 à 10°, et son point d'ébullition est à 158°8 cent. La chaleur spécifique de ce liquide suivant Despretz, est de 0,462 celle de l'eau étant 1,000. La densité de sa vapeur est 5010 par expérience, et 4753 par le calcul. Elle abandonne moitié moins de chaleur quand on condense sa vapeur à 156° 8, que lorsque l'on condense celle de l'eau à 100°, mais une partie de cette chaleur est de la chaleur de température, car la chaleur latente de l'essence de térébenthine est à celle de la vapeur d'eau comme 0,313 est à 1000. Refroidie à 27°, l'essence de térébenthine dépose le stéaroptène qu'elle contient à l'état de cristaux blancs qui sont plus lourds que l'eau, et fondant à 7° cent.

L'essence de térébenthine est certainement un mélange de deux ou même de plusieurs essences isomériques; car avec l'acide hydrochlorique elle donne deux combinaisons, dont l'une est connue depuis longtemps sous le nom de *camphre artificiel*. Pour préparer cette combinaison on fait passer lentement du gaz acide hydrochlorique bien desséché dans l'es-

sence refroidie; sans cette précaution celle-ci s'échauffe, et l'acide hydrochlorique ne s'absorbe point complètement. On abandonne ensuite l'essence à elle-même pendant vingt-quatre heures; et il se dépose une quantité notable d'une substance blanche cristalline, dans laquelle il entre de l'acide hydrochlorique, ainsi que dans l'eau-mère qui est fumante et brune. La composition de la substance solide est représentée par  $C_{20} H_{16} + H Cl$ . Le nom de *camphène* ayant été appliqué à l'essence de térébenthine par M. Dumas, le composé  $C_{20} H_{16} + H Cl$  sera de l'*hydrochlorate de camphène*; alors qu'il est pur ce composé est d'un blanc de neige, son odeur est particulière et rappelle celle du camphre ordinaire, il est fusible au-dessus de  $100^{\circ}$  et volatil; l'alcool à 0,806 en dissout à  $15^{\circ}$  un tiers de son poids. Il se décompose complètement quand on le distille au bain d'huile avec trois fois son poids de chaux caustique; il se forme du chlorure de calcium et une huile incolore de la même composition et de la même densité que l'essence de térébenthine qui peut se combiner de nouveau avec l'acide hydrochlorique. Cette huile n'est toutefois pas identique avec l'essence de térébenthine, elle en diffère par ses propriétés optiques; on la distingue sous le nom de *camphilène* (Deville). L'hydrochlorate liquide a une densité de 1,017, sa composition est aussi exprimée par  $C_{20} H_{16} + H Cl$  (Soubeiran, Capitaine.)

Il est difficile de décomposer l'hydrochlorate de térébenthine en totalité par un alcali, car cet hydrochlorate distille et souille l'huile qui résulte de sa composition. M. Deville ajoute peu à peu à l'essence de térébenthine maintenue froide, de petites quantités d'huile de vitriol; la liqueur se fonce, devient rouge et visqueuse, on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures, et l'on décante le liquide visqueux du dépôt noir qui s'est formé. Lorsqu'on chauffe ce liquide, il dégage quelques bulles d'acide sulfureux, devient incolore et se transforme en un mélange de deux huiles qu'il nomme



térébène (de térébenthine) et colophène. Le *térébène* distille le premier. Il a la même composition et la même densité que le camphène, mais il diffère de celui-ci quant à son pouvoir rotatoire, qui est nul sur la lumière polarisée. En traitant le térébène par de l'acide hydrochlorique, Deville a obtenu un nouveau liquide, le *sous-hydrochlorate de térébène*, de la densité de 0,902 à 5°, qui a à peu près l'odeur du térébène lui-même, et dont voici la composition :  $2 C_{20} H_{16} + H Cl$ . L'*hydrobromate* correspondant du térébène est un liquide incolore de la densité de 1,021 à 24° cent., sa composition est  $2 C_{20} H_{16} + H Br$ . L'*hydrobromate de camphène* solide se forme lorsqu'on fait réagir l'acide hydrobromique sur l'essence; sa formule est  $C_{20} H_{16} + H Br$ . Il a, de même que l'hydrochlorate solide, le pouvoir rotatoire négatif de l'essence. L'hydrochlorate liquide préparé avec de l'essence perd cette propriété, et l'on suppose à cause de cela qu'il ne contient point de camphène, mais du térébène, et on le nomme *hydrochlorate de térébène*. Lorsqu'on distille l'hydrochlorate de térébène avec un alcali, il donne une huile isomérique, le *térébilène*. Il existe entre cette huile et le térébène la même relation qu'entre le camphilène et le camphène. On a formé deux hydriodates correspondants de térébène.

On trouve souvent une substance très régulièrement cristallisée dans l'huile de térébenthine abandonnée depuis longtemps au contact de l'acide nitrique dilué, et qui semble être formée par assimilation des éléments de l'eau. Sa composition est  $C_{20} H_{22} O_6$ , ou bien, en la représentant comme un *hydrate* d'essence de térébenthine,  $C_{20} H_{16} + 6 H O$  (Dumas et Péligot). Cet hydrate est fusible à peu près à 150° cent., et susceptible de se sublimer. Il est soluble dans 200 parties d'eau froide et dans 22 parties d'eau bouillante; il cristallise par le refroidissement.

En traitant le térébène par le chlore, M. Deville est parvenu à former des composés chlorés qu'il nomme *chlorotérébène*,  $C_{20} H_{12} Cl_4$ , et *monochlorotérébène*  $C_{20} H_{14} Cl_2$ . Il a

aussi obtenu le *bromotérébène*,  $C_{20} H_{12} Br_4$ . Le térébène ne forme point d'hydrate comme l'essence de térébenthine. Cette essence, traitée par le chlore, donne un composé chloré que M. Deville nomme *chlorocamphène*, qui a la même composition que le chlorotérébène, mais qui diffère de celui-ci par ses propriétés et sa densité.

*Colophène.* — Le colophène est un produit qui se forme outre le térébène, lorsqu'on fait un mélange d'acide sulfurique concentré et d'essence de térébenthine. Lorsqu'on élève la température de ce mélange de telle sorte que la masse visqueuse dans la cornue soit en pleine ébullition, il passe après le térébène une huile visqueuse, jaune, claire : c'est le colophène. Pour purifier cette huile, on la distille plusieurs fois seule, et une dernière fois (si elle est souillée de soufre) sur l'alliage de potassium et d'antimoine. Le colophène est incolore par la lumière transmise, mais il possède une espèce de dichroïsme, et peut être vu coloré en bleu indigo foncé. Cette propriété se retrouve dans tous les composés qu'il forme. Sa densité est 0,940 à 9° cent., et 0,9394 à 25°. Il est isomérique avec l'essence de térébenthine. Si l'on multiplie la densité par 2, elle représentera 4 v., pour la formule,  $C_{40} H_{32}$ . Cette huile est aussi l'un des produits de la distillation rapide de la colophane ou de la résine de térébenthine, et à cause de cela on l'a nommé colophène.

Le colophène absorbe l'acide hydrochlorique ; mais l'hydrochlorate est peu stable, son acide lui est enlevé par la craie. En distillant l'hydrochlorate de colophène, M. Deville a obtenu une huile isomérique, qu'il considère comme le *colophilène* du colophène. Toutefois, elle ne semble pas posséder le dichroïsme de ce dernier corps. Le colophène absorbe aussi le chlore avec avidité, sans qu'il se dégage d'acide hydrochlorique, et il se convertit en une résine, soluble dans l'alcool et cristallisable, ayant beaucoup de l'aspect de la colophane, et que l'on nomme *chlorocolophène*  $C_{40}$

$H_{32}Cl_4$ . C'est de la colophane dans laquelle 4 équiv. d'oxygène sont remplacés par 4 équiv. de chlore. Ce corps fond quand on le chauffe; exposé de nouveau à l'action du chlore, il absorbe ce gaz, et donne une grande quantité d'acide hydrochlorique, et un nouveau produit, d'une couleur jaunâtre, transparente, qui peut être représentée par la formule  $C_{40}H_{24}Cl_8$ .

Il semble donc qu'il existe quatre huiles isomériques avec l'essence de térébenthine, qui ont pour formule commune  $C_{20}H_{16}$ : le camphène, le térébène, le camphilène et le térébène, et deux autres encore, le colophène et le colophilène dont le poids atomique est double de celui des corps précédents, et la formule  $C_{40}H_{32}$ . Chacun de ces corps donne naissance à une série particulière de composés, en s'unissant avec l'acide hydrochlorique, le chlore, etc. (Deville, *Ann. de chim.* LXXV, 37.)

#### Colophane ou résine de térébenthine.

La térébenthine ordinaire donne, quand on la distille avec de l'eau, de 5 à 25 p. 100 d'essence; le résidu est de la résine ou colophane, pour laquelle on admet généralement la composition  $C_{40}H_{32}O_4$  (Rose); ce sont 2 équivalents d'essence combinés avec 4 équivalents d'oxygène. M. Liébig a été conduit par des analyses récentes à représenter la résine ainsi:  $C_{40}H_{30}O_4$ , et alors, dans sa formation, l'essence  $C_{40}H_{32}$  perd 2 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par 4 équivalents d'oxygène. La résine, toutefois, n'est point un produit homogène; M. Unverdorben en a retiré deux résines différentes, qu'il a nommées *acide sylvique* et *acide pinique*. Les propriétés du mélange de ces deux résines ou de la colophane sont familières; c'est un solide jaune-brun, translucide, cassant, fusible, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles; soluble dans les alcalis, avec lesquels il se combine comme

un acide, et forme des sels dissolubles dans l'eau, qui sont détersifs et entrent pour une grande partie dans la composition des savons bruns. On sépare l'un de l'autre les acides pinique et sylvique, au moyen de l'alcool froid à 72 pour cent, qui dissout l'acide pinique ou résine-alpha, comme on l'appelle aussi, et laisse l'acide sylvique ou résine-bêta.

*Résine-alpha* (acide pinique). On précipite l'acide pinique de sa dissolution alcoolique par l'eau; il n'est point cristallisable; après avoir été fondu, il a, à peu de chose près, l'aspect de la colophane; il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine; ces solutions ont une réaction acide. Les pinates de potasse, de soude et d'ammoniaque, se dissolvent dans l'eau, et sont précipités de cette dissolution par un excès d'alcali ou par l'addition d'un sel alcalin. Les pinates des autres bases sont insolubles dans l'eau; on peut les obtenir par double décomposition, avec les pinates alcalins en solution dans l'alcool. Ils sont ordinairement insolubles dans ce liquide; un grand nombre de ces sels sont solubles dans l'éther. La composition de l'acide pinique, d'après Rose, est  $C_{40}H_{32}O_4$ , c'est-à-dire la même que celle de la colophane ( $C_{40}H_{30}O_4$ , suivant Liébig). L'acide sylvique a la même composition que l'acide pinique.

Lorsqu'on chauffe l'acide pinique, il se forme une nouvelle résine, l'acide *colopholique*, dont la composition est la même que celle de l'acide pinique, mais qui possède une plus grande affinité pour les bases.

*Résine-bêta* (acide sylvique). On a vu plus haut que lorsqu'on traite la résine par l'alcool froid, l'acide pinique se dissout, et que l'on obtient en résidu l'acide sylvique. On traite ce résidu par l'alcool bouillant, dans lequel il se dissout en totalité. On filtre la liqueur bouillante, et l'acide cristallise par le refroidissement. On le purifie par une seconde cristallisation dans de l'alcool contenant un peu d'acide sulfurique. Il est transparent et incolore, cristallise en prismes

rhomboïdaux terminés par quatre facettes, très minces et si larges qu'ils ressemblent à des tables. L'acide sylvique fond au-dessous de 100°. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles. L'alcool à 72 pour 100 en dissout 1/3 de son poids, et le restitue à peu près en totalité par le refroidissement sous forme cristalline. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et se précipite de nouveau lorsqu'on ajoute de l'eau à cette solution, mais à l'état d'acide pinique, suivant Unverdorben. Les *sylvates* de *potasse*, de *soude*, d'*ammoniaque*, sont solubles dans l'eau; les *sylvates* des autres bases sont insolubles dans ce liquide, mais, dans la plupart des cas, solubles dans l'éther, et même dans l'alcool, comme, par exemple, le sulfate de *magnésie*. Lorsqu'on verse de l'ammoniaque, même en excès, dans la dissolution alcoolique d'acide sylvique, on n'obtient point de précipité, et l'acide qui tendrait à se précipiter par l'eau de l'ammoniaque se redissout bientôt dans cet alcali; de même la résine se dissout dans la potasse caustique, mais lorsque celle-ci est en excès, il se précipite un sous-sylvate de potasse, très légèrement soluble dans un excès de base. La composition de l'acide sylvique est  $C_{40} H_{30} O_4$  ou  $C_{20} H_{16} O_2$ , suivant Thromsdorff.

Ces résines constituent presque à elles deux la colophane; cependant on y a observé une troisième résine, soluble dans l'alcool froid, et qui ne se précipite pas par l'acétate de cuivre.

La résine blanche, *galipot*, qui découle du *pinus maritima*, est formée presque entièrement d'une résine incolore, cristallisable, nommée *acide pimarique*,  $C_{40} H_{30} O_4$ , qui a la même composition que les résines précédentes, mais qui en diffère toutefois par ses propriétés chimiques. Lorsqu'on dissout la résine cristallisée dans l'alcool, il se sépare bientôt une poudre amorphe, beaucoup moins soluble que ne l'est la résine elle-même, et qui a la même composition que celle-ci: c'est l'acide pimarique. Cet acide, distillé dans le

vide, se convertit en un autre acide qu'on nomme l'acide *pyromarique*. Quand on fait bouillir longtemps l'acide pimarique avec de l'acide nitrique, il donne naissance à un nouvel acide, qui ne contient point d'azote: c'est l'acide *azomarique*,  $C_{40} H_{18} O_{12} N + 4 H O$ , dont la capacité de saturation est double de celle de l'acide pimarique. (Laurent, *Ann. de chim.*, LXXII. 383.)

Par la distillation sèche de la colophane, M. Frémy a obtenu une huile pesante, légèrement colorée, presque dépourvue de saveur et d'odeur, bouillant à  $25^{\circ}$  et qu'il nomme *résinéine*. La composition de cette huile est exprimée par la formule  $C_{20} H_{15} O$ , elle semble être formée d'un demi-équivalent de colophane, moins un équivalent d'eau. En distillant la résine purifiée avec huit fois son poids de chaux délitée, le même chimiste a obtenu deux liquides, la *résinone*,  $C_{10} H_9 O$ , soluble dans l'alcool et bouillant à  $25^{\circ}$ , et la *résinéone*,  $C_{28} H_{18} O$ , moins soluble dans l'alcool et bouillant à  $148^{\circ}$ .

En distillant la résine à une température plus élevée, MM. Pelletier et Walter ont obtenu un liquide, le *réтинnaphte*,  $C_7 H_4$ , qui donne avec le chlore un composé  $C_{14} H_6 Cl_2$ . Concurrément avec le réтинnaphte, il se forme un liquide moins volatile, le *réтинmyle*  $C_9 H_6$ . Le produit le moins volatil de la distillation de la résine est un liquide nommé *réтинole*, qui a pour formule  $C_8 H_4$ , et un composé solide, le *réтistérène* ou méтанaphталine, qui est isomérique avec la naphталine. (*Ann. de chim.*, etc. LXVII, 269.)

La résine brute est convertie en résine noire ou en poix de Bourgogne, lorsqu'on l'évapore avec de l'eau à plusieurs reprises et jusqu'à siccité.

*Essence de citron*,  $C_{10} H_8$ .—On extrait ordinairement cette essence par pression de l'écorce de citron (*citrus medica*). L'essence brute est d'un jaune pâle; mais lorsqu'elle est rectifiée, elle est incolore et possède l'odeur caractéristique du citron. Sa densité est de 0,847. Elle entre en ébullition

à 173° cent. Elle a absolument la même composition en centième que la térébenthine, mais seulement un poids atomique moitié moindre. Elle forme avec l'acide hydrochlorique, suivant Blanchet et Sell, un composé solide et un composé liquide, qui ont la même composition exprimée par la formule  $C_{10} H_8 H Cl$ .

Le camphre et aussi l'hydrochlorate liquide d'essence de citron, sont décomposés par les alcalis, et fournissent deux huiles qui ont la même composition que l'essence de citron elle-même.

*Essence d'orange (citrus aurantium).* — Cette essence ne diffère de celle de citron que par l'odeur. L'essence de néroli ou de fleur d'oranger est tout-à fait différente de l'essence d'orange; elle est en grande partie soluble dans l'eau. L'essence de néroli semble contenir un stéaroptène; mais sa composition n'est point parfaitement connue.

*Essence de genièvre.* — On l'obtient par la distillation des baies de genièvre avec l'eau. Elle est incolore, et possède la saveur et l'odeur du genièvre; elle est composée de deux huiles différemment volatiles, qui contiennent toutes les deux le carbone et l'hydrogène dans le rapport de 4 à 5, ainsi que toutes les essences de cette classe. C'est en ajoutant une petite quantité de cette huile à l'eau-de-vie qu'on prépare la liqueur de genièvre.

*Essence de sabine.* — On la retire des baies du *juniperus sabina*; elle est incolore; c'est aussi un multiple de  $C_5 H_4$ . Ces deux dernières essences sont employées comme diurétiques.

*Essence de copahu,  $C_{10} H_8$ .* — Le baume de copahu s'extrait, dans le Brésil et les Antilles, de plusieurs plantes du genre *copaïfera*. On se le procure en pratiquant une incision dans le végétal, comme pour l'extraction de la térébenthine, avec laquelle d'ailleurs il a une grande analogie. C'est un liquide visqueux, d'un jaune clair transparent, qui consiste en une résine et en une huile essentielle.

L'huile essentielle est incolore, fluide, d'une odeur aroma-

tique désagréable, de la densité de 0,878 et bouillant à 245°. L'alcool absolu en dissout deux cinquièmes de son poids; il faut 25 parties d'esprit de vin ordinaire du commerce pour en dissoudre une partie. Elle forme un composé cristallisable avec l'acide hydrochlorique; elle est isomérique avec l'essence de citron, et la condensation de ses éléments est la même (Blanchet).

*Acide copahuvique*,  $C_{40}H_{32}O_4$ . — On donne ce nom à la résine de copahu, qui possède, suivant Rose, la même composition que la colophane. Pour l'obtenir cristallisée, M. Schweizer dissout 9 parties de baume dans 2 parties d'ammoniaque, il abandonne le mélange dans un endroit frais; puis il lave les cristaux qui se forment à l'éther, et les reprend par l'alcool; cette dissolution fournit la résine pure par l'évaporation spontanée. Le sel d'acide copahuvique et d'ammoniaque perd son ammoniaque pendant l'évaporation. Les copahuvates de *potasse*, de *soude*, sont solubles dans l'eau, celui d'ammoniaque est soluble dans l'éther et l'alcool, et insoluble dans l'eau. Le sel d'argent est incristallisable.

L'essence de *poivre*, du *Piper nigrum*, a la même composition que l'essence de copahu, et possède les mêmes propriétés.

*Essence de cubèbes*, du *Piper cubeba*. — Soubeiran et Capitaine supposent que sa composition est exprimée par la formule  $C_{15}H_{12}$ , sa combinaison avec l'acide hydrochlorique ayant pour formule  $C_{15}H_{13}Cl$ ,  $C_{15}H_{12}$ . On voit que cette essence est encore un multiple de  $C_5H_4$ .

*Essence de styrax*. — On la retire du baume de styrax liquidé par distillation. D'après Marchand, le carbone et l'hydrogène s'y trouvent dans le rapport de 2 à 1 comme dans la benzole. Cette essence est convertie par l'acide nitrique en un corps résineux qui cède une huile cristallisable quand on le soumet à la distillation. Cette huile est le *nitro-styrole* de Simon.

*Essence d'élémi*. — On l'obtient en distillant la résine



d'*élémi*. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable. Sa densité est de 0,852 à 24° c. Elle absorbe le gaz chlorhydrique, mais ne paraît pas donner de camphre solide. Elle est formée de carbone et d'hydrogène dans le rapport de 4 à 5 (Stenhouse).

*Essence du laurier*. — On l'a importée dernièrement de Demérara, sous le nom d'huile de laurier; sa densité est de 0,8645 à 15°; elle commence à bouillir à 150°, mais elle n'entre en pleine ébullition qu'à 163°. Son odeur est analogue à celle de l'essence de térébenthine, mais elle est plus agréable, et se rapproche de celle de l'essence de citron. Elle ne contient point d'oxygène, et est formée de deux huiles isomériques du type  $C_5 H_4$ . Cette essence est un excellent dissolvant du caoutchouc; on l'emploie dans le traitement externe des rhumatismes (Stenhouse).

### B. Huiles essentielles qui renferment de l'oxygène.

*Essence de bergamote*. — On trouve cette essence dans le zeste du fruit mûr du *Citrus bergamotta* ou *Citrus limetta*. Elle est ordinairement jaunâtre; mais, lorsqu'elle est rectifiée, elle est incolore, d'une odeur agréable; on l'emploie beaucoup en parfumerie. Sa densité est 0,862. Elle se combine avec l'acide chlorhydrique. Ohme a trouvé qu'elle contenait 7,098 pour cent d'oxygène, et il la considéra comme un hydrate d'essence de citron,  $3 C_{10} H_8 + 2 H O$ . MM. Soubeiran et Capitaine trouvent que c'est un mélange de deux huiles, qui diffèrent en volatilité, mais qui ne peuvent être complètement séparées. La proportion d'oxygène, dans ces huiles, varie de 3,37 à 16,14 pour cent. Par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'essence de bergamotte, on obtient une huile qui a la même composition que l'essence de citron, et qui est par conséquent du type  $C_5 H_4$ . On obtient aussi un acide particulier (nommé *acide phosphobergamique*), qui forme des sels solubles avec la chaux et l'oxide de plomb.

*Essence de girofle.* — On la retire de la fleur non développée du *Caryophyllus aromaticus*: Elle est incolore ou jaunâtre, brunit à l'air, présente une odeur pénétrante et une saveur brûlante; sa densité est de 1,061. L'essence de girofle est formée de deux huiles différentes, l'une légère, du type  $C_5H_4$ ; l'autre pesante; de la densité de 1,079, bouillant à 243° cent.; qui forme des composés cristallins avec les bases, et que l'on nomme *acide caryophyllique*. Ces deux huiles se séparent par la distillation de l'essence brute au moyen d'une solution de potasse qui retient l'huile pesante que l'on peut ensuite mettre en liberté par l'acide sulfurique. L'alcool sépare aussi une substance solide, la *caryophylline*, dont la formule, suivant Dumas et Ettling, est  $C_{20}H_{16}O_2$ . L'eau distillée de girofle dépose une autre substance en lames jaunâtres, qui a été nommée *eugénine* par Bonastre.

L'*Essence d'anis*, de *Pimpinella anisum*, est jaunâtre ou incolore, de la densité de 0,9857. Elle contient tant de stéaroptène qu'elle est solide à la température ordinaire.

Le stéaroptène que l'on obtient par compression de l'huile refroidie à 0°, cristallise en lames incolores, qui fondent à environ 18° cent., et entrent en ébullition à 222° cent.: La composition de ce stéaroptène, d'après l'analyse qu'en a faite dernièrement M. Cahours, est  $C_{26}H_{12}O_2$ . L'essence d'anis semble former avec le chlore deux composés semi-fluides; d'une consistance visqueuse,  $C_{20}H_9Cl_3O_2$ , et  $C_{20}H_7\frac{1}{2}Cl_4\frac{1}{2}O_2$ . Le brome a une action plus définie: il forme un composé cristallin, le *bromanisal*  $C_{26}H_9Br_3O_2$ .

Lorsqu'on fait digérer  $1\frac{1}{2}$  partie d'acide sulfurique avec une partie d'essence d'anis concrète, celle-ci se convertit totalement en une substance nommée *anisoiné* par Cahours; on purifie cette substance de l'acide sulfurique qu'elle contient par la distillation. L'anisoiné est parfaitement blanche, fusible à une température inférieure à 100°; sa formule est  $C_{26}H_{12}O_2$ ; or, elle est isomérique avec l'essence concrète elle-même. Il résulte de l'action de l'acide nitrique di-

lué sur l'essence d'anis; un nouvel acide, l'*acide anistique*,  $\text{H O} + \text{C}_{16} \text{H}_5 \text{O}_5$ , qui cristallise en aiguilles fines, et qui est volatil sans décomposition. Cet acide fait partie de la classe à laquelle appartiennent les acides benzoïque et cinnamique. Lorsqu'on le distille avec un excès de baryte, il perd à l'équilibre d'acide carbonique, et produit un liquide très mobile, bouillant à 156° cent.; qui a pour formule  $\text{C}_{14} \text{H}_7 \text{O}_2$ , et que l'on nomme *anisole*.

L'anisole donne des composés cristallisables avec le chlore et le brome et présente une analogie évidente avec la benzole. Quand on fait bouillir l'essence concrète d'anis avec l'acide nitrique au maximum de concentration, on obtient de l'*acide nitranisique*;  $\text{H O} + \text{C}_{16} \text{H}_5 \text{N O}_9$ . La *nitraniside* est une substance jaune, résineuse, que l'on produit par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'essence concrète d'anis. Sa formule probable est  $\text{C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_2 \text{O}_{10}$ . (Cahours, *Ann. de chim.*; etc., 3° sér., II, 274.)

Les essences concrètes de *fenouil* et de *badiane* sont, d'après Cahours, absolument identiques avec celles d'anis. L'essence concrète d'anis n'est point altérée par les alcalis; sous ce rapport elle diffère du camphre, de l'essence solide de cèdre, de l'essence de menthe et de certaines autres essences.

L'*Essence de fenouil amer* est formée principalement de deux huiles, l'une qui présente la composition de l'essence d'anis concrète; et l'autre, qui est plus volatile et plus difficile à purifier, se rapproche par sa composition des essences de citron et de térébenthine. Cette partie plus volatile, exposée à l'action du *deutoxide d'azote*, s'épaissit et se trouble, et si l'on ajoute de l'alcool il se précipite une matière soyeuse, dont la composition est  $\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}_4$  (Cahours).

*Essence d'hyssope*, de l'*Hyssopus officinalis*. — Elle commence à bouillir à 142°, mais son point d'ébullition est à 163°. C'est un mélange de plusieurs essences; l'une d'elles ne contient probablement point d'oxygène, car, par des réac-

tifications répétées sur de la potasse d'une essence contenant 9 pour cent d'oxygène, on est arrivé à réduire cette proportion à  $1 \frac{1}{2}$  pour cent, et la plus grande partie de l'essence oxygénée se convertit en une résine brunâtre (Stenhouse).

*Essence de cajeput*,  $C_{10}H_9O$ . On la retire des feuilles du *Melaleuca leucodendron* des Moluques. A l'état brut elle est verte, mais elle se décolore par la rectification.

*Essence de carvi*. — On l'extrait des graines du *Carum carvi*; elle contient deux essences différentes; l'une d'elles probablement est un hydrocarbure (Voelkel). Ces essences sont différentes de celles du *Cuminum cymimum*, quoique les deux plantes appartiennent à la même famille.

*Essence de cumîn*. — On l'extrait des graines du *Cuminum cymimum*. L'essence de cumîn, suivant MM. Gerhardt et Cahours (1) renferme deux huiles. L'une de ces huiles a été désignée par eux sous le nom de *cymène*: c'est un hydrocarbure qui a la composition  $C_{20}H_{14}$ ; elle bout à  $165^{\circ}$  cent.; l'autre contient de l'oxygène, et semble être l'hydrure d'un radical composé, analogue au benzoïle, qui pourrait être nommé *cumyle*. Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte l'essence de cumîn dans l'hydrate de potasse fondu, le cymène distille, et l'hydrure de cumyle est retenu par l'alcali à l'état d'acide cuminique. Les composés connus du cumyle sont les suivants :

Hydrure de cumyle, ou cuminol	$C_{20}H_{11}O_2 + H$
Acide cuminique	$C_{20}H_{11}O_2 + O$
Chlorure de cumyle, ou chloro-cuminol	$C_{20}H_{11}O_2 + Cl$
Bromure de cumyle ou bromo-cuminol	$C_{20}H_{11}O_2 + Br$
Acide cuminique hydraté	$C_{20}H_{11}O_2 + O + HO$

*Hydrure de cumyle ou cuminol*. — C'est un liquide incolore

(1) *Recherches chimiques sur les huiles essentielles.* (*Ann. de Chimie*, 3<sup>e</sup> série, t. I, p. 60.)

ou jaunâtre, d'une odeur pénétrante, qui s'altère facilement au contact de l'oxygène quand on le chauffe. Son point d'ébullition est à 220°; sa densité de vapeur est par expérience 5240; le calcul donne  $5094 = 4$  vol. Le cuminol est susceptible de s'unir avec l'hydrate de potasse à la température ordinaire, sans dégagement d'hydrogène. Il s'oxide et se convertit en *acide cuminique* par une oxidation directe, ou lorsqu'on le traite par un alcali caustique, dans ce cas il se dégage de l'hydrogène. Cet acide, qui correspond à l'acide benzoïque, est incolore, cristallise en aiguilles prismatiques, d'une saveur brûlante. Il est à peine soluble dans l'eau; il se dissout facilement dans l'alcool, et peut être sublimé. Lorsqu'on distille l'acide cuminique hydraté avec 4 parties de baryte caustique, il cède un liquide aromatique,  $C_{18} H_{12}$ , auquel on a donné le nom de *cumène*. Ce liquide bout à 140° cent. Le cumène est analogue à la benzine ou benzole; il se combine avec l'acide sulfurique fumant, et forme l'acide *sulfocuménique*, qui correspond à l'acide sulfobenzénique, et dont le sel de baryte est cristallisable. L'acide nitrique, en réagissant sur le cumène, donne la *nitrocumide*, analogue à la nitrobenzide.

*Cymène*. — Le cymène semble être identique avec le *camphogène* du camphre. Ces deux corps ont la même densité, ils présentent la même composition et le même état de condensation. Le cymène semble être aussi isomérique avec le *retinylène* de la distillation de la résine. Il forme l'*acide sulfocyménique*.

*Essence de lavande*,  $C_{15} H_{14} O_2$  ( $= 3 C_5 H_4 + 2 H O$ ). Cette essence est limpide, incolore et de la densité de 0,877.

L'*Essence de menthe poivrée*, de *Mentha piperita*, est d'un jaune pâle, et plus légère que l'eau. Elle contient une proportion variable de stéaroptène; quelquefois cette proportion est assez considérable pour qu'elle se présente sous forme d'une masse solide composée de petits cristaux prisma-

tiques. La composition de l'élaoptène de cette huile est  $C_{21}H_{10}O_2$ , et du stéaroptène  $C_{20}H_{20}O_9$ . L'acide phosphorique enlève 2 équiv. d'eau au stéaroptène, et produit un hydrocarbure liquide, que M. Walter a nommé *menthène*  $C_{20}H_{18}$ . Distillé avec du perchlorure de phosphore, le stéaroptène donne aussi le *chloromenthène*  $C_{20}H_{17}Cl$ . Le chlore est absorbé par le stéaroptène, et il se forme deux composés chlorés différents. De l'action de l'acide nitrique, il résulte une combinaison liquide acide  $C_{10}H_9O_3$  (P. Walter, *Ann. de Chim.*, LXXII, 83.)\*

*Essence de cèdre* (solide),  $C_{32}H_{26}O_2$  ou  $C_{32}H_{24} + 2HO$ . L'essence brute, telle qu'on l'obtient du bois de cèdre de Virginie, se présente souvent sous forme d'une masse blanche cristalline qui, privée d'eau par la chaleur, redevient solide à 27° cent. Lorsqu'on la chauffe au bain de sable, elle distille entre 275° et 300° cent., et se sépare en deux portions, l'une cristalline, l'autre liquide. L'essence solide, purifiée par la compression et redissoute dans l'alcool, cristallise dans ce liquide; elle est remarquable par son éclat, son odeur aromatique et particulière, qui rappelle celle du bois de cèdre. Elle fond à 74° cent., et bout à 282° cent. Elle est très légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant. La densité de sa vapeur est par expérience 8400, et par le calcul  $8100 = 4$  vol. Quand on distille l'essence concrète de cèdre avec de l'acide phosphorique anhydre, celui-ci étant ajouté peu à peu avec précaution, afin d'empêcher l'élévation de température, on obtient un liquide, le *cédrene*,  $C_{32}H_{26}$ , qui semble être l'hydrocarbure de l'essence. L'odeur de ce liquide est aromatique et particulière; sa densité est de 0,984; son point d'ébullition est à 248° cent.; la densité de sa vapeur est 7900, et par le calcul 7500, représentant 4 vol. L'acide sulfurique et le perchlorure de phosphore agissent sur le cédrene comme sur le menthène. L'essence liquide de cèdre, obtenue de

l'essence brute par expression, a la même densité et la même composition que le cédrène. (P. Walter, *An. de chim.*, 3<sup>e</sup> sér., 1, 498.)

L'essence de roses est incolore, présente une odeur très forte de rose; elle est plus légère que l'eau. Son stéaroptène est inodore. Il se sépare à la température ordinaire en larges lames et fond à 35°; il est très soluble dans l'alcool, et ne contient point d'oxygène; c'est un carbure d'hydrogène qui a pour formule C H.

Essence de menthe verte, suivant les analyses du docteur Kane, a pour formule C<sub>35</sub> H<sub>28</sub> O.

Essence de valériane. — On l'extrait de la racine de valériane (*Valeriana officinalis*). Elle est composée d'un hydrocarbure et d'une huile oxygénée. Celle-ci donne, lorsqu'on la traite par la potasse en fusion, de l'acide valérianique, que l'on retire de la racine de valériane, et qu'on obtient artificiellement en faisant réagir la potasse sur l'huile de pommes de terre.

Essence de camomille. — On l'extrait des fleurs de *Matricaria chamomilla*. Elle est d'une couleur bleue foncée. Elle contient un hydrocarbure et une huile oxygénée qui, traitée par de la potasse en fusion, donne de l'acide valérianique (Gerhardt et Cahours). L'*Antemis nobilis*, l'*Arnica montana* et l'*Archillea millefolium* donnent aussi des essences colorées en bleu.

Essence de rue, C<sub>28</sub> H<sub>14</sub> O<sub>3</sub>. — On l'obtient en distillant la rue (*Ruta graveolens*). Cette essence est d'un jaune brun; sa densité est 0,837 à 18° cent.; sa densité de vapeur est, par expérience 7892; par le calcul 7690 = 4 vol. Cette huile est soluble dans l'acide sulfurique et se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau. L'acide hydrochlorique n'a point d'action sur elle. (Docteur H. Will, *Liebig's Annalen*, xxxv, 235.)

#### Camphre.

Formule: C<sub>20</sub> H<sub>16</sub> O<sub>2</sub>, ou C<sub>20</sub> H<sub>14</sub> + 2 Ho. — Cette essence

est importée en Europe principalement du Japon; on l'obtient en distillant le bois du *Laurus camphora* avec de l'eau, et on la raffine ensuite par une seconde sublimation. Le camphre se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, translucide, facilement pulvérisable, surtout quand on l'humecte avec de l'alcool; il possède une odeur et une saveur particulières. On peut l'obtenir en cristaux brillants; ces cristaux réfractent très fortement la lumière, qu'ils aient été obtenus par dissolution ou par sublimation. La densité du camphre est moindre que celle de l'eau; elle est de 0,9857 à 0,997; il fond à 347°, et bout à 104° cent; la densité de sa vapeur = 5317. Il s'évapore à la température ordinaire; de là vient que lorsqu'on en projette sur l'eau quelques petits morceaux, ils s'agitent sur la surface du liquide. Ainsi que les huiles grasses et les huiles essentielles, il possède une tendance remarquable à s'étendre en pellicule très mince sur la surface de l'eau. Cette tendance est le résultat d'une sorte d'attraction capillaire, et se manifeste si bien, que, lorsqu'on plonge une petite colonne de camphre en partie dans l'eau et en partie dans l'air, cette colonne se trouve coupée au bout de quelque temps. Cette séparation de la substance du camphre doit occasionner un recul qui semble être la cause principale du mouvement de va-et-vient que l'on remarque lorsqu'on met de petits morceaux de camphre sur l'eau. Ce mouvement cesse lorsqu'on verse une goutte d'essence sur la surface du liquide. Le camphre s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche. Il n'est que très légèrement soluble dans l'eau, à laquelle cependant il communique sa saveur et son odeur. Il demande 1000 d'eau pour se dissoudre. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles. Sa solution dans l'alcool est connue sous le nom d'*alcool camphré*; il s'en précipite quand on ajoute de l'eau. Il forme des composés liquides avec l'acide nitrique, l'acide acétique et l'acide hydrochlorique. Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, il perd 2HO, et cède un



hydrocarbure pur,  $C_{20}H_{14}$ , auquel M. Dumas a donné le nom de *camphogène*.

*Camphogène*. — Après avoir été distillé plusieurs fois sur de l'acide phosphorique, le camphogène est un liquide incolore, de la densité de 0,861 à  $57^{\circ}2$ , et bouillant à  $175^{\circ}$ . La densité de sa vapeur est, par expérience = 4780, par le calcul = 4697 (Delalande). Le camphogène existe dans quelques huiles essentielles qui sont des mélanges d'hydrocarbures liquides et d'huiles oxygénées, comme l'essence de cumin. Le camphogène ressemble, quant à ses propriétés chimiques, à la benzole ou benzine et à la naphthaline.

*Acide hyposulfocamphique*,  $HO + C_{10}H_{13}, S_2O_5$ . — On le forme en chauffant le camphogène au bain-marie avec un léger excès d'acide sulfurique fumant; le camphogène disparaît sans qu'il se dégage d'acide sulfureux. L'acide hyposulfocamphique est analogue à l'acide hyposulfobenzoïque; il forme un sel soluble avec l'oxide de plomb. L'*hyposulfocamphate de plomb* cristallise en lames d'un blanc de perle qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation,  $PbO + C_{20}H_{13}, S_2O_5 + 4HO$ ; à  $120^{\circ}$ , elles perdent ces 4 équivalents d'eau, et on obtient un sel anhydre. Le sel de *baryte* a une constitution semblable. Ce sel et le sel de *chaux* sont remarquables par leur saveur, qui d'abord est désagréable et amère, et ensuite douce, sucrée, et analogue à celle de la réglisse.

Le camphogène donne aussi une combinaison blanche quand on l'attaque par de l'acide nitrique fumant: (Delalande, *Ann. de Chimie*, 3<sup>e</sup> sér., 1, 368.)

*Acide camphorique*,  $3HO + 3C_{10}H_7O_3$ . — Cet acide, qui est tribasique, se produit par un long contact ou des distillations répétées du camphre et de l'acide nitrique; on le purifie du camphre qui y adhère en l'unissant avec la potasse et décomposant le sel par l'acide nitrique. Il donne des cristaux prismatiques qui sont inodores, d'une saveur très acide; il fond à  $63^{\circ}$  cent., et émet alors une vapeur

très irritante. Il se sublime en partie comme l'acide anhydre; il est peu soluble dans l'eau, et se dissout très bien dans l'alcool.

L'acide camphorique forme un sel neutre et un sel acide avec l'ammoniaque; le premier de ces deux sels contient 3 équivalents d'oxide d'ammonium, le second n'en contient que 2, et 1 équivalent d'eau qui joue le rôle de base.

*Camphorate acide d'oxide d'éthyle.* — Il se forme quand on chauffe un mélange d'acide camphorique, d'alcool et d'acide sulfurique. Cet éther se sépare par l'addition de l'eau. Il semble contenir un acide camphorique bibasique dont la formule est  $C_{20}H_{14}O_6$ , uni avec 1 équiv. d'oxide d'éthyle et 1 équiv. d'eau. On peut remplacer l'équivalent d'eau par une base fixe, et former aussi une classe de sels neutres. Lorsqu'on fait bouillir le camphorate acide d'oxide d'éthyle avec de l'eau, il se dédouble, et l'on obtient de l'acide camphorique tribasique et un *camphorate neutre d'oxide d'éthyle*:  $2EO + C_{20}H_{14}O_6$  (Malaguti).

La matière considérée comme *acide camphorique anhydre*,  $C_{10}H_7O_3$ , s'obtient pure en faisant cristalliser dans l'alcool le produit de la distillation de l'acide camphorique. Cet acide anhydre donne des prismes insipides, incolores, insolubles dans l'eau; il devient soluble dans ce liquide par une ébullition prolongée, et alors il semble se transformer en acide tribasique hydraté (Laurent).

*Camphre liquide*,  $C_{20}H_{16}O$ . — C'est l'élaoptène de l'essence de camphre du commerce. Il renferme le carbone et l'hydrogène dans les mêmes proportions que le camphre solide, et contient moitié moins d'oxygène. La densité de l'huile pure est 0,91; son point d'ébullition est au-dessus de 100°.

*Acide campholique*,  $HO + C_{20}H_{17}O_3$ . — La vapeur de camphre est entièrement absorbée par un mélange sec d'hydrate de potasse et de chaux, entre 300 et 400°, et il se forme du campholate de potasse. L'acide campholique a la consistance du camphre; il est insoluble dans l'eau et sa-

ture facilement les bases : c'est du camphre, + 2 HQ. (Delalande, *Ann. de Chim.*, etc., 3<sup>e</sup> série, 1, 129.) L'acide campholique, distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, cède un hydrocarbure,  $C_{18}H_{16} = 4$  volumes de vapeur (Delalande).

*Camphrone*,  $C_{20}H_{21}O$ . — M. Frémy a obtenu ce produit en faisant passer du camphre en vapeur dans un tube de porcelaine contenant de la chaux et chauffé au rouge. C'est une huile légère, bouillant à 75°, soluble dans l'alcool, l'éther, et insoluble dans l'eau.

### **C. Huiles essentielles qui renferment du soufre.**

*Huile essentielle de moutarde*,  $C_8H_5NS_2$ . — La graine de moutarde noire ou blanche cède par expression une huile grasse. La graine noire donne, quand on la distille avec de l'eau, une huile essentielle remarquable qui n'y existe point toute formée, mais qui résulte de l'action de l'eau et de la matière albumineuse des graines, nommée *myrozine* par Bussy, sur un autre principe, l'*acide myronique*, qui est soluble dans l'eau, et semble posséder les caractères acides. C'est à l'essence de moutarde que la moutarde noire doit sa saveur âcre. L'eau bouillante, l'alcool, les acides, les alcalis, que l'on verse sur la moutarde, coagulent le corps albumineux, et empêchent la formation de l'huile essentielle.

Cette huile essentielle est incolore, plus lourde que l'eau, d'une odeur forte et pénétrante qui excite le larmoiement. Appliquée sur la peau, elle produit immédiatement une inflammation et des ampoules. Son point d'ébullition est 143° cent. Lorsqu'elle brûle, elle produit de l'acide sulfureux. Lorsqu'on ajoute un excès d'ammoniaque à l'huile essentielle de moutarde noire, dans une fiole bien bouchée, l'huile disparaît en quelques jours, et l'on trouve une masse de beaux cristaux dont voici la composition :  $C_8H_5NS_2$

+  $\text{NH}_3$ . MM. Dumas et Pelouze, qui ont examiné cette combinaison, l'ont classée parmi les amides. L'huile de moutarde est privée de tout le soufre qu'elle contient, par distillation avec l'hydrate d'oxide de plomb; il se forme de l'ammoniaque, du sulfure de plomb et une substance cristalline, la *sinapoline*,  $\text{C}_{28} \text{H}_{24} \text{N}_4 \text{O}_4$ , qui reste dans la cornue (Simon).

A cette classe d'huiles essentielles sulfurées appartiennent aussi l'essence de *raifort* (*Cochlearia armoracia* et *C. officinalis*); l'essence d'*ail*, de l'*Allium sativum*; l'essence d'*oignon*, de l'*Allium cepa*; l'essence d'*assa fœtida* (*Ferula assa fœtida*); l'essence de *poivre d'eau* (*Polygonum hydropiper*), et de l'*Arum maculatum*, et enfin les essences de *Lepidium latifolium*, de *houblon* (*Humulus lupulus*).

La nature des substances suivantes se rapproche de celles des huiles essentielles.

*Nicotianine*. — C'est une matière grasse volatile que l'on obtient en petite quantité lorsqu'on distille des feuilles de tabac avec de l'eau; elle est amère et possède l'odeur caractéristique du tabac.

*Azarine*, de la racine de l'*Azarum europeum*. — C'est une substance cristalline fusible dans l'eau bouillante, volatile, ayant une odeur aromatique et une odeur qui rappelle celle du camphre. Sa composition est exprimée par la formule  $\text{C}_{16} \text{H}_{11} \text{O}_4$  (Blanchet et Sell).

*Anémonine*, de l'*Anemone pulsatilla*, *nemorosa* et *pratensis*. — C'est une substance cristalline dont la formule est  $\text{C}_5 \text{H}_2 \text{O}_2$  (Fehling); elle se transforme en acide anémonique par l'action de la baryte (Lœwig).

*Hellénine*, de l'*Inula helenium*. — On l'obtient en distillant la racine fraîche avec de l'eau. L'hellénine cristallise en prismes blancs; elle fond à  $72^\circ$ , et bout à peu près à  $277^\circ$  cent. Sa formule est  $\text{C}_{14} \text{H}_9 \text{O}_2$  (Dumas), ou  $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_2$  (Gerhardt). Avec l'acide nitrique et le chlore, elle donne deux combinaisons, la *nitrohellénine*,  $\text{C}_{15} \text{H}_9 \text{O}_3 + \text{NO}_2$  et du

chlorure d'hellénine,  $C_{15}H_{10}O_2 + Cl_2$ . L'acide phosphorique anhydre, en réagissant sur l'hellénine, produit un hydrocarbure  $C_{15}H_8$ . (Gerhardt, *Ann. de chimie*, etc., LXXII, 163.)

Le bois de *Quassia amara* contient une matière cristalline. Il en est de même de la cosse d'*Epidendron vanilla*, et des graines vénéneuses de *Tanghina madagascariensis*. Mais ces matières n'ont été que peu étudiées.

*Caoutchouc* ou *gomme élastique*. — On le retire du suc laiteux de plusieurs arbres qui croissent dans l'Amérique méridionale et dans les Indes orientales. Le suc frais contient, d'après M. Faraday, 31,7 p. cent de caoutchouc, 1,9 d'albumine végétale, une trace de cire, 7,13 d'une matière azotée, amère, brune, soluble dans l'eau et l'alcool, et qui précipite, par le nitrate de plomb, 2,9 p. cent d'une matière azotée, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, et 56,37 parties d'eau contenant une petite quantité d'acide libre qui précipite le nitrate de plomb, et colore les persels de fer en vert sans les précipiter. Ces substances sont à l'état sec dans le caoutchouc ordinaire, dont la densité est de 0,9335. Le caoutchouc pur, préparé avec le suc laiteux, a une densité de 0,925; dans cet état, il se présente sous forme d'une masse transparente incolore ou légèrement jaunâtre. Il ne contient point d'oxygène. 100 parties de caoutchouc contiennent 87,5 de carbone, et 12,5 d'hydrogène. Sa formule est donc à peu près celle-ci :  $C_8H_7$  (Faraday).

Le caoutchouc est remarquable par son élasticité. On l'emploie pour effacer les traits de crayon sur le papier. Il est soluble dans l'éther pur. Lorsqu'on plonge un petit sac de caoutchouc dans l'éther, pendant vingt-quatre heures, il se ramollit et devient susceptible de se dilater considérablement, à tel point qu'il peut s'élever dans l'air quand on le remplit de gaz hydrogène (Mitchell).

Le caoutchouc, coupé en petits morceaux et bien desséché à  $110^\circ$ , se dissout dans l'essence de térébenthine récem-

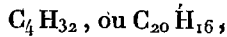
ment distillée, exempte de résine, et dans les huiles rectifiées du goudron; on emploie ses solutions sous le nom de vernis au caoutchouc. Le caoutchouc se dissout aussi dans les huiles volatiles et grasses; mais celles-ci lui font perdre son élasticité. On en fait un grand usage dans la fabrication des étoffes imperméables inventées par Macintosh. On prépare ces étoffes en étendant plusieurs couches de vernis au caoutchouc sur l'un des côtés d'une étoffe de laine, puis l'on rapproche deux surfaces ainsi vernies; et on passe l'étoffe doublée entre deux cylindres, afin de les comprimer et de les faire adhérer.

Le caoutchouc, chauffé à 232°, entre en fusion, et donne une masse adhérente, visqueuse qui, distillée à une température plus élevée, cède un produit fluide qui est un mélange de plusieurs hydrocarbures différemment volatils. Le plus volatil bout à 330°, et le moins volatil à 360°. Suivant Himly, toutes ces huiles volatiles sont du type  $C_5H_4$ ; mais Grégory et Bouchardat, qui les ont examinées, ont trouvé que quelques unes d'elles sont analogues au gaz oléfiant  $C_4H_4$ . La *caoutchine* d'Himly est l'un de ces liquides; son point d'ébullition est constant et à 115°. MM. Enderby ont observé que le liquide distillé du caoutchouc est un dissolvant de cette substance.

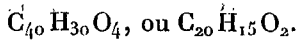
#### Résines.

Ces corps constituent la classe la plus étendue et la moins définie des principes végétaux. Ainsi que la résine de térébenthine, que l'on peut prendre comme type, elles découlent des arbres; dissoutes dans des huiles essentielles. À l'état liquide, on nomme les résines *baumes*; ce sont des combinaisons ou des mélanges de résine et d'essence, ainsi que la térébenthine. Il y a tout lieu de penser qu'il existe une relation très proche entre la composition de l'essence et celle de la résine, celle-ci étant le résultat de l'oxidation de l'essence. Cette oxidation peut se faire de deux manières:

ou l'oxygène se combine avec l'huile, ou l'hydrogène de l'essence s'oxide; alors il se forme de l'eau, et l'oxygène se substitue à l'hydrogène. Ce point n'a pas encore été déterminé jusqu'à présent; mais M. Liebig adopté les formules suivantes : pour l'essence de térébenthine :



et pour la résine de térébenthine :



Il préfère représenter l'essence comme l'hydrure d'un radical  $C_{20} H_{15} + H$ , qui est susceptible de se combiner directement avec l'acide hydrochlorique comme l'hydrure d'acétyle dans le gaz oléfiant, et de former un double hydrure,  $C_{20} H_{15} H + HCl$ ; ou camphré artificiel. L'hydrure est converti en résine de térébenthine par substitution de 2 équivalents d'oxygène à 1 équivalent d'hydrogène, de sorte que  $C_{20} H_{15} + H$  devient  $C_{20} H_{15} + O_2$ , ou  $C_{20} H_{15} O_2$ .

Toute résine neutre est un mélange de plusieurs résines, de même que les huiles essentielles sont des mélanges de plusieurs huiles essentielles. On sépare ces résines l'une de l'autre en mettant à profit leur différence de solubilité dans l'alcool chaud ou froid, dans l'éther, la potasse, le carbonate de potasse, ou la différence de solubilité des composés qu'elles forment avec les oxides métalliques dans les dissolvants dont je viens de parler ou dans tout autre. M. Unverdorben, qui le premier a jeté quelque lumière sur la composition des résines naturelles, sépare de quelques unes de ces résines jusqu'à cinq résines différentes, et même plus. Les résines neutres sont plus lourdes que l'eau, et s'électrisent négativement quand on les frotte. Quelques unes, qui sont solubles dans l'eau, ont une saveur amère, mais la plupart sont insolubles dans ce liquide, et par conséquent insipides. Elles sont

fusibles à une température supérieure à 100°, et se décomposent par une forte chaleur; il y en a un grand nombre qui rougissent le papier de tournesol; lorsqu'elles sont dissoutes, elles se combinent en général avec les bases, et possèdent tous les caractères des acides; quelques unes même décomposent les carbonates alcalins; il y en a d'autres qui sont neutres et ne se combinent point avec les bases. Le professeur Johnston a examiné un grand nombre de résines dans plusieurs mémoires insérés dans les derniers volumes des *Transactions philosophiques*. J'y puiserai quelques informations.

*Ambre.* — On le trouve dans les couches de lignite, et il semble être le résultat de l'altération d'une résine. C'est une matière cassante, dure, à peu près transparente, jaunâtre, et quelquefois même brun foncé. Sa densité est 1,065. L'ambre est insoluble dans l'eau; l'alcool en dissout à peu près  $\frac{1}{4}$ , et refuse de dissoudre le reste. Les alcalis n'attaquent point la totalité de l'ambre. La quantité de ce corps, insoluble dans l'éther, est de 10 pour cent. Ce résidu est soluble dans l'essence de térébenthine et l'huile de naphte. L'ambre semble donc être un mélange de résine et de bitume. Il contient aussi de l'acide succinique, que l'on peut retirer par la distillation sèche.

#### Vernis résineux.

Les vernis s'obtiennent en dissolvant les résines dans l'alcool ou l'essence de térébenthine, ou dans un mélange d'essence de térébenthine et d'une huile siccativ. Quand on étend ces dissolutions sur une surface, elles s'évaporent et laissent sur cette surface une couche mince de résine. Pour diminuer la tendance qu'ont ces vernis à se fendiller, on les mélange avec une petite quantité d'essence de térébenthine de Venise, qui leur donne une certaine ténacité, ou bien on y ajoute un peu d'huile de lin.



Le vernis le moins coloré est celui de copal. On le prépare, en général, en fondant la résine de copal, et la mêlant, tandis qu'elle est chaude, avec un peu d'huile siccative, puis en ajoutant peu à peu au mélange de l'essence de térébenthine en quantité égale à celle de la résine.

Le vernis que l'on applique sur les objets de bronze (lacker) se prépare en chauffant un mélange de :

- 8 parties de gomme-laque en écailles ;
- 4 parties de sandaraque ;
- 1 partie de térébenthine de Venise ;
- 60 parties d'alcool ;
- 4 parties de verre pilé.

Le verre pilé n'est là que pour favoriser la solution de la résine, en l'empêchant de s'agglomérer ou de s'attacher au fond du vase. C'est un excellent vernis, mais il est coloré en brun.

Le vernis ordinairement employé pour couvrir les peintures à l'huile, les cartes, les gravures, etc., est préparé avec :

- 24 parties de mastic ;
- 3 parties de térébenthine de Venise ;
- 1 partie de camphre ;
- 10 parties de verre pilé ;
- 72 parties d'essence de térébenthine.

On interpose une couche de colle de poisson entre le papier et le vernis, afin que celui-ci ne soit point absorbé.

#### Gommes - résines.

Lorsqu'on pratique une incision dans les tiges de quelques végétaux, tels que la dent-de-lion et le pavot blanc, il en découle un suc laiteux qui, exposé à l'action de l'atmosphère, se solidifie et prend différents aspects, suivant qu'il est retiré de telle ou telle plante. Ces sucs, devenus solides, constituent ce que l'on nomme les *gommes-résines*, qui sont importantes à cause de leur application en médecine. Les

gommes-résines sont des mélanges de résines, de gomme et d'huiles essentielles. Lorsqu'on les mélange avec l'eau, elles forment une émulsion avec ce liquide; la gomme seule se dissout, et la résine et l'essence restent en suspension avec les matières extractives. L'alcool absolu les dissout en partie; mais l'alcool dilué est leur meilleur dissolvant, car il dissout à la fois la gomme et la résine. Les alcalis en solution peu concentrée les dissolvent complètement. Les gommes-résines dont on se sert le plus fréquemment sont : la gomme ammoniacque, le galbanum, l'assa foetida, l'oliban, la myrrhe, l'euphorbe, le bdellium, l'aloès, la scammonée, la gomme-gutte, l'opium, le lactucarium, l'upas; il en existe beaucoup d'autres. Ces gommes offrent, en général, peu d'intérêt sous le rapport chimique; elles sont, pour la plupart, employées seulement en pharmacie.

Les acides résineux produits par l'action de l'acide nitrique sur l'aloès, ont été dernièrement étudiés par M. E. Schunk; ils sont remarquables par leur belle couleur rouge et jaune; ils forment des sels cristallisés. Ces acides sont : l'acide *chrysolépique*,  $\text{HO} + \text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_{13}$ ; l'acide *chrysamique*,  $\text{HO} + \text{C}_{15}\text{HN}_2\text{O}_{12}$ ; et enfin les acides *alsclinique* et *aloé-résinique*. (Liebig's *Annalen*, XXXIX, 1.)

#### Chlorophylle.

On a donné ce nom à la matière verte colorante des feuilles et des plantes en général. Voici comment on prépare la chlorophylle : on fait digérer des feuilles fraîches dans l'éther, puis on chasse celui-ci par la distillation; on traite ensuite le résidu vert par l'alcool, et on évapore la solution à siccité; on fait alors digérer la chlorophylle dans l'acide hydrochlorique; elle s'y dissout en le colorant en vert émeraude. On étend d'eau cette dissolution, et la chlorophylle se précipite. On la fait digérer avec une solution concentrée de potasse, on filtre et on ajoute de l'acide acétique; la chlorophylle se précipite pure en flocons d'un beau vert.

La chlorophylle, quand elle est desséchée, se présente sous forme d'une masse bleue, infusible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, et les acides sulfurique et hydrochlorique concentrés; elle est précipitée de ces dissolutions par l'eau. Le chlore la convertit d'abord en une substance jaune, ensuite en une matière grasse incolore. La chlorophylle est un corps intermédiaire, quant à ses propriétés, entre les corps gras et la résine. Lorsqu'on l'expose à l'action des rayons solaires, elle jaunit, et se transforme probablement alors en une matière identique avec la *xanthophylle*, la matière colorante des feuilles jaunes en automne.

CLASSE II. — PRINCIPES CONSTITUANTS DE PLANTES PARTICULIÈRES  
OU DE FAMILLES VÉGÉTALES.

**Piperine.**

Formule :  $C_{34}H_{19}NO_6$  (Regnault). — Cette matière cristallisable a été observée pour la première fois par M. OErsted dans le poivre noir et dans le poivre blanc.

Ce n'est point à la pipérine, mais à une résine particulière, que le poivre doit son âcreté. Pour retirer la pipérine du poivre, on réduit celui-ci en poudre, et on le traite par l'alcool à chaud; on évapore à consistance d'extrait, et alors on ajoute un alcali en solution peu concentrée, qui dissout la résine et précipite la pipérine, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La pipérine cristallise en prismes rhomboïdaux dont les angles sont de  $80^{\circ} 40'$  et  $94^{\circ} 20'$ . Elle est incolore, insipide, inodore, fusible à  $100^{\circ}$  et ne se volatilise pas. Elle est à peine soluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool; elle se dissout dans l'acide sulfurique à froid, en lui communiquant une couleur rouge foncé.

**Asparagine.**

Formule :  $C_8H_7N_2O_5 + 2H_2O$ .

C'est une matière cristallisable que Vauquelin et Robi-

quet ont retirée du suc de l'asperge; elle existe aussi dans les pommes de terre, dans la racine de réglisse, et particulièrement dans celle de l'*Athea officinalis* ou guinauve, avec laquelle on la prépare ordinairement; à cet effet on épuise la racine avec de l'eau froide; on concentre la solution et on l'abandonne longtemps à elle-même dans un endroit frais, pour faire cristalliser l'asparagine. Cette substance cristallise en octaèdres incolores, d'une saveur très faible, solubles dans 58 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool et plus solubles dans l'esprit de vin réctifié que dans l'eau pure. Ces cristaux perdent 12,13 p. cent d'eau à 90°. Lorsqu'on chauffe l'asparagine avec des solutions acides ou alcalines, elle se résout en ammoniacque et en *acide aspartique*. Elle se comporte donc comme un amide. Lorsqu'on chauffe sa dissolution dans des vases fermés au-dessus de 100°, elle se convertit en asparate d'ammoniacque en s'emparant d'un équivalent d'eau. La formule de l'asparamide anhydre est de  $C_8 H N O_5 + N H_2$ .

L'*acide aspartique*,  $H O, C_8 H_5 N O_6$ , cristallise en petites lames légèrement solubles dans l'eau. C'est un acide très faible (1).

#### Santonine.

La santonine est une substance cristallisable qui a été retirée par Kœfer et Alms des graines de l'*Artemisia santonica*; elle est incolore et dépourvue d'odeur; elle demande 4 et 500 fois son poids d'eau froide, ou 250 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre. La solution de santonine dans l'alcool rougit le tournesol, mais son pouvoir acide est faible. Le *santonate* de potasse se décompose quand on fait bouillir sa dissolution dans l'eau pendant quelques minutes, et la santonine se dépose en cristaux par le refroidissement. La santonine peut se combiner avec les autres bases, au moyen de l'alcool. Sa composition est exprimée par la formule  $C_5$

(1) Wittstock, in Poggendorff's *Annalen*, XX, 346.

H<sub>3</sub> O, mais on suppose que son poids atomique est douze fois plus fort. (Liébig) (1).

#### Esculine.

On retire cette substance de l'écorce du marronnier d'Inde au moyen de l'alcool chaud. Elle se présente sous forme de lames incolores, ou sous celle d'une poudre blanche, d'une saveur faiblement amère, qui fond en se décomposant. Elle est à peine soluble dans l'eau froide. La solution d'esculine est remarquable par son dichroïsme. Lorsqu'on l'expose à l'action de la lumière, elle acquiert une belle couleur bleue, même lorsque la quantité d'esculine est très minime. Cette couleur bleue disparaît par les acides et reparaît par les alcalis. La composition de l'esculine est exprimée par la formule C<sub>16</sub> H<sub>9</sub> O<sub>10</sub>.

#### Picrotoxine.

Cette matière à laquelle le fruit du *Menispermum cocculus* doit ses propriétés vénéneuses, a été examinée pour la première fois par Boullay. On l'obtient en épuisant par l'alcool les semences mondées, dont on a séparé préalablement l'huile grasse par la pression; puis évaporant l'alcool et dissolvant l'extrait dans l'eau bouillante légèrement acidulée. La picrotoxine se dépose par le refroidissement.

La picrotoxine cristallise en petits prismes courts et déliés. Elle a une saveur très amère et n'est point fusible. Elle est soluble dans 25 parties d'eau bouillante. L'alcool la dissout très bien. Elle ne se combine point avec les acides. Sa composition est exprimée par la formule C<sub>12</sub> H<sub>7</sub> O<sub>5</sub>. (Regnault) (2).

#### Anthiarine.

Il découle de l'*anthiaris toxicaria* une gomme-résine que les habitants des archipels des Indes Occidentales emploient

(1) Tromsdorff Jun, Liebig's *Annalen*, XI, 190.

(2) Pelletier et Couerbe; *Ann. de Chimie et de Phys.*, liv. CLXXXI.

pour empoisonner leurs flèches. Le principe actif de cette gomme-résine, l'anthiarine, a été séparé par MM. Pelletier et Caventou. Il cristallise en lames blanches qui sont inodores, à peine solubles dans l'eau, mais plus solubles dans l'alcool. Il agit au plus haut degré comme poison. Sa formule est  $C_{14}H_{10}O_5$ .

#### Caféine.

La caféine est une substance que l'on retire du café, du thé et du guarana, cette pâte préparée avec le fruit du *Paullinia sorbilis*. Pour l'extraire, on traite le café réduit en poudre par de l'eau bouillante, et on verse dans la liqueur du sous-acétate de plomb, afin de précipiter la gomme et d'autres matières; on filtre et l'on précipite l'excès d'acétate de plomb par de l'hydrogène sulfuré. On filtre de nouveau, et l'on concentre le liquide par l'évaporation; la caféine cristallise par le refroidissement, on la purifie par une seconde cristallisation. On peut aussi obtenir la caféine, par le même procédé, des feuilles de thé et du guarana. La caféine cristallise en aiguilles déliées, ayant le lustre de la soie; elle a une saveur amère très faible, n'agit point sur les couleurs végétales, et est à peine soluble dans l'eau et l'alcool froid. Elle perd 8 p. cent d'eau à 100°, fond à 178° c., et se sublime à 385° c. Elle est précipitée de sa solution par le tannin. Bouillie avec une solution de potasse caustique, elle se résout en acide carbonique, en acide formique et en ammoniacque. Avec l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique, elle forme des composés cristallin. Suivant les analyses des Liébig, la caféine cristallisée a pour composition  $C_8H_5N_2O_2 + HO$ . Suivant MM. Robiquet et Boutron, le café de la Martinique contient 6,4 p. cent de caféine; celui de Saint-Domingue, seulement 3,2 p. cent. Ce n'est évidemment pas à ce principe que l'on doit attribuer les propriétés particulières aux différentes espèces de café ou de thé.

*Acide caféique.* — L'acide caféique a été découvert par

Runge. C'est une poudre blanche qui répand, lorsqu'on la chauffe, l'odeur aromatique caractéristique du café brûlé.

*Coumarine.* — C'est une substance neutre, que l'on extrait de la fève de Tonka, du fruit de la *Coumarona odorata*, et des fleurs du mélilot, *Melilotus officinalis*. Elle cristallise en aiguilles soyeuses ou en petits prismes. Sa formule, suivant M. Henry, est  $C_{10} H_8 O_2$ .

*Hespéridine.* — C'est une substance cristalline que Lebreton a retirée du zeste des oranges et des citrons encore verts.

*Populine.* — Cette matière a été découverte par Braconnot dans l'écorce du *Populus tremula*. Elle s'y trouve associée à la salicine. La populine cristallise en aiguilles soyeuses, d'un blanc de neige; elle a une saveur douce, qui rappelle celle de la réglisse. Elle exige à peu près 2000 fois son poids d'eau froide pour se dissoudre. Elle est soluble dans 70 fois son poids d'eau bouillante (1).

Le *plombagin* a été découvert dans la racine du *Plumbago europea*.

*Daphnine.* — Gmelin et Baer l'ont retirée de l'écorce de garou (*Daphne mezereum*). Elle est cristalline, incolore, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide nitrique la convertit en acide oxalique. Gmelin et Baer la considèrent comme un corps analogue à l'asparagine.

#### Albumine végétale et légumine.

Lorsqu'on épuise le gluten de froment par de l'alcool chaud, il reste l'*albumine végétale*. Cette matière est soluble dans l'eau, se coagule par la chaleur, est insoluble dans l'alcool et l'éther, et possède les propriétés de l'albumine animale. Braconnot a observé un principe particulier dans les graines à cotylédons charnus appartenant à la famille des papilionacées; il lui a donné le nom de *légumine*. On prépare la légumine comme il suit: après avoir fait gonfler

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIV, 296.

des pois secs et mûrs dans de l'eau tiède, on les réduit en pulpe; on délaie cette pulpe dans l'eau pure et l'on obtient une liqueur lactiforme qui laisse déposer de l'amidon et qui tient en dissolution la légumine. Lorsque cette liqueur est éclaircie, on l'évapore, et la légumine se dépose peu à peu sous forme d'une pellicule diaphane. On la purifie alors qu'elle est encore humide, en la faisant bouillir avec de l'alcool. On l'obtient ainsi parfaitement blanche, et n'exerçant point d'action sur le papier de tournesol. La légumine est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Elle se dissout promptement dans les acides acétique, oxalique, citrique et les autres acides végétaux. Les acides minéraux la précipitent de ces dissolutions, et forment avec elle des composés à peine solubles dans l'eau.

Les alcalis à l'état d'hydrates et les carbonates alcalins dissolvent la légumine avec facilité, la solution mousse à la manière de l'eau de savon.

M. Liébig a fait dernièrement cette observation intéressante, que la légumine est identique par ses propriétés et sa composition avec le principe animal la *caséine*.

### **Matières colorantes neutres.**

#### **Indigo.**

Formule de l'indigo bleu,  $C_{16}H_5NO_2$ . (Crum, Dumas.)

Cette matière colorante existe dans les feuilles du genre *indigofera*. On l'extrait aussi du *nerium tinctorium*, et en petite quantité de *isatis tinctoria* (pastel), et d'autres plantes. Dans l'Inde, on prépare l'indigo de la manière suivante: on coupe les plantes indigifères avant la floraison, on les lave à l'eau et on les laisse macérer pendant dix ou douze heures dans une cuve avec une quantité d'eau suffisante pour les recouvrir. La fermentation ne tarde pas à se manifester, et il se dégage de l'acide carbonique et du gaz hydrogène. La liqueur se colore en jaune; on la décante



dans une autre cuve, et on l'agite jusqu'à ce qu'elle se colore en bleu et que l'indigo se précipite. Lorsque le précipité a été suffisamment lavé, on l'étend sur du calicot et on le comprime au moyen d'une vis à pression, puis on divise la masse en pains que l'on dessèche (1). Il n'est pas certain que l'indigo ne puisse être obtenu des plantes indigifères sans fermentation, car Chevreul a fait voir que le pastel, traité par l'eau exempte d'oxygène, donne une dissolution jaune d'ou il se dépose de l'indigo. L'indigo du commerce a une couleur bleu foncé; sa fracture est terreuse, terne; mais lorsqu'on le frotte sur un corps dur, il acquiert une teinte rouge cuivreuse, et plus cette teinte est prononcée, et plus l'indigo est pur. L'indigo du commerce est loin d'être pur; rarement il contient la moitié de son poids de matière colorante. Berzélius a séparé de l'indigo du commerce : 1° une espèce de gluten, en le faisant digérer en poudre fine avec un acide dilué qui dissout aussi les sels de chaux et de magnésie; 2° un principe qu'il a nommé brun d'indigo, au moyen d'une solution de potasse caustique concentrée et d'une douce chaleur; et 3° le rouge d'indigo, en faisant bouillir l'indigo plusieurs fois avec de l'alcool de la densité de 0,830. L'indigo bleu reste, mais il n'est point encore exempt de matières étrangères.

Pour l'obtenir pur, on prend 1 partie d'indigo réduit en poudre impalpable, et on le mêle avec 2 parties de chaux récemment délitée; on ajoute au mélange 150 parties d'eau et une quantité de sulfate de protoxide de fer égale aux deux tiers de la chaux employée. On remplit de ce mélange un flacon que l'on bouche bien et que l'on maintient dans un endroit chaud, en l'agitant de temps à autre jusqu'à ce que la partie supérieure du liquide acquière une couleur jaune. On décante cette liqueur, on l'acidifie avec de l'acide hydro-

(1) Thomson's *Organic chemistry, vegetables*, London, 1838, p. 369.

chlorique, puis on l'expose à l'air et on lave l'indigo qui se précipite, sur un filtre, et on le dessèche. M. Dumas le lave en dernier lieu avec de l'alcool bouillant pour enlever le rouge d'indigo de Berzélius. Dans cette opération l'indigo désoxygéné par le protoxide de fer, précipité par la chaux, forme avec la chaux un composé soluble dans l'eau. Le changement que subit la solution jaune d'indigo à l'air fournit un moyen de fixer cette couleur sur les étoffes; pour cela il suffit de plonger celles-ci dans la solution jaune d'indigo et de les exposer à l'air; l'indigo pénètre dans ces étoffes à l'état liquide, s'y solidifie par l'oxidation, et dès lors ne peut plus être enlevé par les lavages à l'eau.

L'indigo pur et desséché possède une couleur bleu foncé nuancée de violet, il prend un éclat métallique et cuivré lorsqu'on le triture. Il est insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les alcalis ou les acides dilués. Lorsqu'on le chauffe à 288°, il fond (Crum), se décompose en partie, et donne en même temps une belle vapeur rouge pourpre qui, condensée, fournit de petits cristaux prismatiques colorés en rouge de cuivre. On obtient ces cristaux d'une manière commode et simple comme il suit : on met de l'indigo en poudre, 10 ou 20 grains à peu près sur une feuille de cuivre ou de fer; on le recouvre du couvercle d'un creuset de porcelaine de 2 ou 3 pouces de diamètre, puis on chauffe fortement la plaque avec une lampe à l'alcool ou un réchaud. Lorsqu'on vient à enlever le couvercle après le refroidissement de la plaque, on voit que celle-ci est recouverte de fort beaux cristaux cuivrés. La densité de ces cristaux est de 1,35. L'indigo bleu a été soigneusement analysé par M. Crum (1) et par M. Dumas, dont les résultats sont venus confirmer ceux de M. Crum (2).

(1) Thomson's *Annals of philosophy*, second series, V, 82.

(2) Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 269; et 3<sup>e</sup> sér., t. II, p. 240.

*Indigo blanc* ou *indigo désoxygéné*. — Il résulte de l'action des corps désoxygénants sur l'indigo bleu. Ces corps seront les protoxides, les sulfites, les phosphites, les sulfures; mais il faut, en outre, toujours faire intervenir un alcali ou une terre alcaline, afin que l'indigo réduit puisse s'y combiner. En neutralisant la solution du composé alcalin par l'acide hydrochlorique soigneusement privé d'air, l'indigo réduit se précipite sous la forme d'un précipité blanc composé de petites lames cristallines. Parfaitement desséché dans le vide, il est cohérent, soyeux, d'une couleur gris blanc; à l'état sec, il devient bleu en peu de temps à la surface, mais il faut quelques jours pour que la coloration pénètre jusqu'au centre. Sec ou humide, il est sans saveur, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'il colore en jaune; il se dépose bientôt de la solution alcoolique à l'état indigo bleu, quand cette solution est exposée à l'air. L'indigo blanc n'a point d'action sur le tournesol; il se dissout dans les alcalis sans les neutraliser, et n'a point de caractères acides marqués, quoiqu'il se combine avec les bases. Suivant les observations de Dumas, la conversion de l'indigo blanc en indigo bleu se fait à l'air, sans changement de poids, ou plutôt avec une perte légère, mais sensible.

L'indigo blanc a été nommé *indigène* par Liébig, qui considère l'indigo bleu comme l'oxide de ce radical. M. Dumas envisage d'une autre manière ces deux corps; il considère l'indigo blanc, non comme l'indigo bleu désoxygéné, mais comme de l'indigo bleu, plus un équivalent d'hydrogène, qui donnerait naissance à un hydrure analogue à l'hydrure de benzoïle. Ainsi :

Indigo bleu. . . . .  $C_{16}H_5NO_2$ .

Indigo blanc. . . . .  $C_{16}H_5NO_2 + H$ .

Suivant cette manière de voir, dans l'oxidation de l'indigo, il se formerait de l'eau qui serait mise en liberté. M. Dumas

à observé que la combustion de l'indigo blanc se fait aisément, mais que celle de l'indigo bleu est difficile; et il pense qu'on doit avoir quelque incertitude sur la composition de ce dernier corps. Suivant M. Erdmann, la formule de l'indigo bleu est  $C_{32}H_{10}N_2O_3$ .

*Action de l'acide sulfurique.* — L'indigo se combine avec l'acide sulfurique fumant, ou l'huile de vitriol, lorsqu'on le chauffe légèrement avec cet acide dans la proportion de 1 à 8. Il ne se dégage point d'acide sulfureux, et il se forme une masse semi-fluide connue sous le nom de *sulfate d'indigo*, qui jouit d'un pouvoir colorant très intense. Les produits de cette action ont d'abord été examinés par M. Crum et ensuite par M. Dumas. Pour convertir l'indigo bleu en acide *sulfindylique*, M. Dumas recommande de faire digérer l'indigo dans 15 parties d'huile de vitriol, au moins, pendant trois jours, à une température de 50 à 60°. On étend ensuite avec de l'eau et on filtre; on ajoute au liquide filtré une forte solution d'acétate de potasse pur, et on lave le précipité qui se forme avec de l'acétate de potasse, dans lequel le sulfindilate de potasse n'est pas soluble; on enlève ensuite l'acétate de potasse qui souille le précipité au moyen de l'alcool ordinaire. La matière bleue qui reste, bien desséchée à 100°, a pour composition  $KO + C_{16}H_4NO, S_2O_6$ , ce qui conduit à la formule suivante pour l'acide sulfindylique  $HO + C_{16}H_4NO, S_2O_6$ . L'indigo bleu semble ainsi perdre HO dans la formation de l'acide sulfindylique. Lorsqu'on filtre le sulfate d'indigo pour la préparation de l'acide sulfindylique, il reste sur le filtre l'*acide sulfopurpurique*. Lorsqu'on n'a pour but que la préparation de cet acide, il suffit d'employer 8 parties d'acide pour 1 partie d'indigo. On fait égoutter le précipité, on le lave avec de l'acide hydrochlorique dilué jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore et exempte d'acide sulfurique. On le sèche alors à 200° cent. Cet acide a pour composition  $C_{32}$

$H_{10} N_2 O_4 + 2 SO_3$ . Le sulfopurpurate de potasse s'obtient en dissolvant l'acide dans l'eau, et ajoutant de l'acétate de potasse; il se précipite en flocons pourpres qu'on lave d'abord avec une solution d'acétate de potasse, ensuite à l'alcool. La composition de cet acide semble indiquer qu'un équivalent d'indigo  $C_{16} H_5 N O_2$  passe à l'état isomérique  $C_{32} H_{10} N O_4$  pour se constituer acide sulfopurpurique. M. Dumas a établi la comparaison suivante entre les composés de l'indigo et ceux du benzoïle :

$C_{16} H_5 N O_2$	Indigo bleu.	$C_{14} H_5 O_2$	Benzoïle.
$C_{16} H_5 N O_2, H$	Indigo blanc.	$C_{14} H_6 O_2, H$	Essence d'amandes amères.
$C_{16} H_5 N O_4$	Isatine de Laurent.	$C_{14} H_5 O_4$	Salicyle.
		$C_{14} H_5 O_4, H$	Hydrure de salicyle.

*Action de la potasse fondue sur l'indigo.* — Suivant M. Gerhardt, l'indigo, projeté en petite quantité dans la potasse fondue, s'y dissout en perdant sa couleur; il se dégage en grande abondance de l'hydrogène et de l'ammoniaque gazeuse, et le résidu fixe est un mélange de valérate et de carbonate de potasse. La réaction a lieu aux dépens des éléments de l'eau, 1 équivalent d'indigo avec 14 équivalents d'eau donnant 1 équivalent d'acide valérianique, 6 équivalents d'acide carbonique, 1 équivalent d'ammoniaque et 6 équivalents d'hydrogène. En chauffant légèrement le résidu salin avec de l'acide sulfurique, on obtient une très grande quantité d'acide valérianique.

L'indigo est très employé en teinture. Appliqué comme il a déjà été dit, il donne l'une des couleurs les plus permanentes, car il résiste à l'action de tous les corps, excepté à celle du chlore et de l'acide nitrique. Uni à l'acide sulfurique, il donne le bleu de Saxe, qui est beaucoup moins permanent.

*Acide anilique ou indigotique*,  $C_{14} H_4 N O_9$  (Dumas). — Il se forme lorsqu'on dissout l'indigo dans l'acide nitrique

considérablement dilué. On peut le faire cristalliser en concentrant la liqueur. Les cristaux sont des prismes incolores d'une saveur acide, fusibles, volatiles et à peine solubles dans l'eau. L'acide indigotique forme des sels qui détonent fortement quand on les chauffe. La formule du sel d'argent est  $\text{Ag O} + \text{C}_{14} \text{H}_4 \text{N O}_9$  (Dumas).

L'indigo, en se convertissant par l'acide nitrique en acide amilique, perd donc 2 équivalents de carbone et 1 équivalent d'hydrogène.

*Acide picrique, acide carbazotique*,  $\text{HO} + \text{C}_{12} \text{H}_2 \text{N}_3 \text{O}_{13}$  (Dumas). — Cet acide, qui a d'abord été connu sous le nom d'*amer de Welter*, se produit par l'action de l'acide nitrique sur l'acide indigotique, et par la dissolution de l'indigo ou de toute autre matière azotée dans l'acide nitrique concentré. Il cristallise en prismes jaunes brillants, a une saveur très amère, est fusible, volatil, et brûle avec flamme. L'acide picrique ne se décompose point par le chlore. Ses sels sont jaunes et généralement cristallins; ils détonent fortement par la percussion, ou lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur. M. Piria a observé la formation de l'acide picrique dans le traitement de l'hydrure de salicyle par l'acide nitrique.

*Chlorisatine*,  $\text{C}_{16} \text{H}_4 \text{N Cl O}_3$  (1). — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'indigo bleu, il se forme de l'acide hydrochlorique, et l'indigo est converti en une matière jaune-rouge qu'Erdmann trouve être un mélange de plusieurs produits, dont les plus remarquables sont deux composés nommés chlorisatine et bichlorisatine. Lorsqu'on met la matière jaune en macération avec de l'eau bouillante, elle se dissout en partie, et laisse une résine; la liqueur, par le refroidissement, laisse déposer une poudre rouge-jaune cristallisée: c'est le mélange

(1) Son nom vient de *Isatis tinctoria*.

des deux composés dont je viens de parler. Lorsqu'on dissout cette poudre cristalline dans l'alcool bouillant, la chlorisatine cristallise la première; ses cristaux sont des prismes à 4 pans d'un jaune orangé, amers, solubles dans l'alcool, et parfaitement insolubles dans l'eau froide. Elle se décompose en partie lorsqu'on la sublime.

La chlorisatine se dissout dans une solution de potasse caustique en colorant celle-ci en rouge. Lorsqu'on chauffe cette solution, la couleur passe au jauné, et elle donne par le refroidissement un sel de potasse dont voici la composition :  $\text{K O} + \text{C}_{16} \text{H}_5 \text{N Cl O}_4$ ; l'acide qu'il contient est l'*acide chlorisatinique*, qui se forme par la fixation des éléments d'un équivalent d'eau sur la chlorisatine. Les acides forts précipitent la chlorisatine du sel de potasse. Le sel de *plomb* est un précipité jaune, qui devient écarlate lorsqu'on l'abandonne à lui-même. Le sel de *cuivre*, lorsqu'il vient d'être précipité, est coloré en jaune-brun, mais il devient rouge de sang et granuleux.

*Bichlorisatine*,  $\text{C}_{32} \text{H}_4 \text{N Cl}_2 \text{O}_3$ . — Elle contient deux fois autant de chlore que la chlorisatine, avec laquelle elle a beaucoup d'analogie dans ses rapports avec les alcalis. Le sel de *plomb* est jaune; le sel de *cuivre*, qui d'abord apparaît sous la forme d'un précipité gélatineux brun, peu à peu devient jaune-verdâtre, et enfin d'un beau rouge de sang et granuleux. Il paraît être susceptible de prendre un reflet doré par le frottement lorsqu'il est sec.

*Chlorisathyde*,  $\text{C}_{16} \text{H}_5 \text{N Cl O}_3$ . — C'est une substance blanche qui se forme lorsque l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers une solution de chlorisatine dans l'alcool: le liquide devient incolore, et le soufre se précipite. La bichlorisatine, dans de semblables circonstances, donne de la *bichlorisathyde*,  $\text{C}_{32} \text{H}_5 \text{N Cl}_2 \text{O}_3$ . Lorsqu'on traite par la potasse la chlorisathyde et la bichlorisathyde, on obtient les *acides chlorisathydique* et *bichlorisathydique*.

*Chloranile*,  $C_6 Cl_2 O_2$ . La chloranile est l'un des produits de l'action prolongée du chlore sur la chlorisatine et la bichlorisatine dissoutes dans l'alcool. C'est une substance volatile qui cristallise en lames d'une couleur jaune; lorsqu'on la dissout dans la potasse caustique, il se forme du chlorure de potassium et du chloranilate de potasse. L'*acide chloranilique* se présente sous la forme d'une poudre rouge composée de petites lames; sa composition est  $C_6 Cl O_3$ .

*Acide chrisanilyque*,  $HO + C_{28} H_{10} N_2 O_5$ . — Lorsqu'on ajoute l'indigo en poudre à une solution de potasse caustique de la densité de 1,35, et qu'on fait bouillir dans un vase d'argent, il se forme un sel d'un jaune orangé, et il ne se dégage point de gaz. L'acide de ce sel est séparé sous forme d'un précipité rouge-brun par l'addition de l'acide sulfurique. (Fritsche.)

*Acide authranilique*,  $H O + C_{14} H_6 N O_3$ . — La solution alcaline qui fournit l'acide précédent absorbe l'oxygène de l'air et, comme l'indigo blanc, laisse déposer de l'indigo bleu. Lorsqu'on fait bouillir cette solution avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient une masse résineuse brune soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Pour préparer l'authranilate de potasse on maintient en ébullition la solution alcaline qui donne l'acide chrysanilique, et l'on ajoute peu à peu du peroxide de manganèse jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de précipité noir par un acide. L'acide authranilique sublimé ressemble à l'acide benzoïque: lorsqu'on fond ce sublimé, il jaunit. Le sel de *chaux* est très soluble dans l'eau chaude et cristallise en rhomboïdes incolores. L'acide authranilique se décompose pour la grande partie par la distillation et se résout en acide carbonique et en aniline. (Fritsche, Liebig, *Annalen*, etc., XXXIX, 6 et 91.)

*Aniline*,  $C_{12} H_2 N$  (Fritsche). — L'aniline est un liquide oléagineux qui distille quand on chauffe dans une cornue de l'indigo finement pulvérisé, avec une solution de potasse



caustique très concentrée. On en obtient 18 à 20 p. cent de l'indigo employé. La densité de l'aniline est 1,028; elle bout à 228° cent. Elle a une odeur fortement aromatique, et en même temps désagréable. Elle est à peine soluble dans l'eau et se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; elle jaunit à l'air et se transforme en résine. Elle s'empare d'un équivalent d'eau en s'unissant aux oxacides et se combine directement aux hydracides, exactement à la manière des alcalis végétaux et de l'ammoniaque.

*Oxalate d'aniline.* — On l'obtient en mélangeant deux solutions alcooliques, l'une d'aniline, l'autre d'acide oxalique. Ce sel se précipite sous forme d'une poudre blanche qu'on lave à l'alcool; il cristallise d'une solution alcoolique saturée à chaud par le refroidissement. Sa formule est  $C_{12} H_7 N + H O, C_2 O_3$ . L'*hydrochlorate* d'aniline se prépare en traitant l'aniline avec l'acide hydrochlorique. Ce sel est soluble dans l'eau et cristallisable; sa formule est  $C_{12} H_7 N + H Cl$  (1).

Unverdorben a obtenu, il y a quelque temps, parmi les produits empyreumatiques de la distillation sèche de l'indigo, un corps oléagineux alcalin, qu'il a nommé *cristallin*, à cause de la propriété qu'il a, de former des sels cristallisables avec les acides. Cette substance n'a point été analysée, mais il y a tout lieu de croire qu'elle est identique avec l'aniline.

#### Principes colorants de l'orseille et du tournesol.

Les lichens ne colorent point l'eau, mais ils lui communiquent une belle couleur bleue sous l'influence de l'ammoniaque. Ils doivent cette propriété à certains principes cristallisables, dont l'histoire est encore incomplète, malgré les progrès que lui ont fait faire les travaux de Robiquet, Heeren, Dumas, Kane et E. Schunk.

Le docteur Kane a obtenu, avec l'orseille, le *Rocella tinctoria*

(1) Fritsche, in Liebig's *Annalen*, XXXVI, 84.

ria la série des corps suivants. Ces corps sont, ou les principes du lichen, ou résultent de l'action des réactifs sur ces principes.

1. *Erythriline*,  $C_{32}H_{16}O_6$ . — C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui se convertit par l'ébullition en amer d'érythriline; elle est soluble dans l'alcool et l'éther et aussi dans les liquides alcalins, desquels elle est précipitée par un acide; elle n'est point volatile.

2. *Erythrine*,  $C_{20}H_{13}O_9$ . — Elle est à peine soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante, de laquelle elle se précipite par le refroidissement en lamies brillantes, micacées, d'un blanc de neige; sa solution est incolore, mais brunit rapidement à l'air et se décompose. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines et se précipite lorsqu'on ajoute un acide. Elle fond à  $105^{\circ}$  sans perdre de l'eau, et se décompose à une plus haute température sans se volatiliser. Le docteur Kané pense que l'érythrine est identique avec la *pseudo-érythrine* de Heeren, qu'il retire du *Parmelia roccella*, ces deux corps ayant la même composition et les mêmes propriétés. L'érythrine donne une solution rouge vineuse lorsqu'on l'expose à l'action combinée de l'ammoniaque et de l'air.

3. *Amer d'érythriné, amarythrine*,  $C_{22}H_{13}O_{14}$ . — Cette substance se forme lorsque l'érythrine, dissoute dans l'eau chaude, est exposée à l'action de l'air pendant quelques jours. C'est une matière amère plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, et insoluble dans l'éther. Elle est précipitée comme les composés précédents par un sel de plomb.

4. *Télérythrine*,  $C_{22}H_9O_{18}$ . — Cette matière se forme lorsqu'une solution aqueuse semi-fluide d'amarythrine est exposée à l'action de l'air pendant plusieurs mois; cette solution se transforme en une masse composée de cristaux granuleux, d'une couleur brune-jaunâtre, qui deviennent blancs quand on les purifie par l'alcool.

L'orseille ordinaire du commerce se prépare avec le *Par-*

*melia* ou *Roccella*. On réduit les lichens en pulpes, et on les traite avec des liqueurs ammoniacales impures. La formation complète de la matière colorante demande un temps considérable.

*Orcine* (cr.),  $C_{18}H_{12}O_8$ .—C'est une substance cristallisable obtenue par Robiquet du *lichen dealbatus*. On fait bouillir le lichen desséché avec de l'alcool, on filtre à chaud et l'on distille jusqu'à consistance d'extrait; on reprend le résidu par l'eau, et l'on amène la solution à cristalliser par l'évaporation. On purifie l'orcine par le charbon animal et des cristallisations répétées. Les cristaux d'orcine sont des prismes à 4 pans, incolores, d'une saveur douce, mais désagréable, solubles dans l'eau et dans l'alcool, aisément fusibles et volatils. Elle jouit de la propriété remarquable de se colorer en violet foncé, lorsqu'on l'expose à l'action combinée de l'ammoniaque et de l'air; il se forme alors une matière particulière, l'*orcéine*. L'orcéine forme un composé avec l'oxide de plomb; la formule de ce composé est  $C_{18}H_7O_3 + 5 Pb O$ .

*Orcéine*.—L'orcéine de l'orseille est d'une très belle couleur rouge; elle est légèrement soluble dans l'eau, qu'elle colore très fortement. On la précipite en totalité de sa dissolution dans ce liquide par l'addition d'un sel neutre; elle est très soluble dans l'alcool, la dissolution est écarlate. Quand on ajoute de l'eau à cette dissolution, l'orcéine se précipite. L'orcéine est à peine soluble dans l'éther; elle se dissout facilement dans la potasse ou l'ammoniaque, en la colorant en pourpre magnifique, la couleur de l'orseille ordinaire; on peut précipiter la matière colorante de cette solution par un excès de sel commun. Un orcéinate alcalin donne, avec les sels métalliques, des laques d'un beau pourpre qui s'altère par la dessiccation. Le docteur Kane a trouvé que l'orcéine est souvent un mélange de deux substances dans des proportions qui varient aux différents temps de la croissance de l'orseille; il nomme ces deux substances *alpha*-

*orcéine* et *béta-orcéine*. Cette dernière résulte de l'oxydation de la première : c'est l'orcéine de Robiquet et d'autres chimistes. Leurs formules sont :

Alpha-orcéine. . .  $C_{18} H_{10} N O_5$  (Kane).

Béta-orcéine. . .  $C_{18} H_{10} N O_8$  (Liébig, Kane).

Cette dernière combinaison a été séchée à  $100^\circ$  avant d'en faire l'analyse. La formule du composé que forme l'alpha-orcéine avec l'oxyde de plomb est  $C_{18} H_{10} N O_5 + 3 Pb O$ . La formule du composé que donne la béta-orcéine avec le même oxyde, est  $C_{18} H_{10} N O_8 + 3 Pb O$ . Ces deux orcéines sont identiques dans toutes leurs propriétés chimiques essentielles ; elles ont la même solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Si l'on ajoute à la formule de l'orcéine anhydre  $C_{18} H_7 O_3$ , un équivalent d'ammoniaque et 2 ou 5 équiv. d'oxygène, on forme l'une ou l'autre variété d'orcéine. L'orseille du commerce contient non seulement ces deux orcéines, mais encore l'*azoérythrine* et l'*acide érythroléique* qui admet deux modifications ; en outre, l'orseille renferme la *matière jaune* de Heeren.

*Azoérythrine*. — Sa composition est exprimée par la formule  $C_{22} H_{19} O_{22}$  (Kane). En abandonnant 4 équiv. d'acide carbonique et 9 équiv. d'eau, elle donnerait un équiv. d'alpha-orcéine.

*Acide érythroléique*,  $C_{26} H_{22} O_8$  (Kane). — C'est une substance pourpre, semi-fluide à la température ordinaire, soluble dans l'alcool et l'éther.

*Acide roccellique*,  $C_{16} H_{16} O_4$  (Liébig). — C'est l'un des principes trouvés par Heeren dans le *Roccella tinctoria*.

Le docteur Kane a obtenu les quatre matières suivantes avec le tournesol. Voici comment :

*Tournesol*. — On réduit en poudre les pains de tournesol

du commerce; on traite la poudre par l'eau bouillante, et on obtient une solution bleue. Il reste en suspension une matière insoluble, d'un bleu plus pâle que le tournesol lui-même, et qui rougit par l'addition de l'acide hydrochlorique; on filtre, et la matière rouge reste sur le filtre; on la lave à l'eau, jusqu'à ce que l'excès d'acide soit enlevé, puis on la dessèche. Quand cette matière est desséchée, on la fait bouillir avec de l'alcool à plusieurs reprises, jusqu'à ce que tout ce qui est soluble dans ce liquide soit enlevé; on évapore au bain-marie et à siccité les solutions alcooliques, qui sont d'un beau rouge, et l'on traite le résidu sec par l'éther sulfurique chaud, jusqu'à ce qu'il se décolore; la solution que l'on obtient ainsi cède, à la distillation, une matière oléagineuse d'un beau pourpre, c'est l'*érythroléine*  $C_{26}H_{22}O_4$ . Ce composé est complètement liquide à 38°; sa dissolution dans l'alcool et dans l'éther est d'une très belle couleur rouge, et il teint l'eau en pourpre, sans toutefois s'y dissoudre en quantité bien sensible.

La substance dont l'érythroléine a été ainsi séparée, et qui se distingue par sa solubilité dans l'alcool, est l'*érythro-litmine*,  $C_{26}H_{22}O_{11} + H_2O$ . Cette substance est d'un rouge éclatant; elle est légèrement soluble dans l'eau, et la colore en rouge. Elle se dissout dans la potasse, en la colorant en bleu, et se combine avec l'ammoniaque.

La masse rouge-brune qui résiste à l'action dissolvante de l'alcool, cède aussi sa matière colorante pure, qui n'est que peu soluble dans l'eau froide; lorsqu'on dissout cette matière brune dans une grande quantité d'eau bouillante, on obtient par l'évaporation une masse colorée en rouge de sang: c'est l'*azolitmine*, qui a pour composition  $C_{18}H_{10}NO_{10}$ . Cette matière colorante ne diffère de l'alpha-orcéine et de la bêta-orcéine que par la proportion d'oxygène qu'elle renferme.

Il existe dans le tournesol, accidentellement, une autre

substance, la *spaniolitmine*,  $C_{18}H_7O_{16}$ . Cette substance est d'un rouge brillant; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et à peine soluble dans l'eau, à laquelle elle communique la couleur qui lui est propre.

La liqueur colorée en bleu que l'on obtient en faisant digérer le tournesol en pains dans l'eau, ne contient qu'une très petite quantité de matière colorante, qui est de l'azolitimine, ordinairement à peu près pure, ou parfois mélangée avec une petite quantité de spaniolitmine.

De l'action du chlore sur l'orcéine résulte la *chlororcéine*,  $C_{18}H_{10}NO_8Cl$ , une matière colorée en brun jaunâtre. Le chlore, en réagissant sur l'azolitimine, produit un composé analogue,  $C_{18}H_{10}NO_{10}Cl$ . Lorsqu'on fait réagir l'hydrogène à l'état naissant sur l'orcéine, il se forme une matière incolore, la *leucorcéine*,  $C_{18}H_{10}NO_8H$ . On doit toutes ces observations au docteur Kane. (*Phil. Trans.*, 1840, p. 298.)

*Cudbéar*. — C'est une matière que l'on prépare en Angleterre avec le *Lecanora tartare*, *Parmelia omphalodes*; elle existe probablement aussi dans d'autres lichens. On trempe le lichen dans l'eau, et on l'abandonne pendant quelque temps à lui-même dans des vases ouverts et au contact d'une atmosphère d'ammoniaque. Lorsque la couleur pourpre est suffisamment développée, on dessèche le tout à l'air libre, et on réduit la masse desséchée en poudre fine.

M. Schunk a obtenu dernièrement, en traitant par l'éther le *Lecanora tartarea* et d'autres lichens employés dans les manufactures d'orseille, une substance blanche cristalline, la *lécanorine*, qui se dissout dans les alcalis et se précipite inaltérée par les acides. Mais si la solution alcaline est abandonnée à elle-même pendant une heure, on n'obtient point de précipité par les acides, la lécanorine s'étant décomposée en acide carbonique et en *orcine*. Lorsqu'on chauffe la solution aqueuse de cette nouvelle substance avec de la baryte, jusqu'à l'ébullition, il se précipite du carbonate

de baryte, et l'on obtient, par l'évaporation, de larges cristaux d'orcine. Il est donc probable que l'orcine n'existe point toute formée dans les lichens, mais qu'elle est engendrée par l'action des alcalis.

Le tournesol est beaucoup employé comme réactif. Pour préparer le papier de tournesol, on fait une infusion de tournesol du commerce, on la filtre et on la concentre au bain-marie, en y ajoutant une petite quantité de carbonate de soude, puis on plonge successivement dans cette infusion des feuilles de papier à lettre, et on met celles-ci à sécher sur une corde tendue. Pour préparer le papier rouge, on acidule le bain de tournesol avec de l'acide acétique, et l'on opère comme précédemment. Un papier préparé avec l'infusion de bonne couleur d'orseille peut servir à reconnaître sa présence par les alcalis et par les acides. On se sert du tournesol pour l'alcalimétrie. Les couleurs que l'on retire des lichens sont belles et fugitives; elles sont principalement employées par les teinturiers pour relever le ton de couleurs plus fixes.

#### Matière colorante de la garance.

*Alizarine* (1),  $C_{37} H_{12} O_{10}$  (Robiquet). — C'est une matière cristalline d'une couleur rouge qui a été extraite par MM. Robiquet et Colin des racines de la garance, *Rubia tinctorum*. On la prépare en ajoutant peu à peu à de l'acide sulfurique concentré son poids de garance, de manière à empêcher une élévation sensible de température; après deux ou trois jours environ, tous les principes de la garance, excepté l'alizarine, sont détruits ou charbonnés. On lave la masse avec de l'eau pour enlever l'acide, on la sèche et on la fait digérer avec de l'alcool froid afin d'enlever une matière grasse. On dissout ensuite l'alizarine dans l'alcool bouillant, et l'on ajoute de l'eau à cette dissolution: l'alizarine se pré-

(1) De *alizari*, nom qui a été donné aux racines de la garance dans le Levant.

cipite, et on la rassemble sur un filtre (1). On l'obtient ainsi sous forme d'une poudre rouge qui peut être sublimée; la vapeur condensée donne de belles aiguilles d'une couleur orange. Si l'on étend l'alizarine en couche épaisse lorsqu'on veut la sublimer, elle se décompose en totalité. L'alizarine est soluble dans l'eau bouillante, à laquelle elle communique une belle couleur rose; à 12° elle est dissoluble dans 212 parties d'alcool et dans 160 parties d'éther; elle a beaucoup d'affinité pour quelques matières animales; elle est soluble dans l'albumine, et se précipite de cette solution lorsqu'on coagule l'albumine. Le phosphate de chaux semble aussi se combiner avec la matière colorante de la garance, comme l'indique le fait bien connu de la coloration en rouge des os, chez les animaux auxquels on fait prendre des aliments mélangés avec de la garance.

La matière colorante de la garance a aussi été examinée par H. Gautier de Claubry et Persoz (2), par H. Schlomberger (3) et par le docteur F. Runge (4). Il résulte des recherches de ces chimistes, que certainement l'alizarine n'est pas la seule, ni même peut-être la plus importante matière colorante de la garance. Ces mêmes chimistes ont retiré plusieurs substances de la garance, mais ils ne s'accordent point sur la manière dont on doit envisager sa constitution. Comme ces substances n'ont point été analysées, leur caractère défini est nécessairement très douteux. Je ne puis ici qu'énumérer les matières colorantes extraites de la garance par le docteur Runge. Ce sont [1] la *garance pourpre*. Pour l'obtenir, on lave d'abord la garance avec de l'eau à 15° ou 20°,

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XXXIV, p. 228, et *Journal de Pharmacie*, t. XXI, p. 392.

(2) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. XLVIII, 72; *Dictionnaire de l'industrie manufacturière*, Paris, 1836, t. V, p. 519.

(3) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*.

(4) Dr. R. D. Thomson's, *Records of Science*, vol. II, p. 452, and vol. III, p. 44 and 135.



puis avec une forte dissolution d'alun ; on dissout ainsi la garance pourpre, on la précipite ensuite par l'acide sulfurique. Purifiée, la garance pourpre se présente sous la forme d'une poudre légère cristalline d'une très belle couleur jaune-orange. Quand on l'applique en excès sur le coton, avec l'alun comme mordant, elle colore l'étoffe en rouge pourpre foncé ; mais si, au contraire, le coton est en excès, la coloration est d'un rouge vif. [2] *Garance rouge* : c'est l'alizarine de Robiquet et Colin, qui, suivant Runge, peut être sublimée une seconde fois sans se décomposer. On peut la séparer de la garance pourpre en mettant à profit son insolubilité dans une solution concentrée d'alun. [3] *Garance orange*. Elle se distingue et se sépare des deux précédentes au moyen de l'alcool, dans lequel elle est très peu soluble. Quand elle est en excès, elle communique au coton une couleur orangée brillante ; si l'on ajoute de l'eau à sa dissolution alcoolique chaude, on obtient de petits cristaux, ainsi qu'avec la garance rouge et la garance pourpre dans les mêmes circonstances. [4] *Garance jaune*. Cette garance est remarquable par sa grande solubilité dans l'eau et son peu d'affinité pour les tissus imprégnés d'alun. Elle est contenue en grande quantité dans la garance allemande. [5] *Garance brune*. C'est un autre principe qui, comme le précédent, n'a point de valeur dans la teinture des étoffes.

Les rouges dits d'Andrinople ou de Turquie, qui sont les plus stables, les plus brillants, s'obtiennent, sur coton, au moyen de la garance. Les principes colorants de la garance ont beaucoup d'affinité pour l'alumine et les peroxides de fer et d'étain, comme les autres matières colorantes solubles dans l'eau ; ils forment avec ces oxides des précipités insolubles, qui sont connus sous le nom de *laques*. Lorsqu'on imprègne le coton d'une dissolution d'acétate d'alumine ou d'alun, dont l'acide a été en grande partie neutralisé par un alcali, il retient une certaine portion de la terre alcaline

qu'on ne peut lui enlever par des lavages à l'eau. Si l'on introduit l'étoffe ainsi préparée dans une solution chaude, d'une matière colorante, celle-ci se fixe sur l'alumine, et l'étoffe se trouve colorée. Telle est la méthode de fixation des couleurs au moyen de l'alumine, qu'on nomme mordant. On peut teindre l'étoffe directement avec la garance, mais la couleur n'a point d'éclat. Pour produire un beau rouge avec cette matière, il faut faire subir à l'étoffe une longue suite de préparations qui durent quelques semaines et parmi lesquelles il en est dont l'effet ne s'explique qu'imparfaitement, mais elles sont toutes indispensables néanmoins pour obtenir un bon résultat. Les traits principaux de ce procédé remarquable, sans entrer dans de longs détails, sont les suivants. 1° On imprègne l'étoffe avec un savon imparfait et quelques principes du croftin de mouton. Par ce traitement, l'étoffe acquiert une odeur animale qu'elle conserve jusqu'à la fin des opérations. On dit que cette opération peut être omise lorsqu'il s'agit de teindre une étoffe de coton qui a été portée longtemps, et qui a subi de fréquents lavages. 2° Ensuite on plonge l'étoffe dans une infusion de noix de galle ou de sumac qui lui communique une couleur jaune. Cette opération, qu'on nomme l'*engallage*, est accessoire et point particulière à la teinture de garance. 3° L'alumine est fixée au moyen du procédé décrit précédemment. 4° Enfin on plonge l'étoffe dans un bouillon avec la garance et de l'eau froide, et on élève la température peu à peu, jusqu'à ce que la liqueur soit en ébullition; on la maintient bouillante pendant quelques heures, et l'on ajoute une certaine quantité de sang de bœuf au bain colorant. La couleur ainsi fixée est d'un rouge brun terne, dû à la *garance brune*, ainsi qu'à la garance pourpre et à la garance rouge. 5° Le *lavage* a pour but d'enlever la garance brune, qui n'est pas si bien fixée que la garance rouge. On fait bouillir l'étoffe avec un alcali et un savon, ensuite avec un savon

et du protochlorure d'étain, sous la pression de deux atmosphères, et enfin on expose l'étoffe au soleil, en l'étendant sur l'herbe pendant quelques jours.

Si l'on teint avec la garance comme il vient d'être dit, et si l'on emploie le fer au lieu de l'alumine comme mordant, on obtient un beau pourpre permanent au lieu de rouge (1).

#### Carthamine.

Le rouge de carthame s'extrait de la fleur du *Carthamus tinctorius*; il renferme deux matières colorantes, l'une jaune qui n'est d'aucun usage, et l'autre rouge passant qu'on emploie dans la teinture de la soie: c'est la carthamine ou acide carthamique. La matière jaune est soluble dans l'eau, et la matière rouge est insoluble dans ce liquide et soluble dans les alcalis; il suffit d'ajouter à l'infusion alcaline de fleur de carthame un acide pour précipiter la carthamine, et l'on trempe alors dans le liquide de la laine filée ou du coton, celui-ci s'empare de la totalité de la carthamine. La carthamine pure est ensuite enlevée au coton par un alcali, et cette solution acidulée par de l'acide nitrique sert dans la teinture de la soie.

Le fard rouge contient de la carthamine mélangée intimement avec du talc bien divisé.

Suivant Dœbereiner, la carthamine a une réaction acide; elle n'est que peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. La soude saturée de carthamine cristallise en aiguilles fines incolores ayant un lustre soyeux, qui deviennent instantanément rouges par l'addition d'un acide.

#### Hématoxiline.

C'est la matière colorante du bois de Campêche, l'Hæ-

(1) On trouve dans le traité du Dr Thomson, *Organic chemistry, vegetables*, London, 1838, p. 396, la description du procédé de teinture en rouge, tel qu'on le pratique à Glasgow. Voyez aussi Leuch, *Traité complet des matières tinctoriales*.

*matoxylon campeachianum*. Elle a été nommée *hématine* par M. Chevreul (1), qui l'a observé le premier. Elle est quelquefois si abondante dans ce bois, qu'on l'y trouve en larges cristaux. Pour la préparer on fait digérer le bois de Campêche en poudre avec de l'eau à une température comprise entre 50 et 55° cent. ; on évapore la solution à siccité au bain-marie, on reprend par l'alcool de la densité de 0,843, on filtre et l'on amène la solution à consistance de sirop; après l'addition d'un peu d'eau, l'hématoxyline se dépose peu à peu. Elle cristallise en lames d'un jaune rouge, aisément solubles dans l'alcool et l'éther. Une petite quantité d'acide la colore en jaune, un grand excès change cette teinte en rouge. Les solutions alcalines changent la couleur de la solution d'hématoxyline en violet pourpre ou bleu. La décoction d'hématine est décolorée par l'hydrogène sulfuré, ainsi que le tournesol, et par l'hydrogène à l'état naissant. Une étoffe imprégnée d'alumine est teinte en noir par une décoction de bois de Campêche, et en beau brun par un mélange de bois de Campêche et de garance. C'est à la présence de l'hématine que les étoffes teintes en noir doivent la propriété de rougir par les acides. Soumise à la distillation sèche, l'hématoxyline cède de l'ammoniaque, ce qui prouve qu'elle contient de l'azote.

#### **Brésiline.**

Ce nom a été donné par Chevreul à la matière colorante du bois du Brésil, qui vient du Brésil et de Fernambouc. On l'obtient par un procédé analogue à ceux qui nous ont fourni les matières colorantes précédentes.

Le brésiline cristallise en prismes orangés solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les acides changent sa teinte en jaune, avec l'acide citrique la couleur jaune est très belle; lorsqu'on neutralise l'acide par un alcali, la brésiline redevient rouge,

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, t. LXXXI, p. 128.

et si on met l'alcali en excès, elle se colore en bleu ou en violet. Dans l'arbre, la brésiline est à peu près incolore à cause de l'acide libre qu'elle renferme; mais, dès que l'acide est saturé, la belle couleur rouge apparaît. On effectue généralement cette saturation en plongeant le bois dans une solution de carbonate de soude, jusqu'au moment où l'on dit que la couleur s'élève. Une très petite quantité d'alcali donne à l'infusion de bois de Brésil une couleur violette: c'est un réactif très délicat pour reconnaître les alcalis. L'alun et l'acétate d'alumine donnent, avec la brésiline, un précipité abondant de carmine, tandis que le liquide conserve la même teinte; c'est sur cette propriété qu'est fondée la fabrication de l'encre rouge. Il y a quelques années qu'en Angleterre on a substitué à l'emploi du bois de Brésil celui d'un bois importé d'Afrique, et que les teinturiers en Angleterre nomment *camwood*; il est plus riche en couleur qu'aucun bois du Brésil; il n'est pas si sensible à l'action des alcalis, et la matière colorante jaune qui s'y trouve donne une apparence un peu plus vive au rouge (Dr. Thomson). Les couleurs que fournissent ces bois ne sont que peu permanentes.

#### Berberine.

C'est une substance cristalline trouvée par MM. Buchner dans la racine d'épine-vinette, *Berberis vulgaris* (1). Pour la préparer on traite la racine avec de l'eau bouillante et l'on concentre la décoction à consistance d'extrait, puis on fait digérer celle-ci avec de l'alcool à 0,844, tant que le liquide acquiert une saveur amère. On filtre ces teintures et on enlève une grande partie de l'alcool par la distillation, puis l'on abandonne le résidu à lui-même dans des vaisseaux ouverts et dans un lieu froid. Il laisse déposer de beaux cristaux de berbérine: ce sont des prismes d'une couleur jaune claire, dépourvus d'odeur, mais ayant une sa-

(1) *Journal de Pharmacie*, t. XVII, p. 40, et t. XXI, p. 309, 408.

veur amère très intense. Elle n'est point fusible sans décomposition; elle est à peine soluble dans l'eau froide, et très soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool; elle forme des combinaisons avec les bases et précipite instantanément tous les sels métalliques. Sa composition est exprimée par  $C_{33} H_{18} NO_{12}$ . La berbérine donne sur coton un jaune fixe sans l'intervention d'aucun mordant. C'est un tonique puissant.

#### Quercitrin.

C'est la matière colorante de l'écorce qu'on nomme quercitrin, que M. Bolley a dernièrement examinée (1). Pour la préparer on clarifie la décoction de l'écorce par l'albumine, on précipite le tannin par la colle de poisson, et on évapore à consistance d'extrait, puis on traite celui-ci par de l'alcool concentré. Il faut à la quercitrine à peu près 400 parties d'eau bouillante, et 4 à 5 parties d'alcool absolu pour se dissoudre. Elle se dépose de cette dissolution en petites masses ayant l'apparence du chou-fleur, et dans lesquelles on aperçoit des cristaux avec un pouvoir grossissant de 10 diamètres. Elle cède par la distillation sèche un liquide jaunâtre, qui bientôt se prend en une masse d'un jaune clair, que Chevreul considère comme de la quercitrine non altérée. Elle rougit la couleur de tournesol et neutralise les bases, en sorte que M. Bolley la considère comme un acide qu'il nomme *quercitronique*. La formule de l'acide cristallisé est  $HO + C_{16} H_8 O_9$ , celle du sel de plomb est  $PbO + C_{16} H_8 O_9$ . Herm. Trommsdorff trouve que le *polychrome* a la même composition que l'acide quercitronique de Bolley, et il le représente par la même formule divisée par 2 (2).

(1) Liebig's *Annalen*, XXXVII, 101.

(2) Liebig's *Annalen*, XIV, 205.

## CHAPITRE XII.

**Acides.**

## SECTION I.

**Acides dans lesquels on soupçonne l'existence de l'oxidé de carbone.**

L'acide carbonique et l'acide chlorocarbonique peuvent être considérés comme des dérivés de l'oxide de carbone formés par l'union de ce radical avec l'oxigène et le chlore. L'oxide de carbone s'unit aussi avec le potassium, et de la décomposition de ce composé résulte la formation de l'acide chroconique et rhodizonique. Les acides oxalique et mellitique semblent contenir le même radical.

**Acide oxalique.**

Formule de l'acide hydraté :  $\text{HO}, \text{C}_2 \text{O}_3 + 2 \text{HO}$ . Cet acide a été découvert par Schæele en 1776; il existe à l'état de sel de potasse dans un grand nombre de plantes, particulièrement dans les genres *Oxalis* et *Rumex*; dans plusieurs lichens on le trouve combiné avec la chaux. Le minéral qu'on nomme *humboldite* est de l'oxalate de chaux, et ce sel forme la base d'une espèce de calculs urinaires. L'acide oxalique est aussi produit par l'oxidation du charbon en combinaison, et dans des circonstances très variées, car il est en général le produit de l'oxidation des matières organiques par l'acide nitrique, l'hypermanganate de potasse et la potasse fondue. Celles de ces matières qui contiennent de l'oxigène et de l'hydrogène dans la proportion de l'eau, fournissent la plus grande quantité d'acide oxalique. Cet acide se retire en grande quantité des lichens, mais on le

prépare ordinairement en faisant réagir, à l'aide d'une douce chaleur, 5 parties d'acide nitrique à 1,42 diluées dans 10 parties d'eau, sur une partie de sucre ou d'amidon. On évapore à cristallisation, on dessèche les cristaux et on les fait cristalliser de nouveau, afin d'enlever l'acide nitrique qu'ils pourraient retenir. Il cristallise en longs prismes obliques à 4 pans, à sommets dièdres ou terminés par une seule face. Ces cristaux contiennent 3 équiv. d'eau, dont l'un joue le rôle de base; les deux autres peuvent lui être enlevés par une température de 100°. Le protohydrate, en même temps, se réduit en vapeur et se condense sous la forme d'un sublimé ayant l'aspect de la laine. A 155° l'acide hydraté se décompose et se résout en oxide de carbone, en acide carbonique et en acide formique, sans laisser de résidu. L'acide nitrique, à l'aide de la chaleur, convertit l'acide oxalique en eau et en acide carbonique. Chauffé avec l'acide sulfurique, l'acide oxalique cède des volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique,  $C_2O_3 = CO + CO_2$ . La masse ne se noircit point, et il n'y a point d'autre dégagement de gaz, si bien qu'on peut avoir recours à l'acide sulfurique pour reconnaître l'acide oxalique ou un oxalate. L'acide oxalique cristallisé est soluble dans 8 parties d'eau à 15° cent. dans son propre poids d'eau bouillante, et dans 4 parties d'alcool à la même température.

*Oxalates.* — Avec la potasse et l'ammoniaque, l'acide oxalique forme des oxalates neutres, des binoxalates et des quadroxalates. L'oxalate de potasse  $KO, C_2O_3 + HO$ , contient un équiv. d'eau de cristallisation qu'il perd un peu au-dessus de 100° cent. Il cristallise ordinairement en prismes à 6 pans inégaux, terminés par des sommets dièdres obliques; ces cristaux sont solubles dans 3 parties d'eau, insolubles dans l'alcool. *Binoxalate de potasse*,  $KO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 + 2HO$ . On le trouve dans le commerce sous le nom de sel d'oseille; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, diaphanes, insolubles dans l'alcool.



*Quadroxalate de potasse*,  $\text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 (\text{HO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO})$ . Il cristallise en octaèdres obliques dont les angles sont tronqués. Ce sel semble être un composé d'un équiv. de binoxalate de potasse et de 2 équiv. d'acide oxalique hydraté. Les 4 équiv. d'eau de cristallisation de ce sel se séparent quand on le chauffe à  $128^\circ$ .

*Oxalate de soude*,  $\text{NAO}, \text{C}_2\text{O}_3$ . — C'est le seul oxalate alcalin qui soit anhydre, c'est le moins soluble des sels de soude. Il y a aussi un binoxalate de soude. Les oxalates d'ammoniaque correspondent en nombre et en composition aux sels de potasse. L'oxalate neutre d'*ammoniaque*, que l'on forme en neutralisant l'acide oxalique avec le carbonate d'ammoniaque, est beaucoup employé comme réactif, particulièrement pour séparer la chaux de la magnésie, et en général pour précipiter la chaux. Il est moins soluble que l'acide oxalique. Distillé dans une cornue de verre, à une chaleur que l'on augmente graduellement, l'oxalate d'ammoniaque donne un sublimé impur d'oxamide,  $\text{C}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2$  de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et du cyanogène.

*Oxalate de chaux*,  $\text{CaO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$ . — Il se présente sous la forme d'un précipité blanc, brillant, remarquable par son insolubilité dans l'eau. Il est insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides nitrique et hydrochlorique. Chauffé à la température la plus forte que puisse donner la flamme d'une lampe à esprit de vin, il se décompose, donne un résidu de carbonate de chaux duquel on peut déduire la proportion de chaux ou d'acide oxalique. Les oxalates de magnésie, de zinc et de manganèse ont la même composition que l'oxalate de chaux. L'oxalate de *baryte* est exprimé par la formule  $\text{BaO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ ; il est tout-à-fait insoluble dans l'eau.

*Oxalate de potasse et d'alumine*. — Ce sel est remarquable par sa composition; il renferme 3 équiv. d'oxalate de potasse pour 1 équiv. d'oxalate d'alumine et 6 équiv. d'eau.

Sa formule est donc  $3 (\text{Ko}, \text{C}_2 \text{O}_3) + \text{Al}_2 \text{O}_3, 3 \text{C}_2 \text{O}_3 + 6 \text{Ho}$ . Comme l'alun, il est le type d'une série de sels doubles.

*Peroxalate de fer.* — Il est très soluble et ne cristallise point. Il forme, avec l'oxalate de potasse, un sel double d'une couleur très riche, et dont voici la formule :  $3 (\text{Ko}, \text{C}_2 \text{O}_3) + \text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{C}_2 \text{O}_3 + 6 \text{HO}$ . On peut substituer dans ce sel l'alumine et l'oxide de chrome au peroxide de fer. On l'obtient en saturant le binoxalate de potasse de peroxide de fer. Il cristallise par l'évaporation.

L'*oxalate de manganèse* est très soluble. L'*oxalate de cuivre* forme un sel double avec l'ammoniaque, qui correspond, quant à sa composition, avec le binoxalate d'ammoniaque. On obtient l'*oxalate de cuivre et de potasse* en dissolvant l'oxide de cuivre dans le binoxalate de potasse; il cristallise avec 2 et 4 equiv. d'eau.

*Oxalate de chrome et de potasse*,  $3 (\text{Ko}, \text{C}_2 \text{O}_3) + \text{Cr}_2 \text{O}_3, 3 \text{C}_2 \text{O}_3 + 6 \text{HO}$ . — On le prépare facilement par le procédé suivant du docteur Grégory. On dissout dans l'eau chaude un mélange d'une partie de bichromate de potasse, de deux parties de binoxalate de potasse et de deux parties d'acide oxalique cristallisé : il se dégage une grande quantité d'acide carbonique, provenant de la désoxidation de l'acide chromique aux dépens d'une portion de l'acide oxalique, et le sel double reste en dissolution. On obtient, par l'évaporation, des cristaux prismatiques; qui sont noirs par transmission, et d'un beau bleu par réflexion. L'oxide de chrome de ce sel n'est point précipité complètement par un carbonate, et il est remarquable que son acide oxalique n'est précipité qu'en partie par le chlorure de calcium. Lorsque cet oxalate double est desséché, et ensuite incinéré avec soin, il se décompose complètement, et laisse un mélange de chromate et de carbonate de potasse. L'oxalate double correspondant de chrome et de soude contient 9 HO, suivant Mitscherlich. J'ai trouvé que l'oxalate de peroxide de fer et de soude cristallise avec 10 HO.

*Oxalate de potasse et d'antimoine*,  $\text{Ko, C}_2\text{O}_3 + \text{Ho}_3, 3 \text{C}_2\text{O}_3$ . — C'est un sel cristallisable qui se dissout dans l'eau sans se décomposer. On le prépare en saturant le binoxalate de potasse d'oxide d'antimoine. Il est soluble dans neuf à dix fois son poids d'eau (Lassaigne). Suivant Bussy, lorsqu'on fait réagir le binoxalate de potasse sur l'oxide d'antimoine en excès, il se forme deux sels, l'un qui cristallise en prismes obliques, et l'autre, qui est moins soluble, donne une cristallisation confuse. Aucun d'eux n'est très stable. Le premier est décomposé par une grande quantité d'eau; il a pour formule :  $3 (\text{Ko, C}_2\text{O}_3) + \text{Sb O}_3, 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 6 \text{HO}$  (1).

*Oxalate d'argent*. — C'est une poudre insoluble. On obtient l'*oxalate de potasse et d'argent* en saturant le binoxalate de potasse avec du carbonate d'argent. Ce sel est très soluble et cristallise en prismes rhomboïdaux qui sont inaltérables à l'air.

#### Acide rhodizonique.

Formule de l'acide supposé anhydre,  $\text{C}_7\text{O}_7$ ; du sel de potasse,  $3\text{KO} + \text{C}_7\text{O}_7$ ; du sel de plomb,  $3\text{PbO} + \text{C}_7\text{O}_7$  (Thaulow).

Ce corps, ainsi nommé à cause de la couleur rouge de ses sels, a été observé pour la première fois par L. Gmelin, et reconnu comme un nouvel acide par Heller. Le potassium, chauffé légèrement dans l'oxide de carbone, absorbe ce gaz avec avidité, prend une teinte verte; puis se transforme en oxicarbure noir et poreux. Lorsque cette masse est refroidie et qu'on la dissout dans l'eau, il se produit un dégagement violent de gaz combustibles, le liquide se colore en rouge, et contient du rhodizonate de potasse. Lemême oxicarbure de potassium se forme, comme produit accidentel, dans la préparation du potassium avec le carbonate de potasse et le charbon; on le trouve sous la forme d'une masse noire dans le fond de la cornue ou

(1) *Journal de Pharm.*, 1838, p. 509.

dans le récipient avec le potassium. On peut enlever l'excès de potasse qui souille le rhodizonate de potasse par l'alcool, dans lequel ce sel est insoluble.

L'acide rhodizonique est susceptible de se décomposer quand on le sépare de ses sels. On ne l'a point encore obtenu à l'état pur. Tous ses sels sont colorés en rouge, et à l'état sec ils ont un brillant métallique et un reflet vert. Le sel de potasse subit une décomposition remarquable quand on chauffe sa dissolution; il se convertit en potasse libre, en oxalate de potasse et en croconate de potasse :



#### Acide croconique.

Formule de cet acide supposé anhydre =  $\text{C}_5 \text{ O}_4$ .

Cet acide a été nommé ainsi à cause de la couleur safran de ses sels; il a été découvert par L. Gmelin. Le croconate de potasse se dépose en longues aiguilles brillantes d'une solution de rhodizonate de potasse qui a été décomposée par l'ébullition. On peut obtenir l'acide croconique à l'état libre, en décomposant le croconate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, et évaporant à siccité. L'acide croconique est fortement acide; il est soluble dans l'alcool, et cristallise facilement.

Le *croconate de potasse*,  $\text{KO}, \text{C}_5 \text{ O}_4 + 2 \text{ HO}$ , cristallise en longs prismes orangés à 6 ou 8 pans, ayant une saveur nitreuse; ces cristaux perdent 2 équiv. d'eau à une chaleur modérée et deviennent jaune-citron. Il est insoluble dans l'alcool ainsi que tous les croconates, excepté celui d'ammoniaque.

*Croconate de plomb*,  $\text{PbO}, \text{C}_5 \text{ O}_4 + \text{H O}$ . — Il se précipite en lames dorées micacées, quand on ajoute à une solution chaude et diluée d'acétate de plomb, une solution de croconate de potasse acidulée par de l'acide acétique.

L'acide croconique hydraté a été considéré comme un hydracide,  $\text{H} + \text{C}_5 \text{ O}_5$ . Ce serait un composé d'hydrogène et

d'un corps halogène particulier ; une constitution analogue a été assignée à l'acide mellitique.

Le gaz qui se dégage dans la décomposition de l'oxicarbure de potassium dans l'eau n'est point de l'hydrogène pur ; il contient du charbon, et se distingue, suivant M. E. Davy, de tous les autres carbures d'hydrogène par la propriété qu'il possède de s'enflammer à la température ordinaire, et de déposer du charbon quand on le mêle avec son propre volume de chlore.

#### Acide mellitique.

Formule de l'acide cristallisé : H,  $C_4O_4$ , ou  $HO + C_4O_3$ , des mellitates desséchés à  $100^\circ$ , M,  $C_4O_4 + HO$  ou  $MO$ ,  $C_4O_3 + HO$ .

Cet acide a été découvert par Klaproth dans un minéral que l'on rencontre rarement et qu'on nomme *mellite*. Ce minéral est un mellitate d'alumine. La meilleure manière d'obtenir l'acide libre, suivant Wœhler, consiste à décomposer le mellitate de plomb par l'hydrogène sulfuré ; c'est une poudre blanche cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il se dépose de sa solution dans ce dernier liquide en aiguilles qui se rallient autour d'un centre commun. L'acide sec n'est point altéré par une température de  $300^\circ$  cent., et n'est point décomposé par les acides nitrique et sulfurique à l'ébullition.

*Mellitates.* — La potasse, la soude et l'ammoniaque forment des sels neutres et des sels acides avec l'acide mellitique. Le nitrate de potasse forme un sel double remarquable avec le bimellitate de potasse,  $KO, NO_3 + 4(HO, M + KO, \bar{M}) + 6HO$ , décrit par Wœhler. Il est à remarquer que les nitrates particulièrement donnent naissance à des combinaisons dans de semblables proportions. Le mellitate neutre d'ammoniaque subit une décomposition remarquable par la chaleur, et qui a été dernièrement étudiée par Wœhler. Lorsqu'on chauffe ce sel quelque temps

entre 130 et 160° cent., il perd son ammoniaque et se transforme en une poudre jaune que l'eau décompose en deux substances : l'une, la *paramide*, est blanche et insoluble ; l'autre est un sel ammoniacal soluble dont l'acide a été nommé acide *euchronique* (de *ευχροος*, d'une belle couleur). La composition de la paramide est  $C_8 HNO_4$  ; elle semble être formée de 2 équiv. de mellitate d'ammoniaque,  $C_8 H_3 N_2 O_8$ , moins 1 équiv. d'ammoniaque et 4 équiv. d'eau. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau, et surtout sous une pression à 200° cent., elle se convertit en mellitate acide d'ammoniaque.

*Acide euchronique*,  $2 HO, C_{12} NO_6 + 2 HO$ . — On le sépare du sel ammoniacal par l'acide nitrique ou l'acide hydrochlorique. Il cristallise en très petits prismes incolores, rhomboïdaux, difficilement solubles dans l'eau, qui ont une saveur acide très prononcée ; ils perdent  $2 HO$  à 200°. L'acide euchronique fond et se décompose à 280°. Lorsqu'on chauffe dans un tube fermé l'acide euchronique cristallisé avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre à la pression ordinaire, on le transforme en mellitate acide d'ammoniaque qui se dissout. L'acide euchronique se distingue de tous les autres corps organiques par la manière dont il se comporte avec le zinc métallique. Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution de cet acide, elle se colore immédiatement en bleu à sa surface, par la formation d'un précipité ; cette couleur, par l'ébullition, devient aussi intense que celle de l'indigo, et le précipité, après avoir été lavé et desséché, se présente sous forme d'une masse noire qui ne contient point de zinc. Lorsqu'on chauffe légèrement ce précipité sur du papier, il blanchit immédiatement et passe à l'état d'acide euchronique. M. Wœhler donne le nom d'*euchrone* à ce composé bleu, et il pense que dans sa formation le zinc agit comme désoxidant, l'euchrone étant un degré inférieur d'oxidation du radical de l'acide euchronique, ou peut-être ce radical lui-même. Le manque

de matière n'a pas permis à M. Wœhler d'étudier complètement cette matière intéressante.

*Mellitate d'argent*, — Il subit une décomposition particulière à 180° cent., en perdant 1 équiv. d'eau et devenant Ag, C<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

*Mellitate d'alumine*, — C'est le mellite naturel ou pierre de miel. Voici quelle est sa composition, Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 3 C<sub>4</sub> O<sub>4</sub> H + 18HO, suivant Wœhler. Il cristallise en octaèdres réguliers d'une couleur jaune de miel; il est insoluble dans l'eau froide et est décomposé par l'eau bouillante.

## SECTION II.

### Acide méconique et ses congénères.

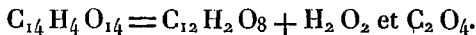
*Acide méconique*, 3 HO, C<sub>14</sub> HO<sub>11</sub> + 6 HO. — C'est un acide tribasique qui cristallise avec 6 équiv. d'eau. On le trouve seulement dans l'opium, dont il est l'acide caractéristique; il tire son nom de *μῆκων*, pavot. La meilleure manière de l'obtenir consiste à décomposer le méconate de potasse dissous dans 16 à 20 parties d'eau chaude avec 2 ou 3 parties d'acide hydrochlorique pur; il cristallise par le refroidissement. Il ne faut pas faire bouillir la solution ni filtrer celle-ci sur du papier, à cause du fer qu'il peut contenir (Robiquet). Cet acide cristallise en lames blanches, douces au toucher, d'une saveur acide et très astringente. Il est à peine soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. Les sels de peroxide de fer produisent une couleur rouge foncé dans la solution d'acide méconique, sans qu'il se forme de précipité. Le chlorure de mercure ne détruit point la couleur de cette dissolution (Parnell), propriété qui permet de distinguer l'acide méconique du persulfocyanure de fer, qui jaunit dans les mêmes circonstances.

Une solution concentrée d'acide méconique jaunit quand on la fait bouillir, puis se colore en brun foncé, et alors il

se forme de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide coménique et une matière brune. L'acide sulfurique dilué bouillant, ou l'acide hydrochlorique, convertit l'acide méconique avec effervescence en acide carbonique et en acide coménique.

Les *méconates* contiennent tous 3 équiv. de base, 2 équiv. d'oxide et 1 équiv. d'eau. Le méconate de *plomb* contient 2 équiv. d'oxide de plomb; c'est une poudre blanche, insoluble, qui se précipite d'une dissolution d'opium quand on ajoute à celle-ci de l'acétate ou du sous-acétate de plomb. Le méconate, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne de l'acide méconique que l'on peut reconnaître au moyen d'un persel de fer.

*Acide coménique*,  $2 \text{HO}, \text{C}_{12} \text{H}_2 \text{O}$ . — C'est un acide bibasique qui cristallise en grains très durs, qui ne contiennent rien que l'eau basique de l'acide. On obtient l'acide coménique, comme on l'a déjà vu, en faisant bouillir une dissolution d'acide méconique avec un acide moyennement concentré; on l'obtient aussi en chauffant l'acide méconique sec à  $200^\circ$  cent.; quand l'acide carbonique se dégage et que la température s'est élevée à  $230^\circ$ , l'acide méconique est entièrement converti en acide coménique. Dans cette transformation, l'acide méconique hydraté perd 2 équiv. d'eau et 2 équiv. d'acide carbonique.



L'acide coménique se dissout dans 16 parties d'eau bouillante; sa dissolution décompose les carbonates alcalins et rougit les sels de peroxide de fer. Il se décompose à  $300^\circ$  cent. et se résout en eau, en acide carbonique et en acide pyroméconique. Les coménates contiennent tous 2 équiv. de base, ou quelquefois 1 équiv. de base et 1 équiv. d'eau.

*Acide pyroméconique*,  $\text{HO}, \text{C}_{10} \text{H}_3 \text{O}_5$ . — C'est un acide monobasique qui se sublime en donnant des lames incolores quand'on soumet l'acide coménique cristallisé à la distilla-



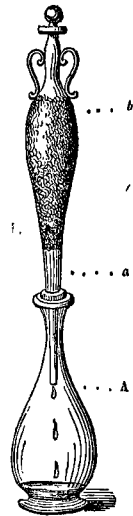
tion,  $C_{12}H_4O_{10}$  devient  $C_{10}H_3O_5$  et HO plus  $C_2O_4$ . Sa saveur est styptique et ensuite amère; il fond entre  $248$  et  $257^\circ$ , donne un liquide oléagineux et se sublime sans laisser de résidu. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il réduit les dissolutions d'or et communique une couleur rouge aux dissolutions des sels de peroxide de fer. Le sel de plomb est un précipité blanc dont la composition est :  $PbO, C_{10}H_3O_5$ .

## SECTION III.

**Acide tannique et corps qui en dérivent.**

La formule de l'acide tannique ou *tannin*, lorsqu'il a été desséché à  $100^\circ$ , est  $3HO + C_{18}H_5O_9$ ; c'est un acide tribasique.

L'acide tannique se trouve dans l'écorce de toutes les variétés de *Quercus* et de beaucoup d'autres plantes; on le retire de la noix de galle, dans le plus grand état de pureté. On le prépare, suivant Pelouze, comme il suit : on prend un appareil à déplacement (*fig. 12*); à la partie inférieure de cet appareil se trouve en *a* un tampon de ouate; au-dessus de la ouate on met de la noix de galle pulvérisée jusqu'en *b*, puis on verse sur cette noix de galle de l'éther aqueux tant qu'il s'écoule deux liquides différents du bec de l'entonnoir; au bout de vingt-quatre heures, on trouve dans la carafe *A* deux couches liquides : l'une, inférieure, est une solution très concentrée d'acide tannique dans l'eau; l'autre, supérieure, est une solution éthérée d'acide gallique et d'autres matières. On obtient l'éther aqueux dont on fait usage dans ce procédé, en agitant l'éther ordinaire avec de l'eau. Si l'on humecte la noix de galle avec de l'eau avant de verser l'éther, on obtient une dissolution de tannin très colorée,



En évaporant la solution de tannin, on obtient une masse légère, jaune, que l'on purifie en la dissolvant dans l'eau et l'évaporant dans le vide sur l'acide sulfurique. Le tannin se présente alors sous la forme d'une masse incolore ou légèrement jaunâtre, qui n'est point cristalline et qui a l'aspect de la gomme. Il ne s'altère pas à l'air humide, mais sa teinte se fonce; il se dissout en grande quantité dans l'eau et avec facilité. Sa dissolution a une saveur astringente qui n'est point amère; elle rougit les couleurs végétales et décompose les carbonates alcalins avec effervescence. L'acide tannique est soluble dans l'alcool aqueux, et très légèrement soluble dans l'éther aqueux. Sa dissolution absorbe l'oxygène de l'air particulièrement à chaud; il se dégage de l'acide carbonique, et les acides gallique et ellagique prennent naissance. Cette dissolution d'acide tannique se conserve dans des vaisseaux fermés sans éprouver de changement. Une solution aqueuse d'acide tannique modérément concentrée donne, avec les acides sulfurique, hydrochlorique, phosphorique, arsénique et borique, un précipité blanc qui représente une combinaison des deux acides, et qui est très soluble dans l'eau pure et l'alcool. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique chaud à la dissolution d'acide tannique, il se forme une masse résinoïde qui, dissoute dans l'acide sulfurique dilué et bouillant, donne, au bout de quelques minutes d'ébullition sans dégagement de gaz, de l'acide gallique qui cristallise par le refroidissement. L'acide tannique porté à l'ébullition avec un excès d'alcali caustique subit la même transformation.

L'acide tannique précipite la gélatine animale en totalité, en flocons épais qui adhèrent entre eux et qui forment une masse visqueuse élastique; par un excès d'acide, ce précipité se dissout dans la liqueur surnageante à l'ébullition. On le connaît sous le nom de *tanno-gélatine*; il contient à peu près la moitié de son poids de tannin. Le tannin est absorbé par les peaux d'animaux fraîches quand il est en dissolution; on dit alors qu'elles se tannent ou se convertissent en cuir

et perdent la faculté de se putréfier. L'acide tannique précipite aussi la dissolution d'amidon ou d'albumine, et il est susceptible de se combiner avec la fibrine.

*Tannates.* — Le tannate neutre de potasse ou d'ammoniaque apparaît sous la forme de précipité, quand on verse une dissolution de cet alcali ou de son carbonate dans une dissolution modérément concentrée d'acide tannique; ce précipité est soluble dans un excès d'alcali. Les tannates de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, sont à peine solubles. Les sels de protoxide de fer ne présentent aucune réaction immédiate quand on les mêle avec une dissolution d'acide tannique; mais, par l'exposition à l'air, le mélange acquiert une couleur bleue-noire foncée. Le *tannate de peroxide de fer* est un précipité noir pulvérulent,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{C}_{18}\text{H}_5\text{O}_9 + 9\text{HO}$  (Pelouze). On l'obtient en ajoutant à du persulfate de fer une dissolution d'acide tannique; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'encre noire. On prépare une bonne encre noire avec 6 onces de noix d'Alep pulvérisée, 4 onces de couperose verte (sulfate de protoxide de fer), 4 onces de gomme arabique et 6 pintes d'eau. On commence par faire bouillir les noix pulvérisées avec de l'eau, puis on ajoute les autres matières, et l'on abandonne la liqueur à elle-même, au contact de l'air, en agitant de temps en temps. Au bout de deux mois d'exposition l'encre est formée; on l'enferme dans des bouteilles bien bouchées, et afin qu'elle ne se recouvre point de moisissures, on ajoute un grain de sublimé corrosif ou 3 gouttes de créosote à chaque pinte d'encre (1). Le tartre émétique donne, avec l'acide tannique, un précipité blanc de tannate d'antimoine,  $\text{HO}_3 + 3\text{C}_{18}\text{H}_5\text{O}_9$ . L'acide tannique forme des précipités à peine solubles avec la plupart des bases organiques.

#### Acide gallique.

Formule de l'acide cristallisé,  $2\text{HO}, \text{C}_7\text{HO}_3 + \text{HO}$ ; de

(1) *Brandt's manual*, p. 1105.

l'acide desséché à  $100^{\circ}$ ,  $2\text{HO}, \text{C}_7\text{HO}_3$ ; d'un gallate de plomb desséché à  $100^{\circ}$ ,  $\text{HO}, \text{PbO}, 2\text{C}_7\text{HO}_3 + \text{HO}$ ; il perd ce dernier équiv. d'eau à  $160^{\circ}$ ; d'un autre gallate de plomb,  $2\text{PbO}, \text{HO}_3$ ; du gallate acide d'ammoniaque,  $\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_7\text{HO}_3 + 2\text{HO}, \text{C}_7\text{HO}_3$ ; il ne perd rien à  $100^{\circ}$ . Ces sels sont les seuls dont la composition soit bien connue, et ils ne sont pas en nombre suffisant pour déterminer si l'acide gallique est ou n'est pas un acide bibasique.

La métamorphose de l'acide tannique en acide gallique sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, bouillant, a déjà été signalée. Le même changement s'opère dans l'extrait aqueux de noix de galle exposé à l'air pendant plusieurs mois. En absorbant 8 équiv. d'oxygène, 1 équiv. d'acide tannique hydraté peut être converti en 2 équiv. d'acide gallique hydraté, en 4 équiv. d'acide carbonique et en 2 équiv. d'eau :  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{12}$  et  $\text{O}_8 = 2\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5$  et  $4\text{CO}_2$  et  $2\text{HO}$ . Il se forme aussi beaucoup d'acide ellagique dans la transformation du tannin de noix de galle à l'air. Pour préparer l'acide gallique, on peut précipiter un fort extrait de noix de galle à froid par de l'acide sulfurique; puis mêler la masse pâteuse avec l'acide sulfurique dilué, l'exprimer pendant qu'elle est encore humide, et l'introduire en cet état dans un mélange d'acide sulfurique et 2 parties d'eau, puis faire bouillir pendant quelques minutes. Par le refroidissement du liquide, l'acide gallique se dépose en cristaux; on peut le purifier par une seconde cristallisation, et en le convertissant en gallate de plomb insoluble qu'on lave et qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb qui se forme entraîne la matière colorante.

L'acide gallique cristallise en aiguilles soyeuses. Il lui faut 100 parties d'eau froide pour se dissoudre; il est soluble dans 3 parties d'eau bouillante. Il est aussi très soluble dans l'alcool et moins dans l'éther. Lorsqu'il est pur, il ne précipite point une dissolution de gélatine. La solution aqueuse de cet acide se conserve en l'absence de l'air; mais

lorsqu'il celui-ci a accès, elle subit une décomposition; il se dépose une matière brune, tandis que l'acide carbonique se dégage et que la surface du liquide se recouvre de moisissures. Cette décomposition est singulièrement hâtée par la présence d'un acide minéral ou d'une solution alcaline. Avec les sels de peroxide de fer, l'acide gallique prend une belle teinte bleue foncée; le précipité noir qui tombe se réduit, au contact de l'acide gallique, et passe à l'état de sel de protoxide; cette réduction n'a pas lieu quand le sulfate ferroso-ferrique a été employé à la formation du précipité. Lorsqu'on dissout l'acide gallique cristallisé dans l'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe au-dessus de  $140^{\circ}$ , la dissolution prend une belle teinte cramoisie; si on la fait refroidir alors et qu'on ajoute ensuite de l'eau froide, il se forme un précipité abondant d'un aspect cristallin et d'une couleur rouge-brun qui semble être de l'acide gallique qui a perdu 1 équivalent d'eau; la formule de ce précipité est  $C_7H_2O_4$  (Robiquet). Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans les alcalis, et présente quelque analogie, suivant Robiquet, avec la matière colorante de la garance. Il est décomposé par la distillation sèche en donnant de petits cristaux rouge-cinabre.

Tous les *gallates* sont remarquables par la facilité avec laquelle ils absorbent l'oxygène quand ils renferment un excès d'alcali; il se forme de l'acide carbonique et une matière brune insoluble dans l'eau. Une eau minérale, que la présence de la chaux ou de la magnésie rend alcaline, se trouble par l'addition de l'acide gallique; il se forme un précipité noir, quoiqu'il n'y ait point de fer; ce précipité noir provient de la décomposition de l'acide gallique lui-même.

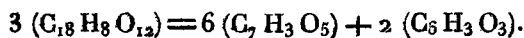
*Acide pyrogallique*,  $C_5H_3O_3$ , ou  $C_8H_4O_4$  (l'équivalent étant douteux). — On le prépare en chauffant l'acide tanique ou l'acide gallique préalablement desséché dans une

cornue au moyen d'une lampe à esprit de vin, jusqu'à ce que des produits empyreumatiques commencent à distiller. On obtient l'acide pyrogallique sous la forme d'un sublimé cristallin que l'on peut purifier par une seconde sublimation à une douce chaleur. Il forme des lames blanches ou des aiguilles, fond à 115° cent., bout à 210° et se sublime sans altération; il ne rougit point le papier de tournesol; sa saveur est amère et légèrement astringente. Il se dissout dans 2 d'eau à 13° cent. Sa solution absorbe l'oxygène et dépose une poudre brune; il est également soluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé à 250° cent., l'acide pyrogallique noircit et se convertit en eau et en acide métagallique.

*Pyrogallate de plomb.* — C'est un précipité blanc qui se forme en ajoutant une solution d'acide pyrogallique à de l'acétate de plomb. Sa formule est  $PbO, C_6 H_6 O_3$ , suivant Berzélius et Pelouze, et  $PbO, C_8 H_8 O_4$ , suivant la dernière analyse qu'en a faite R. C. Campell.

*Acide métagallique, acide mélangallique* (Berzélius). — La formule de l'acide anhydre est  $C_6 H_2 O_2$  (Pelouze); son poids atomique probable est  $HO, C_{12} H_3 O_3$ . Ce corps s'obtient comme résidu fixe dans la cornue lorsqu'on chauffe l'acide gallique ou tannique au bain d'huile à une température de 250° cent., jusqu'à ce que tous les produits volatils aient été dégagés. On le dissout alors dans une liqueur alcaline, et on le précipite par un acide. C'est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui forme avec les alcalis des composés solubles qui sont d'une couleur noire foncée.

Les acides tannique et gallique, quoique différents quant à la composition, donnent les mêmes produits lorsqu'on les décompose par la chaleur. Cela s'explique si l'on suppose que l'acide tannique est formé des acides gallique et pyrogallique combinés. 3 équiv. d'acide tannique contiennent les éléments de 6 équiv. d'acide gallique et 2 équiv. d'acide pyrogallique.



*Acide ellagique*, — L'acide gallique qui se forme dans une infusion de noix de galle que l'on expose à l'air est accompagné d'une poudre grise insoluble que l'on peut purifier en la faisant bouillir avec de l'eau; cette poudre n'est autre chose que l'acide ellagique. Cet acide est soluble dans les alcalis et se précipite par l'addition d'un acide. Suivant Pelouze, il possède la même composition que l'acide gallique sec,  $C_7H_3O_5$ ; entre  $100^\circ$  et  $120^\circ$  il perd 1 équiv. d'eau, et présente alors la composition  $C_7H_3O_4$ .

Le cachou, l'extrait desséché de l'*Acacia* ou *Mimosa catechu*, contient une grande quantité d'acide tannique, qui diffère très peu de l'acide tannique de la noix de galle, et qu'on peut retirer au moyen de l'eau froide.

La partie du cachou insoluble dans l'eau froide contient un principe particulier, la *catéchine*,  $C_{15}H_5O_6$  (Swanberg). Il se produit deux acides lorsque la catéchine absorbe l'oxygène de l'air au contact des alcalis ou des carbonates alcalins. Avec les alcalis on obtient un liquide noir; avec les carbonates un liquide rouge. Ce sont là les sels des deux acides qui ont été nommés: *acide japonique*,  $HO + C_{12}H_4O_4$ , et *acide rubinique*,  $HO, C_{18}H_6O_9$  (Swanberg).

#### SECTION IV.

#### **Acide citrique, et produits qui résultent de sa décomposition.**

Formule du citrate d'argent,  $3AgO + C_{12}H_5O_{11}$ , des cristaux d'acide citrique formés par le refroidissement d'une solution saturée à  $100^\circ$ ,  $3HO, C_{12}H_5O_{11} + HO$ , et que nous appellerons hydrate A; cet hydrate ne perd rien et conserve sa transparence à  $100^\circ$ . C'est le type de la plupart des citrates. Formules des cristaux formés par l'évaporation spontanée d'une solution faite à froid,  $3HO, C_{12}H_5O_{11} + 2HO$ . Ces deux derniers équivalents d'eau de cristallisation se séparent à  $100^\circ$ .

L'acide citrique a été découvert par Schéele; il existe dans des plantes très variées; mais on le prépare seulement avec les oranges, les citrons et les groseilles. Pour cela, on neutralise le jus de ces fruits par un poids connu de carbonate de chaux; on lave le citrate insoluble de chaux, et alors on ajoute une quantité d'acide sulfurique égale en poids à la quantité de carbonate de chaux employée et dilué dans 5 parties d'eau. On filtre, et par l'évaporation l'acide citrique cristallise. Le léger excès d'acide sulfurique favorise la cristallisation, tandis que le citrate de chaux l'empêche.

L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux réguliers, terminés par quatre faces; il a une saveur acide agréable, est soluble dans son propre poids d'eau en formant un sirop épais. Une solution diluée d'acide citrique dans l'eau se couvre de moisissures quand on l'abandonne à elle-même. L'acide citrique pur se dissout complètement dans l'alcool, sans laisser de résidu, et il ne donne point de précipité par l'eau de chaux; mais celle-ci étant en excès, si l'on y ajoute quelques gouttes d'acide, le liquide se trouble par l'application de la chaleur, et il se dépose un citrate basique de chaux blanc,  $3\text{CaO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{CaO}, \text{HO}$ , qui se dissout dans les acides sans faire effervescence. L'acide citrique se reconnaît en général par cette propriété. L'hydrate A d'acide citrique, qui contient 4 atomes d'eau, fond à  $130^\circ$  et ne perd rien. L'hydrate B, qui contient 5HO, perd  $2\text{HO}$  à  $100^\circ$ . Quand on élève la température au-dessus de  $150^\circ$ , ces deux hydrates subissent une décomposition. Lorsqu'on chauffe à une douce température une partie d'acide citrique cristallisé avec 4 parties d'huile de vitriol, il se dégage une quantité considérable d'oxide de carbone et il se forme de l'acide acétique. Fondu avec un excès d'hydrate de potasse, l'acide citrique est décomposé en acide oxalique et en acide acétique; 1 équiv. d'acide citrique contenant les éléments de 2 équiv. d'acide acétique, 2 équiv. d'acide oxalique et 2 équiv. d'eau.



*Citrates.* — Les sels neutres d'acide citrique, outre 3 équiv. de base fixe, contiennent 1 équiv. d'eau de l'acide hydraté A; ils abandonnent cet équiv. toutefois à la température ordinaire, comme le citrate d'argent, ou à une température plus élevée. Dans certains sous-citrates, cet équiv. d'eau est remplacé par un équiv. d'oxide métallique, tel que la chaux ou l'oxide de plomb. Les formules suivantes sont celles des citrates les plus remarquables.

*Citrates de potasse.* Il y en a trois, qui contiennent, le premier  $3\text{KO}$ , le second  $2\text{KO} + \text{HO}$ , le troisième  $\text{KO} + 2\text{HO}$ . *Citrates de soude.* Sel A,  $3\text{NaO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 11\text{HO}$  (Berzélius); perd  $7\text{HO}$  à  $100^\circ$ , et les 4 derniers équiv. d'eau entre  $190$  à  $200^\circ$  cent. Sel B,  $2\text{NaO}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$ . Sel C,  $\text{NaO}$ ,  $2\text{HO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$ . Citrate de *baryte*,  $3\text{BaO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 7\text{HO}$  (Berzélius); perd  $6\text{HO}$  à  $105^\circ$  et devient anhydre à  $190^\circ$ . Il existe un autre citrate de baryte qui semble être un composé du sel précédent, avec  $2\text{BaO}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$ , sa formule empirique étant  $2\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 5\text{BaO} + 8\text{HO}$ . Citrate de *chaux*,  $3\text{CaO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 4\text{HO}$  (Berzélius); il perd  $3\text{HO}$  à  $100^\circ$  et le dernier équiv. d'eau à une plus haute température. Le sous-citrate de chaux, que l'on obtient en chauffant l'acide citrique avec un excès de chaux, et dont nous avons donné plus haut la composition, perd  $\text{HO}$  à  $100^\circ$ . *Citrates de plomb:* Sel A,  $3\text{PbO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{HO}$ . Sel B,  $2\text{PbO}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 2\text{HO}$ . Sel C,  $3\text{PbO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 3\text{PbO}$ . Sel D,  $3\text{PbO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{PbO}$ ,  $\text{HO}$ . Citrate de *cuiivre*,  $3\text{CaO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{CuO}$ . Citrate d'*argent*,  $3\text{AgO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + \text{HO}$ ; perd  $\text{HO}$  entre  $20$  et  $25^\circ$  cent. Citrate d'*antimoine* et de *potasse*,  $\text{SbO}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 3\text{KO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 5\text{HO}$  (Thaulow); il cristallise en prismes d'un blanc éclatant qui perdent leur eau de cristallisation à  $100^\circ$ . Citrate d'*éthyle*,  $3\text{EO}$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_{11}$  (*Traité de Liébig*, II, 45).

*Acide acónitique*,  $\text{HO} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ . — Lorsqu'on chauffe l'acide citrique cristallisé, il fond, donne de l'eau, et ne subit aucun changement essentiel tant qu'il ne se dégage pas de

gaz inflammables. Lorsque le dégagement de ces gaz a cessé, il se forme de l'acide carbonique, et des stries huileuses se condensent dans le récipient. Si l'on interrompt alors l'opération, on voit que le résidu dans la cornue ne contient point d'acide citrique, mais un nouvel acide qui semble être le même que celui de l'*Aconitum napellus* et de l'*Equisetum fluviatile*, qui était déjà connu sous les noms d'acide aconitique et équisétique. Cet acide est soluble dans l'éther, tandis que l'acide citrique y est insoluble. Il est converti en éther aconitique par l'action du gaz hydrochlorique sur sa solution alcoolique, tandis que l'acide citrique, dans les mêmes circonstances, n'est point éthérifié et reste dans la liqueur. L'éther aconitique se décompose facilement par la potasse caustique, et l'on peut ensuite extraire l'acide du sel de potasse qui se forme. L'acide aconitique ne cristallise que confusément; lorsqu'on le chauffe fortement, il donne les deux acides isomériques suivants qui se subliment.

*Acide itaconique*,  $\text{HO} + \text{C}_5 \text{H}_2 \text{O}_3$ . — Connue aussi sous les noms d'acide pyrocitrique et d'acide citricique. Il cristallise en tables rhomboïdales; il est soluble dans 17 parties d'eau à  $10^\circ$ , dans 10 parties à  $20^\circ$ , et aussi dans l'alcool et l'éther.

L'*Acide citraconique* (hydraté),  $\text{HO} + \text{C}_5 \text{H}_2 \text{O}_3$ , que M. Baup désigne sous le nom d'acide citribique, s'obtient anhydre par la distillation sous forme d'un liquide oléagineux limpide,  $\text{C}_5 \text{H}_2 \text{O}_3$  qui distille à  $200^\circ$  sans se décomposer.

## SECTION V.

### Acides tartrique et paratartrique, et produits de leur décomposition.

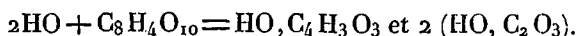
#### Acide tartrique.

Formule de l'acide cristallisé,  $2\text{HO} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ : c'est un acide bibasique.

Cet acide, qui a été étudié pour la première fois par Schéele, existe dans beaucoup de fruits, et aussi à l'état de tartrate de chaux dans plusieurs racines; mais on le prépare seulement avec le suc de raisin, qui le renferme à l'état de tartre ou bitartrate de potasse. Ce dernier sel se précipite pendant la fermentation du vin à cause de son insolubilité dans l'alcool. A l'état brut, on le connaît sous le nom de tartre cru, il est alors très coloré; lorsqu'il est purifié, il porte le nom de crème de tartre.

Pour se procurer l'acide tartrique, on fait dissoudre la crème de tartre dans l'eau bouillante, et on la neutralise avec du carbonate de chaux qui précipite la moitié de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux insoluble; l'autre moitié d'acide tartrique contenu dans le tartrate neutre de potasse est précipitée par du chlorure de calcium. On décompose ensuite le tartrate de chaux par l'acide sulfurique; on filtre et l'on fait cristalliser l'acide tartrique. On emploie ordinairement 3 parties d'huile de vitriol pour 5 parties de crème de tartre. Les cristaux d'acide tartrique sont des prismes obliques à base rhombe, terminés par des sommets dièdres et tronqués sur les arêtes longitudinales; ou bien, ce sont des prismes hexagones terminés par 3 faces de troncature; mais les deux faces parallèles sont en général plus développées que les autres, de manière à donner à ces cristaux l'apparence de tables. Les cristaux sont inaltérables au contact de l'air; ils ont une saveur fortement acide et agréable; ils sont solubles dans  $1\frac{1}{2}$  d'eau froide et moins dans l'eau chaude; ils sont également solubles dans l'alcool. La solution aqueuse d'acide tartrique et de ses sels se couvre de moisissures au contact de l'air. Quand on chauffe l'acide tartrique cristallisé, il perd de l'eau et donne de nouveaux composés. Lorsqu'on le traite à une température élevée par un excès d'hydrate de potasse en solution dans l'eau, il se convertit entièrement en acétate et en oxalate de potasse, un équivalent d'acide

tartrique cristallisé contenant les éléments d'un équivalent d'acide acétique hydraté et de 2 équiv. d'acide oxalique hydraté.



La solution aqueuse d'acide tartrique ne se trouble point par le chlorure de baryum et le chlorure de calcium ; mais elle produit un précipité blanc dans l'eau de chaux, dans l'eau de baryte et l'acétate de plomb. L'acide tartrique peut servir à reconnaître la potasse. Il précipite cette base à l'état de bitartrate de potasse qui est à peine soluble dans l'eau, et qui se dissout instantanément dans l'acide hydrochlorique. L'addition de l'acide tartrique à certains sels métalliques empêche que ces sels soient précipités par les alcalis.

*Tartrates.*—Suivant que dans l'acide tartrique un ou deux équivalents d'eau se trouvent remplacés par un oxide métallique, il se forme un tartrate acide ou un tartrate neutre ; lorsque les 2 équiv. d'oxide métallique sont différents, le tartrate est dit double.

Tartrate neutre de *potasse*,  $2\text{KO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , soluble dans son propre volume d'eau froide. Tartrate acide de *potasse* (bitartrate),  $\text{HO}, \text{KO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ . Il est anhydre, soluble dans 18 parties d'eau bouillante et dans 180 parties d'eau à  $20^\circ$  ; il est insoluble dans l'alcool. Le tartre purifié, quand on le chauffe seul, donne un mélange charbonneux (*flux noir*), et quand on le chauffe avec 2 parties de nitre, il se transforme en carbonate de potasse (*flux blanc*).

Tartrate de *potasse* et de *soude* ou sel de Seignette,  $\text{KO}, \text{NaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 10\text{HO}$  (Schulze). On le forme en neutralisant le tartrate acide de potasse avec du carbonate de soude ; il est soluble dans la moitié de son poids d'eau froide et stable au contact de l'air. Il cristallise avec 2 équivalents de carbonate de potasse ; il est susceptible de se combiner avec le tartrate de potasse et l'acide borique ; cette combinaison

cristallise anhydre. Tartrate neutre d'*ammoniaque*,  $2\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{HO}$  (Dulk). Le tartrate acide d'*ammoniaque* ressemble au tartrate acide de potasse. Une dissolution chaude de ce sel se dissout en grande quantité dans l'*acide arsénieux*, et cède, par l'évaporation, de larges cristaux transparents d'un sel contenant deux bases, et analogue, quant à sa composition, au tartrate de potasse et d'*antimoine*. Tartrate de *potasse* et d'*acide borique*,  $\text{KO}$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  (Duflos). C'est une masse blanche, non cristalline, très soluble dans l'eau, que l'on obtient en dissolvant un mélange de  $47 \frac{1}{2}$  parties de crème de tartre (1 équiv.), et  $15 \frac{1}{2}$  parties d'*acide borique* incristallisé (1 équiv.) dans l'eau chaude. Ce sel, chauffé à  $250^\circ$  cent., perd  $2\text{HO}$  comme le tartrate de potasse et d'*antimoine* aux dépens des éléments de l'*acide*; la formulé empirique de ce sel devient alors  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KO}$ ,  $\text{BO}_3$  (Soubeiran et Capitaine). Lorsqu'on sature le bitartrate de potasse de protoxide de manganèse, il se forme un sel double très soluble, le *tartrate de potasse et de manganèse*; qu'on peut obtenir en cristaux réguliers quoique avec difficulté.

On prépare le *tartrate de potasse et de fer* en faisant bouillir une solution concentrée de bitartrate de potasse avec la moitié de son poids de tournure de fer. Il se dégage de l'hydrogène, et le sel double se dépose sous forme d'une poudre blanche, qui noircit à l'air par absorption d'oxygène. On l'emploie en médecine. Le fer de ce sel n'est point précipité par la potasse ou son carbonate.

Tartrate de *potasse* et de *peroxide de fer*. C'est un produit dont on se sert en pharmacie; sa composition, lorsqu'il est desséché à  $100^\circ$ , est  $\text{KO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  (S. et C.).

*Tartrate de potasse et d'étain*,  $\text{Ko}$ ,  $\text{Sn O} + (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10})$ . — Lorsqu'on dissout du protoxide d'étain dans le bitartrate de potasse, il se forme un sel double de potasse et d'étain très soluble dans l'eau. Ce sel, comme la plupart des tartrates doubles, n'est point précipité par les alcalis ou les

carbonates alcalins. On ajoute quelquefois du bitartrate de potasse à la solution d'étain employée en teinture.

Tartrate d'*antimoine*. C'est un sel qui cristallise avec difficulté et dont la composition est inconnue. On connaît 3 tartrates doubles d'antimoine et de potasse : 1° l'émétique. Lorsqu'on fait bouillir un mélange de crème de tartre et d'émétique, ces deux sels se combinent et forment : 2° un sel double cristallisable dans lequel il entre 1 équiv. d'émétique pour 3 équiv. de crème de tartre (Knapp); 3° un sel qui a pour formule  $KO, SbO_3 \cdot 2C_8 H_4 O_{10} + 7HO$  (Knapp) et que l'on forme en dissolvant ensemble 9 parties de tartre émétique et 4 parties d'acide tartrique cristallisé.

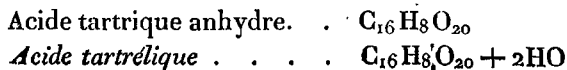
*Émétique. Tartrate de potasse et d'antimoine*,  $Ko, Sb O_3 + (C_8 H_4 O_{10}) + 2 HO$ ; desséché à  $100^\circ$ ,  $Ko, Sb O_3 + (C_8 H_4 O_{10})$ ; desséché à  $200^\circ$ ,  $Ko, Sb O_3 (C_8 H_2 O_8)$ . — On prépare ce sel en neutralisant le bitartrate de potasse avec l'oxide d'antimoine que l'on obtient par l'action de l'eau sur le chlorure ou le sulfate d'antimoine. On fait bouillir de l'oxide d'antimoine avec trois ou quatre parties d'eau, et l'on ajoute peu à peu du bitartrate de potasse, jusqu'à ce que tout l'oxide soit dissous. On filtre, et il se forme par le refroidissement des cristaux transparents, dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhombe. A l'air, ces cristaux deviennent opaques et perdent leur eau de cristallisation. Ils sont solubles dans quatorze fois leur poids d'eau froide et dans 1,88 partie d'eau bouillante. Lorsqu'on dissout l'oxide d'antimoine en excès, l'eau-mère des cristaux devient sirupeuse par l'évaporation, et donne une masse gommeuse incristallisable. Les alcalis précipitent une solution concentrée d'émétique. Les sels des terres ou des oxides métalliques précipitent de la solution d'émétique des composés de tartrate d'antimoine et de tartrates terreux ou métalliques. (Wallquist). Les acides forts décomposent l'émétique; ils produisent dans la solution de ce sel un précipité qui est un mélange de bitartrate de potasse et d'un sous-sel d'oxide

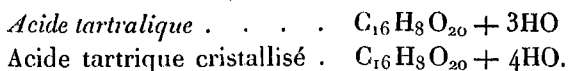
d'antimoine. L'hydrogène sulfuré gazeux produit un précipité brun-rouge dans la solution d'émétique.

L'émétique a été décrit d'abord comme un tartrate double de potasse et d'antimoine,  $K_2O, (C_4H_2O_5) + Sb_2O_3 (C_4H_2O_5)$ . Lorsqu'on double ce poids atomique de l'acide tartrique et qu'on le représente comme un acide bibasique, la formule de l'émétique devient  $K_2O, Sb_2O_3 (C_8H_4O_{10})$ , et si l'on compare cette formule avec celle du bitartrate de potasse, représenté aussi comme un sel bibasique,  $K_2O, HO (C_8H_4O_{10})$ , on observe qu'un équivalent d'oxide d'antimoine qui contient 3 équiv. d'oxygène remplace 1 équiv. d'eau basique qui n'en contient qu'un. L'émétique en cela est un sel anomal. M. Dumas a observé ce fait remarquable, que l'émétique anhydre perd 2 équiv. à  $200^\circ$  et présente alors la composition suivante :  $C_8H_2O_{12} Sb K$ . M. Dumas envisage la première partie de cette formule,  $C_8H_2O_{12}$ , comme un radical particulier qui existerait dans les tartrates, qui serait uni à 4 H dans l'acide tartrique hydraté; à 3 H + K dans la crème de tartre; à Sb + K dans l'émétique; on trouve alors que Sb est équivalent à 3 H. L'émétique serait représenté par la formule :  $K Sb (C_8H_2O_{12}) + 2 HO +$  de l'eau de cristallisation.

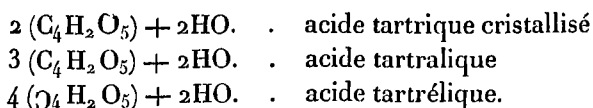
Ce sel est très soluble et cristallisable. Le tartrate d'antimoine et de plomb,  $PbO, Sb_2O_3, C_8H_4O_{10}$  (Dumas) est ce précipité blanc que l'on obtient lorsqu'on ajoute un sel de plomb à une solution de tartre émétique; à  $200^\circ$  ce sel perd  $2HO$ , comme le tartre émétique.

*Action de la chaleur sur l'acide tartrique.* — L'acide tartrique fond entre  $130$  et  $140^\circ$  cent., et brunit à  $160^\circ$ ; il perd d'abord le quart, puis la moitié, et enfin la totalité de son eau de cristallisation (Frémy), et donne 2 nouveaux acides dont les formules avec celle de l'acide tartrique doublée, sont :





Quand on fait bouillir les solutions de ces acides modifiés, ils se convertissent rapidement en acide tartrique ordinaire (1). Si nous représentons l'acide tartrique anhydre par  $C_4H_2O_5$ , nous avons pour les acides modifiés les formules suivantes (Liébig) :



Les sels des acides tartrélique et tartraliqne à bases alcalines ne sont point cristallisables. L'acide tartrique anhydre s'obtient en maintenant l'acide tartrique cristallisé quelque temps dans un bain d'huile à 150° cent.; il est insoluble dans l'eau froide.

Lorsqu'on détruit l'acide tartrique par la chaleur, il cède les deux acides suivants :

*Acide pyrotartrique liquide*,  $HO, C_6H_3O_5$ , il forme un éther monobasique et d'autres sels;

*Acide pyrotartrique solide*,  $HO, C_5H_3O_3$  (Pelouze), il ne se produit qu'en petite quantité dans la distillation de l'acide tartrique; mais la distillation du tartrate acide de potasse en donne beaucoup plus (Weniseslos).

#### Acide paratartrique (racémique).

Liébig assigne à cet acide desséché à 100° la formule  $HO + C_4H_2O_5$ . C'est la formule de l'acide tartrique divisé par 2. Liébig considère cet acide comme monobasique, et l'acide tartrique comme bibasique. Alors, par cette différence, l'isomérisme de ces deux acides s'explique. L'acide paratartrique contient un équivalent d'eau additionnel, et est représenté par la formule  $HO, C_4H_2O_5 + HO$ .

(1) Frémy, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 353.



L'acide paratartrique a été découvert par M. Kestner de Thann ; il a été plus particulièrement étudié ensuite par John, par Gay-Lussac et Berzélius. Il ne forme pas de sel double de potasse et de soude analogue au sel de Seignette, et ce caractère tend à le faire considérer comme monobasique. L'acide paratartrique est contenu dans la crème de tartre des vins des Vosges, et peut-être dans celle des vins d'autres localités. On l'obtient en neutralisant ce sel avec du carbonate de soude, et faisant cristalliser le tartrate de potasse et de soude. On précipite l'eau-mère par du chlorure de calcium, et l'on décompose le mélange de tartrate et de paratartrate de chaux par de l'acide sulfurique. Lorsqu'on concentre la liqueur, l'acide paratartrique, étant beaucoup moins soluble que l'acide tartrique, cristallise le premier.

L'acide paratartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, efflorescents à l'air. C'est un acide plus puissant que l'acide tartrique, car il décompose le nitrate, le sulfate de chaux et le chlorure de calcium en s'appropriant la chaux. Le paratartrate de chaux ainsi formé se dissout dans l'acide hydrochlorique et est précipité par l'ammoniaque.

*Paratartrates.* — Ces sels sont identiques quant à la composition avec les tartrates ; on n'en a du reste examiné qu'un très petit nombre. Le paratartrate de *plomb* est une poudre blanche insoluble. Le paratartrate d'*antimoine* et de *potasse* se prépare comme le tartre émétique ; il possède la même composition que ce sel, et n'en diffère que par la forme cristalline. L'acide paratartrique a peu de tendance à former des sels doubles.

Suivant les observations de Frémy, l'acide paratartrique cristallisé perd de l'eau quand on le chauffe, et donne naissance à deux nouveaux acides particuliers dont la composition correspond à celle des acides tartralique et tartrélique. A une température un peu plus élevée, il donne un corps qui jouit des mêmes propriétés que l'acide tartrique

anhydre. Il donne les deux acides pyrogénés de l'acide tartrique par la distillation sèche.

## SECTION VI.

### Acide malique.

Formule de l'acide hydraté :  $2\text{HO} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ . L'acide malique et bibasique (Hagen). C'est l'acide des pommes et de beaucoup d'autres fruits acides ; on le rencontre aussi dans des suc végétaux, où il est accompagné par les acides citrique et tartrique. On le prépare en général avec les baies du sorbier (*Sorbus occuparia*). On cueille ce fruit en août, avant qu'il soit mûr. On le triture dans un mortier de fer, on exprime le suc, on le filtre à travers un linge, et on le traite dans une bassine de cuivre par un lait de chaux clair jusqu'à ce que le mélange commence à changer de couleur. Un excès de chaux donne une coloration vert foncé, et le liquide doit avoir une légère réaction acide pour conserver sa couleur brune. Quand on fait bouillir, il se précipite une grande quantité de malate de chaux neutre que l'on peut recueillir sur un filtre. Lorsque ce dépôt s'est fait, on ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux avec la même précaution, et l'on obtient une nouvelle quantité de malate de chaux. On lave ce sel à froid et on l'introduit encore humide dans un mélange bouillant d'une partie d'acide nitrique et de 10 parties d'eau, afin de le dissoudre. La solution concentrée dépose, par le refroidissement, une croûte de cristaux ganuleux de malate acide de chaux. Lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb à l'acétate d'acide de chaux purifié, il se forme un précipité blanc caillebotté qui contient de la chaux, mais qui, mis en macération à une douce chaleur avec un excès d'acétate de plomb, abandonne cette chaux et donne des aiguilles prismatiques partant d'un centre commun et qui possèdent un éclat

soyeux : c'est du malate de plomb contenant 6 atomes d'eau de cristallisation. On obtient l'acide libre en décomposant ce malate par l'acide sulfurique ou par un courant d'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de plomb par la filtration, on évapore le liquide à feu nu et ensuite au bain-marie, jusqu'à ce qu'il prenne la consistance d'un sirop (Liébig).

L'acide hydraté se dépose de cette dissolution sirupeuse sous forme d'une croûte grenue, cristallisée confusément, et qui est déliquescence; sa dissolution est très acide, elle réduit les sels d'or. L'acide desséché se dissout entièrement dans l'alcool; l'acide cristallisé fond à 130 ou 140° cent.; mais, quand on le maintient quelque temps à cette température, il s'y forme quelques lames cristallines dont la quantité augmente peu à peu; ces cristaux sont de l'acide fumarique, qui est à peine soluble dans l'eau froide. Par la distillation sèche, l'acide malique donne de l'eau et ensuite un acide volatil cristallisable que Pelouze a nommé acide maléique.

*Malates.* — L'acide malique forme à la fois des sels neutres et des sels acides avec la magnésie. L'eau constitue le second équivalent de base dans les sels acides. Le malate de peroxide de fer est le seul sel de cette série qui se dissolvait dans l'alcool (1).

*Acide maléique* (hydraté),  $2\text{HO} + \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_3$ . — Cet acide se forme par la distillation de l'acide malique. Il cristallise en lames ou prismes à base de rhombe. Il est très soluble dans l'éther et a une saveur acide agréable. Lorsqu'on le chauffe fortement, il se décompose en eau et en une matière blanche volatile : c'est l'acide maléique anhydre, fusible à 57° cent. et bouillant à 176° cent. Il existe deux maléates d'argent, l'un neutre et l'autre acide; le premier contient 2 équiv. d'oxide d'argent, le dernier 1 équiv. d'eau et 1 équiv. d'oxide d'argent : l'acide maléique est donc certainement bibasique.

(1) Dr. Hagen, sur l'Acide malique; *Mémoire de la Société chimique de Londres*, vol. I, p. 28.

*Acide fumarique*,  $\text{HO} + \text{C}_4 \text{HO}_3$ . — C'est un acide monobasique qui se produit lorsqu'on chauffe l'acide malique. On le trouve dans la fumeterre (*Fumaria officinalis*), et dans le lichen d'Islande. Cet acide se forme aussi quand on expose les malates des bases alcalines à l'action d'une température élevée. Il semble donc exister entre l'acide fumarique et l'acide malique le même rapport qu'entre l'acide pyrophosphorique et l'acide phosphorique; toutefois, le docteur Hagen n'a point réussi, en faisant bouillir une solution d'acide fumarique, à transformer cet acide en acide malique. L'acide fumarique cristallise en belles lames micacées, solubles dans 200 parties d'eau froide. Sa solubilité est plus grande dans l'eau chaude et dans l'alcool; il cristallise de sa solution dans l'acide nitrique bouillant sans altération. L'acide fumarique peut être sublimé sur une spatule à l'air libre sans laisser de résidu, et il se décompose pour la plus grande partie quand on le distille dans une cornue. Hagen a obtenu un *ether fumarique volatil* qui donne avec l'ammoniaque aqueuse de la *fumaramide*,  $\text{C}_4 \text{HO}_2 + \text{NH}_2$ . Cette dernière est une poudre amorphe, d'une blancheur éclatante, presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

## SECTION VII.

**Acide quinique.**

La formule du quinate neutre d'argent est  $\text{AgO} + \text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{O}_{11}$ ; du quinate de chaux,  $\text{CaO} + \text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{O}_{11}$ ; d'où l'on infère que la formule de l'acide quinique anhydre est  $\text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{O}_{11}$ . La formule de l'acide cristallisé est  $\text{C}_7 \text{H}_6 \text{O}_6$  ou  $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}_{12} = \text{HO} + \text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{O}_{11}$ ; mais les quinates de plomb et de cuivre semblent appartenir à une autre série dont l'acide est bibasique, et l'hydrate de cet acide  $2\text{HO} + \text{C}_7 \text{H}_4 \text{O}_4$ ; la formule du quinate basique de cuivre est:  $\text{CuO}, \text{HO} + \text{C}_7 \text{H}_4 \text{O}_4$  (Woskresensky).

L'acide quinique a été découvert en 1790 par Hoffman. Il existe à l'état de quinate de chaux dans l'écorce de tous les quinquinas; et, suivant Berzélius, il se trouve avec l'acide gallique dans l'aubier de beaucoup d'arbres.

Dans la préparation de la quinine et de la cinchonine, lorsqu'on fait bouillir l'écorce de quinquina avec l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique, et qu'on précipite les deux alcalis végétaux par un excès de chaux, le quinate de chaux reste en dissolution et s'en dépose à l'état cristallin lorsqu'on évapore la solution à consistance sirupeuse.

Pour préparer l'acide quinique, on chauffe doucement, pendant quelques heures, un mélange de  $6\frac{1}{2}$  parties de quinate de chaux cristallisé, 1 partie d'acide sulfurique concentré et 10 parties d'eau. On décante ensuite le liquide qui surnage le sulfate de chaux produit dans cette opération, et on y ajoute de l'alcool, de manière à précipiter la portion de sulfate restée en dissolution. Enfin on évapore à un feu modéré la dissolution limpide jusqu'à consistance de sirop, et on l'abandonne à elle-même. L'acide quinique cristallise alors en cristaux assez volumineux, dérivés d'un prisme à base rhombe. Ils sont incolores et transparents, ressemblent beaucoup à l'acide tartrique, et ne s'altèrent point à l'air. (*Traité de Liébig*, II, 122.)

L'acide quinique est soluble dans 2 parties d'eau bouillante; il est aussi soluble dans l'alcool. Par la distillation il cède un acide volatil cristallin qui a été peu examiné. Il semble exister une certaine relation entre les acides quinique et gallique; car l'acide gallique,  $C_7H_3O_5$ , peut être considéré comme de l'acide quinique,  $C_7H_4O_4$ , dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 équivalent d'oxygène (Liébig).

*Quinates.* — Tous les quinates sont solubles dans l'eau, à l'exception du quinate de plomb, qui contient 2 équiv. d'oxide de plomb; l'alcool les précipite de leur solution aqueuse.

Le *quinoïte* est un produit de la calcination d'un quinate à une douce température, ou bien de l'action du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sur l'acide quinique cristallisé. C'est une substance neutre remarquable, d'un jaune d'or, d'un très beau lustre, plus dense que l'eau, et qui se volatilise à 100° (Woskresensky).

## SECTION VIII.

**Acides volatils du beurre.**

*Acide butyrique*, HO, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub> $\frac{1}{2}$ O<sub>3</sub> (Chevreul). — Cet acide se présente sous la forme d'un liquide oléagineux limpide, qui a une odeur de beurre rance et une saveur mordicante et éthérée. Sa densité est 0,9765 à 25°. Il s'évapore facilement à l'air libre et bout à 100°. Par sa distillation, l'acide butyrique donne de la *butyrone*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O (Kraus). On suppose que la formule de l'acide butyrique est C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (Lœwig).

*Acide caproïque*, HO + C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> (Chevreul). — C'est un liquide oléagineux qui a une odeur de sueur et une saveur mordicante, avec un arrière-goût douceâtre de pommes. Sa densité est 0,922 à 26° cent.; il s'évapore à l'air humide, bout à 100° et se dissout dans 96 parties d'eau à 7° cent. Il est miscible avec l'alcool à l'éther et les huiles.

*Acide caprique*, HO + C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (Chevreul). — Lorsque cet acide est liquide, il ressemble beaucoup à l'acide caproïque par ses propriétés physiques. Quand on l'agite à 11,5° cent., il se prend en une masse d'aiguilles qui se liquéfie à 18° cent.

Quand on fond du beurre avec de l'eau, il se sépare : du lait de beurre, du fromage, et une huile pure vient à la surface. Cette huile est formée de margarine, d'oléine, de butyrine, de caprone et de caprine. Les trois dernières substances ne sont renfermées dans le beurre qu'en petite quan-

tité, et lui communiquent l'odeur agréable particulière qu'il possède lorsqu'il est frais. Ces substances sont des composés d'oxide (page 236), de glycéryle, avec les acides butyrique, caproïque et caprique.

L'*acide hircique* a été découvert par Chevreul dans la graisse de bouc; sa composition est inconnue.

*Acide phocénique ou delphinique*,  $\text{HO} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3$  (Chevreul). Cet acide est renfermé dans l'huile de veau marin et dans les baies de *Viburnum opulus*. L'acide phocénique est un liquide incolore qui brûle comme une huile volatile. Sa saveur est nauséabonde et éthérée; sa densité est 0,932 à 28° cent.; son point d'ébullition est au-dessus de 100°; il se dissout dans 18 parties d'eau à 30° cent.

Tous ces acides volatils s'obtiennent de la même manière: on saponifie le corps gras qui les contient par un alcali, et l'on décompose le savon par un excès d'acide tartrique dans lequel ces acides sont solubles, et se séparent ainsi des acides gras qui y sont insolubles. On précipite ensuite les acides volatils par la baryte, et l'on décompose le sel de baryte par l'un ou l'autre des acides phosphorique ou sulfurique. On rectifie ensuite l'acide mis en liberté au bain-marie, et on le dessèche sur du chlorure de calcium.

*Acide cévadique*. — Il existe dans l'huile grasse que l'on retire des graines de *Veratrum sabadilla*, en traitant celles-ci par l'éther. Cet acide donne, lorsqu'on le distille, un sublimé d'aiguilles blanches d'un éclat soyeux, fusibles à 20° (Pelletier et Caventou). On le nomme aussi *acide sabadillique*.

*Acide vératrique* (desséché à 100°). Cet acide a pour formule,  $\text{HO} + \text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_7$ ; on l'obtient en lavant à l'alcool et à l'acide sulfurique la graine de cévadille, et neutralisant l'extrait alcoolique que l'on obtient par de la chaux hydratée; la vératrine et d'autres produits se précipitent, mais l'acide vératrique reste en dissolution combiné avec la chaux; on ajoute de l'acide hydrochlorique à cette dissolu-

tion, et l'acide véralrique se précipite. L'acide véralrique cristallise en prismes quadrangulaires incolores, ayant une saveur légèrement acide. Sa solubilité dans l'eau froide est faible, mais cette solubilité est plus considérable dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans l'alcool à chaud, et cristallise par le refroidissement; il est insoluble dans l'éther. Les cristaux d'acide véralrique perdent de l'eau à 100°, et deviennent d'un blanc mat. L'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique concentré n'exercent point d'action destructive sur l'acide véralrique (Merck). Les véralriques alcalins sont cristallisables et très solubles dans l'eau et dans l'alcool; les sels de plomb et d'argent sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. *L'éther véralrique*,  $EO + C_{18}H_9O_7$  (docteur Will), se présente sous forme d'une masse cristalline très friable, de la densité de 1.14, qui fond à 42° cent. et qui se volatilise en partie.

*Acide crotonique*, qu'on nomme aussi acide iatrophique, se retire de l'huile grasse de la graine de pignon d'Inde (*Croton tiglium*), de la même manière que les acides précédents. Il est solide, très volatil et très vénéneux (Pelletier et Caventou).

## SECTION IX.

### **Acides gras du beurre de cacao, du beurre de muscade et de l'huile de palme.**

*Acide cocinique*, qu'on nomme aussi acide cocostéarique,  $HO + C_{27}H_{26}O_3$  (Bromeis). — C'est l'acide cristallisable du beurre de cacao. Ce beurre s'obtient en exprimant le fruit desséché, entre deux plaques chaudes; il est blanc et a la consistance d'une huile; il se distingue de tous les autres corps gras par sa grande solubilité dans l'alcool.

Le mode de préparation de l'acide cocinique et celui de tous les autres acides gras sont semblables. Pour préparer cet acide on fait bouillir le beurre de cacao avec une solu-



tion alcaline, afin de le saponifier; on décompose ensuite le savon par un acide minéral, et on exprime les acides gras concrets que l'on obtient entre des doubles de papiers absorbants, jusqu'à ce qu'ils ne contiennent plus de liquide; on saponifie de nouveau la matière exprimée par la soude, et l'on dissout le savon dans l'eau; on sépare celui-ci à l'aide du sel marin, et on le décompose par l'acide tartrique. Enfin, pour purifier l'acide gras que l'on obtient ainsi, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, jusqu'à ce que son point de fusion soit constant (Liébig). L'acide cocinique est inodore; il est d'un blanc éclatant, fond à 35°, et donne par le refroidissement une masse amorphe diaphane, comme la porcelaine; il est insoluble dans l'eau. Il peut être distillé sans subir de changement. Les *cocinates* des bases alcalines ont beaucoup d'analogie avec les savons des autres acides gras.

*Acide sérique* ou *myristique*,  $\text{HO} + \text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_3$  (Playfair).

Cet acide se trouve en combinaison avec la glycéryle dans la partie solide du beurre de muscade, le fruit du *Myristica moschata*. Cette partie solide se distingue des autres corps gras en ce qu'elle se dissout complètement dans 4 parties d'alcool bouillant, et donne, par le refroidissement de la liqueur, du séricate de glycéryle en lames soyeuses.

L'acide sérique a été découvert par le docteur Playfair. Cet acide cristallise en lames blanches, brillantes, d'un lustre soyeux (de là le nom d'acide sérique). Il fond entre 48 et 49° cent., et par le refroidissement se prend en une masse qui possède une structure cristalline très distincte. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Il se décompose lorsqu'on le soumet à la distillation sèche; l'acide nitrique l'attaque violemment. Les *séricates* des bases alcalines se distinguent des autres savons par la propriété qu'ils ont de cristalliser dans l'alcool. En

outre, leurs solutions ne deviennent point visqueuses par la concentration, et ne se troublent point par l'addition de beaucoup d'eau (Playfair). L'*éther séricique* est un liquide oléagineux de la densité de 0,864. La *séricine* ou le *séricate de glycéryle* contient comme base l'oxide de glycéryle moins 2 HO ou  $C_6H_5O_3$ , sa formule étant  $C_{118}H_{113}O_{15} = 4(C_{25}H_{27}O_3)$ .

*Acide palmitique*,  $HO + C_{22}O_{31}O_3$  (Frémy et Stenhouse).

Le savon d'huile de palme du commerce cède; quand on le décompose par un acide, un mélange d'acide palmitique et d'acide oléique. Ce mélange, dissous dans l'alcool bouillant, donne des cristaux d'acide palmitique par le refroidissement. Lorsqu'on le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool, l'acide palmitique donne des lames brillantes, insolubles dans l'eau, qui ressemblent à celles que fournit l'acide margarique, et dont le point de fusion est à 60°. L'acide palmitique se dissout dans les carbonates alcalins en donnant une émulsion transparente. Après avoir été chauffé à 300° cent., l'acide palmitique ne cristallise plus en lames dans l'alcool, mais en masses mamelonées qui présentent toutefois la même composition (Frémy). L'acide palmitique distille sans éprouver d'altération. Le chlore décompose cet acide à chaud; il résulte de cette décomposition plusieurs produits chlorés qui sont plus ou moins fluides, qui possèdent une réaction acide, mais qui ne se combinent point avec les bases sans abandonner leur chlore. Le palmitate de glycéryle ou *palmitine*, quand il est pur, est cristallin, d'un blanc éclatant et très soluble dans l'alcool bouillant. Il se dissout dans l'éther bouillant en toutes proportions, et se dépose par le refroidissement en cristaux extrêmement déliés. D'après l'analyse du docteur Stenhouse; la palmitine est représentée par la formule,  $C_{35}H_{33}O_4$ ; c'est l'acide palmitique anhydre,  $C_{32}H_{31}O_3$  plus  $C_3H_2O$ ; cette dernière formule exprimant la moitié d'un équivalent

d'oxidé de glycéryle anhydre,  $C_6 H_7 O_5$ , auquel on a enlevé  $3HO$  (i):

L'acide éthérique (page 240), nommé aussi *acide cétylique*, présente absolument la même composition que l'acide palmitique.

#### Acides margarique et stéarique.

*Acide margarique* ou *margarylique*,  $2HO + C_{68} H_{66} O_6 \rightleftharpoons 2HO + 2C_{34} H_{33} (+ O_3)$ ; dans la dernière formule,  $C_{34} H_{33}$  représente le radical margaryle (Liébig). Cet acide constitue la plus grande partie du stéaroptène de la graisse humaine et des huiles fixes végétales; il se forme aussi par la distillation sèche du suif de mouton ou de bœuf, et de l'acide stéarique. On l'obtient facilement à l'état de pureté en faisant bouillir quelques minutes l'acide stéarique avec son poids d'acide nitrique, de la densité de 32° Baumé. On abandonne le mélange à lui-même, et, après avoir exprimé entre deux doubles de papier le produit, qui devient concret par le refroidissement, on le fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool, jusqu'à ce que le point de fusion reste constant et à 60° cent. On peut aussi le préparer avec le margarate de plomb insoluble que l'on obtient en ajoutant de l'acétate de plomb à la dissolution de savon; d'huile d'olive ou de graisse humaine. Ce sel abandonné l'acide margarique quand on le chauffe avec un acide minéral étendu (Liébig).

L'acide margarique ressemble beaucoup à l'acide stéarique, mais il n'est pas si fusible, son point de fusion étant entre 70 et 75° cent:

*Margarates.* — Dans la formation des sels de l'acide margarique, quelquefois les 2 équiv. d'eau de cet acide sont remplacés par une autre base.

L'éther d'acide margarique contient 2 équiv. d'oxide d'éthyle (Warrentrapp). Cet éther s'obtient en saturant avec du gaz acide hydrochlorique une solution alcoolique d'acide

(i) *Phil. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, XVIII, 186.

margarique; on se débarrasse de l'excès d'acide hydrochlorique en lavant le produit avec de l'eau. Cet éther fond à 22° cent., et se décompose par les alcalis ou leurs carbonates et par la distillation. Lorsqu'on le dissout dans environ huit fois son poids d'eau chaude, un savon de soude ou de potasse qui contient de l'acide oléique et de l'acide margarique, le savon d'huile d'olive par exemple, puis qu'on étend cette dissolution de cinquante fois son volume d'eau, il se forme un précipité de margarate acide de potasse ou de soude, que l'on peut purger de la petite quantité d'oléate qu'il renferme par des cristallisations répétées dans l'alcool. Ce précipité contient un équiv. d'eau et un équiv. de potasse ou de soude comme base. Le margarate acide, ainsi que le margarate neutre de potasse, cristallisent de leur solution dans l'alcool en lames qui ont un éclat moindre que celui des stéarates correspondants. La *margarine*, ou margarate de glycéryle, n'a point été analysée à l'état de pureté. La matière solide qui se dépose dans l'huile d'olive refroidie, est, suivant Pelouze et Boudet, une combinaison de margarate et d'oléate d'oxide de glycéryle.

*Acide stéarique, acide hypomargarylique*,  $2\text{HO} + \text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{O}_5 = 2\text{HO} + 2(\text{C}_{34}\text{H}_{33}) + \text{O}_5$ . Cet acide a été découvert par Chevreul dans la graisse humaine, où il se trouve combiné avec l'oxide de glycéryle et dans la bile de beaucoup d'animaux. On peut l'obtenir pur en faisant cristalliser l'acide stéarique du commerce dans l'alcool, jusqu'à ce que son point de fusion soit entre 70 et 75°. L'acide stéarique du commerce, qui sert à la fabrication des bougies, s'obtient en saponifiant le suif avec de l'hydrate de chaux, que sépare de l'oxide de glycéryle; puis, décomposant le savon insoluble avec de l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, on sépare ensuite l'acide stéarique de l'acide oléique par la pression entre des plaques métalliques chaudes. Le tourteau que l'on obtient ainsi ne contient plus que des traces d'acide margarique et d'acide oléique. On peut séparer l'acide stéa-

rique de l'acide oléique au moyen de l'alcool bouillant, duquel l'acide stéarique se précipite par le refroidissement à l'état cristallin, tandis que l'acide oléique reste en dissolution. L'acide stéarique cristallisé par le refroidissement de sa dissolution alcoolique en aiguilles d'un blanc éclatant, douces au toucher, pulvérisables, insolubles dans l'eau. L'acide stéarique fondu se prend par le refroidissement en une masse cristalline dont la surface est rugueuse; il suffit d'ajouter une petite quantité de talc bien pulvérisé, pour rendre la surface douce et lustrée comme celle de la cire. L'acide stéarique fond à  $75^{\circ}$  et se solidifie à  $70^{\circ}$  (Chevreul); sa densité, à l'état solide, est de 1,01; à l'état liquide cette densité est de 0,854. Il est insipide et inodore; fondu par la chaleur ou dissous dans l'alcool, il rougit le papier de tournesol; il se dissout dans son propre poids d'éther, et a une densité de 0,727; lorsqu'on le chauffe, il brûle à l'air comme la cire. L'acide stéarique est décomposé par la distillation sèche, et il se résout en acide margarique et en oxide de margaryle. L'acide nitrique décompose l'acide stéarique, à l'aide de la chaleur, en acide margarique d'abord, puis en acide subérique et en acide succinique. L'acide stéarique se dissout complètement dans l'acide sulfurique à l'aide d'une douce chaleur sans coloration, et se précipite sous forme de flocons blancs lorsqu'on ajoute de l'eau. On peut ainsi le séparer du sulfate de glycéryle, et en grande partie de l'acide oléique.

*Stéarates.* — L'acide stéarique est bibasique et forme deux séries de sels dans lesquels un ou deux équiv. d'eau basique sont remplacés par un oxide métallique. A froid, l'acide stéarique ne décompose les carbonates alcalins qu'en partie, de manière à former du bistéarate et du bicarbonate; mais à l'aide de la chaleur il décompose ces carbonates complètement.

Les stéarates neutres des bases alcalines se dissolvent sans altération dans 10 à 20 parties d'eau chaude; mais l'ad-

dition d'une grande quantité d'eau amène une décomposition de ces sels, et il se précipite un stéarate acide, tandis que le liquide devient fortement alcalin. La même décomposition a lieu par le refroidissement de la dissolution chaude d'un stéarate dans une petite quantité d'eau, ce qui fait que la masse prend une consistance gélatineuse. Le stéarate acide de potasse contient,  $\text{HO} + \text{KO}$ , comme base. On l'obtient par précipitation d'un stéarate neutre en solution par 1000 parties d'eau froide; il cristallise dans l'alcool en lames blanches nacrées. L'eau bouillante décompose le stéarate acide de potasse; 1000 parties d'eau bouillante produisent, avec ce sel, un liquide visqueux trouble qui devient liquide et transparent à 75°, et qui dépose des lames nacrées de 59 à 26° cent.; 3 équiv. de sel acide se transforment en 1 équiv. de stéarate neutre de potasse (contenant 2KQ comme base), qui se dissout, et en bistéarate de potasse (contenant KQ + 3HO comme base), qui reste en suspension dans le liquide. Par le refroidissement de la dissolution du stéarate neutre de potasse, il se sépare encore une partie du stéarate acide de potasse, et la moitié de la base alcaline reste en dissolution. Le précipité est alors un mélange de bistéarate et de stéarate acide de potasse. Ce précipité, traité de nouveau par l'eau bouillante, se convertit entièrement en bistéarate. Les dissolutions des stéarates des bases alcalines sont précipitées par les sels de tous les autres oxides métalliques, et il se forme des stéarates insolubles.

*Stéarine* ou stéarate acide d'oxide de glycéryle; c'est la partie essentielle des diverses espèces de suifs; on peut l'obtenir en fondant au bain-marie le suif de mouton purifié, le dissolvant dans 8 ou 10 fois son volume d'éther, et laissant la dissolution à refroidir; celle-ci se prend en masse pâteuse, que l'on exprime et que l'on lave avec de l'éther. La stéarine forme des lames blanches, nacrées, fusibles à 60 ou 62° cent., qui donnent, par le refroidissement, une masse

solide, pulvérisable, non cristalline. Elle se dissout dans 6 ou 7 parties d'alcool bouillant. Ce stéarate, en combinaison avec l'oléate de glycéryle, constitue la partie solide du beurre de cacao. Suivant les analyses de Liébig et de Pelouze, la stéarine peut être représentée par  $C_6 H_7 O_5, HO, C_{68} H_{66} O_5 + HO$ , ou par un équiv. d'acide hypomargarylique combiné avec un équiv. d'oxide de glycéryle, et un équiv. d'eau comme base, plus un équiv. d'eau de cristallisation.

**Produits de la distillation sèche des acides margarique et stéarique.**

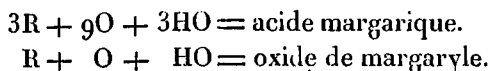
Lorsqu'on distille l'acide stéarique dans un vase rempli aux deux tiers de cet acide, il cède d'abord un produit blanc, solide, qui est fixe à 69° cent.; c'est un mélange d'acide margarique fusible à 160°, d'un corps neutre cristallin qui fond à 77°, et d'une petite quantité d'un hydrogène carboné liquide. La dernière moitié du produit de la distillation est en général plus molle et accompagnée de gaz inflammables; vers la fin de l'opération, le résidu se noircit et prend l'aspect du goudron. Quand on distille l'acide stéarique avec un quart de son poids de chaux caustique, on obtient une masse butyreuse, formée, pour la plus grande partie, d'un hydrogène carboné liquide et de margarone. Les produits de la distillation de l'acide margarique sont semblables à ceux que fournit l'acide stéarique (Redtenbacher et Warrentropp).

*Margarone*,  $C_{33} H_{33} O$ . — Cette matière a été découverte par Bussy; on l'obtient par la distillation sèche des acides margarique et stéarique, seuls ou mélangés avec de la chaux; on peut la purger de l'acide margarique qui y adhère, au moyen d'une lessive de potasse caustique qui ne la dissout point. On la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool. C'est une masse très friable, nacrée, qui devient électrique par la friction. Elle se volatilise complètement lorsqu'on la

chauffe sur une lame de platine; mais lorsqu'on la distille dans une cornue, elle laisse un résidu de charbon. Elle est soluble dans 50 parties d'alcool de la densité de 0,837, et dans les  $6 \frac{1}{2}$  parties d'alcool absolu, et cristallise par le refroidissement de ces dissolutions.

La margarone est soluble dans l'éther, l'acide acétique concentré, l'essence de térébenthine et les huiles grasses. Le point de fusion de la margarone que l'on obtient par la distillation d'un mélange d'acide stéarique et de chaux, peut monter jusqu'à 86° cent. après des cristallisations répétées dans l'alcool; il faut alors que ce soit une nouvelle substance. Les analyses de la margarone fondant à 77° cent., faites par Bussy, Redtenbacher et Warrentrapp, s'accordent à représenter la margarone comme se formant lorsque l'acide margarique perd les éléments de 1 équiv. d'acide carbonique. On obtient aussi la margarone par la distillation de l'acide stéarique. M. Liébig pense qu'il est possible que l'acide carbonique provienne de la décomposition de la margarone.

Si l'on désigne  $C_{34} H_{33}$  par R, deux équiv. d'acide stéarique hydraté  $= R_4 O_{10} + 4HO$  se décomposeraient en :



Et deux équiv. d'oxide de margaryle (composé hypothétique) contiennent les éléments d'un carbure d'hydrogène,  $C_{66} H_{66}$ ; d'un équiv. d'acide carbonique,  $CO_2$ ; et d'un équiv. de carbone C.

La matière fusible à 85,8°, que Bussy nomme *stéarone*, peut être représentée par  $2R + O$ .

**Produits acides de l'action de l'acide nitrique sur les acides margarique et stéarique.**

Quand on chauffe l'acide stéarique avec son propre vo-



lume d'acide nitrique de la densité de 1,284, il se dégage en grande abondance du deutoxide et du peroxide d'azote dès que le liquide commence à bouillir. Si l'on fait alors refroidir le mélange, l'acide stéarique se sépare sans altération apparente; mais il est en réalité converti entièrement en acide margarique, et l'acide nitrique ne contient point de matières étrangères en quantité déterminable. Par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant sur l'acide margarique, ce dernier se dissout peu à peu en totalité, et le liquide contient de l'acide subérique, de l'acide succinique et une matière oléagineuse soluble dans l'acide nitrique (Broméïs).

*Acide subérique*,  $\text{HO} + \text{C}_8 \text{H}_6 \text{O}_3$ . — Brugnatelli a d'abord obtenu cet acide en faisant réagir l'acide nitrique sur le liège. On le prépare ordinairement en évaporant la solution nitrique d'acide stéarique ou margarique à moitié; on abandonne ensuite cette solution au repos, et au bout de vingt-quatre heures elle se prend en une masse demi-solide que l'on jette sur un entonnoir et qu'on lave à l'eau froide; quand on l'exprime et qu'on la fait cristalliser plusieurs fois, on obtient l'acide subérique pur. L'acide subérique humide fond entre 50 et 54° cent.; mais, desséché à l'air ou dans le vide, il ne fond qu'entre 118 et 120° cent. : on peut le distiller sans qu'il subisse d'altération.

L'acide subérique est à peine soluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans 187 parties d'eau bouillante, et dans 0,87 parties d'alcool bouillant, et aussi dans 10 parties d'éther froid et 6 parties d'éther bouillant. Le subérate de chaux, que l'on distille avec un excès de chaux vive, donne entre autres produits un liquide incolore qui bout à 190°, et qui ne se solidifie point à — 12° cent.; sa composition est exprimée par  $\text{C}_8 \text{H}_7 \text{O}$ .

*Acide succinique*,  $\text{HO} + \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3$ ; et, quand il est sublimé,  $\text{HO} + 2(\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3)$ . — Cet acide est le produit de la distillation de l'ambre jaune, dans lequel il existe tout

formé, ainsi que dans les résines de quelques *conifères*, suivant plusieurs observateurs.

L'eau-mère qui reste après la séparation de l'acide subérique, dans la préparation de cet acide, contient de l'acide succinique souillé d'acide subérique. On évapore cette eau-mère avec l'eau de lavage de l'acide subérique jusqu'à cristallisation; on dessèche le produit et on le traite avec l'éther à froid, qui dissout facilement l'acide subérique et laisse la presque totalité de l'acide succinique, que l'on peut purifier parfaitement par sublimation.

Les cristaux d'acide succinique sont incolores, inodores, de la densité de 1,50, d'une saveur âcre; ils se subliment sans se décomposer. Cet acide peut être obtenu tout-à-fait anhydre par des distillations successives. L'acide hydraté se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 5 parties d'eau froide; il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 180 et se sublime à 180° cent., en perdant la moitié de son eau, et bout à 235° cent. Il n'est point sensiblement attaqué par le chlore ou l'acide nitrique, traité par de la potasse; en fusion, il donne de l'acide oxalique. L'acide succinique hydraté absorbe la vapeur d'acide sulfurique anhydre, et forme un composé qui, en perdant les éléments d'un équiv. d'eau, donne un nouvel acide dont le sel de plomb a pour formule  $4\text{PbO} + \text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_{10}$ .

*Succinates.* — La constitution de cette classe de sels est encore incertaine. Suivant Fehling, l'acide succinique est réellement tribasique, et aurait pour formule  $3\text{HO} + \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5$ , la formule du sel basique de plomb desséché à 220° étant  $3\text{PbO} + \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3$ . Dans le sel d'argent et les autres succinates on ne trouve que 2 équiv. d'oxide métallique. Le troisième équiv. de base est de l'eau. Le succinate d'*ammoniaque* est beaucoup employé pour séparer l'oxide de fer de l'oxide de manganèse, et de beaucoup d'autres oxides métalliques; mais il faut pour cela que les liqueurs soient parfaitement neutres, sans quoi le succinate de fer se dissout. La

formule de la *succinamide* est  $\text{NH}_2 + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$ , de la *bisuccinamide*  $\text{NH}_2 + \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4$ . Ce dernier composé, quand il est dissous dans l'eau, absorbe  $2\text{HO}$ , et donne de beaux rhomboèdres. La dissolution de ces cristaux n'a point d'action sur les sels métalliques, et par conséquent ne contient point d'acide succinique.

## SECTION X.

**Acide oléique et acides congénères.**

Cet acide a été moins bien étudié que l'acide stéarique, et probablement n'est qu'un mélange de deux principes différents. Il constitue la partie essentielle des huiles grasses qui ne sont point siccatives, telles que l'huile d'olive et l'huile d'amandes. C'est avec cette dernière qu'on le prépare le plus avantageusement. Il se trouve en moindre quantité dans les suifs, les graisses solides, la bile humaine et le vieux fromage. On mélange l'acide qu'on retire du savon de l'huile d'amandes avec son poids d'oxide de plomb pulvérisé et l'on fait digérer le mélange au bain-marie pendant quelques heures, puis on y ajoute deux fois son volume d'éther. On décompose ensuite la solution étherée par de l'acide hydrochlorique étendu qui met en liberté l'acide oléique ; ce dernier vient se rendre avec l'éther à la surface du mélange, sous forme d'une couche huileuse et limpide. On chasse l'éther par l'évaporation, et l'on saponifie l'acide oléique par un alcali ; on purifie le savon en le dissolvant dans l'eau et en le séparant au moyen du sel marin. Ces opérations doivent être répétées plusieurs fois. Lorsque ce savon est incolore, on le dissout dans l'eau et on le décompose par l'acide tartrique ; l'acide oléique, ainsi mis en liberté, est lavé ensuite à l'eau bouillante et desséché au bain-marie (Liébig). On peut préparer l'acide oléique par le même procédé en faisant usage du produit liquide que l'on obtient dans les manufactures de bougies stéariques. La

formule de l'acide oléique donnée par M. Warrentrapp est  $C_{44}H_{39}O_4$ .

L'acide oléique a l'aspect d'une huile incolore ou légèrement jaunâtre, et possède une odeur très faible et une saveur âcre; il est plus léger que l'eau, et rougit le papier de tournesol très fortement. Au point de congélation de l'eau, l'acide oléique se prend en une masse composée d'aiguilles cristallines. Il est insoluble dans l'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool de la densité de 0,822. L'acide sulfurique colore l'acide oléique. L'acide nitrique donne, avec cet acide, entre autres produits, de l'acide subérique; mais il ne se forme point d'acide oxalique. L'acide hyponitrique, ou le nitrate de sous-oxide de mercure, transforme l'acide oléique en acide élaïdique.

*Oléates.* — L'acide oléique décompose les carbonates alcalins, et forme une combinaison douce au toucher, qui a l'apparence du savon, qui se dissout mieux dans l'alcool que dans l'eau. L'oléine, l'oléate d'oxide de glycéryle, forme la plus grande partie des huiles grasses et des corps gras que l'on trouve dans la nature; elle s'y trouve mélangée avec la margarine et la stéarine; lorsqu'on soumet ces corps gras à l'action du froid, la margarine et la stéarine se précipitent; et si l'on exprime le précipité, l'oléate de glycéryle se sépare à l'état liquide, mais jamais pur. Suivant Pelouze et Boudet, il y a deux espèces d'oléine : la partie liquide des corps gras non siccatifs et rancissants diffère de la partie liquide des huiles siccatives par la solubilité, et particulièrement par la transformation en élaïdine et en acide élaïdique qu'elle subit sous l'influence de l'acide hyponitrique, tandis que dans les mêmes circonstances l'oléine des huiles siccatives n'éprouve point d'altération sensible. L'oléate neutre de potasse est déliquescant; il se dissout complètement dans 4 parties d'eau, en donnant un liquide sirupeux : il est décomposé par un grand excès d'eau, et se résout en potasse et en oléate acide de potasse. Ce dernier sel est insoluble dans l'eau, mais se dis-

sout facilement dans l'alcool chaud ou froid. L'oléate de soude se dissout dans 10 parties d'eau à 32°. L'oléate de plomb est insoluble dans l'éther.

*Acide sébacique*,  $\text{HO} + \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ . L'acide oléique que l'on retire des huiles siccatives ou non siccatives, des suifs ou de toute autre source, donne par la distillation sèche, entre autres produits, une matière qui devient concrète par le refroidissement : c'est l'acide sébacique, que l'on reconnaît facilement à sa solubilité dans l'eau et à la propriété qu'il possède de donner un précipité blanc avec les sels de plomb. Cet acide se prépare en lavant à l'eau bouillante les produits solides et liquides de la distillation de l'acide oléique ou de tout autre corps gras qui contient de l'acide oléique, tant que la solution donne des cristaux par le refroidissement. On lave ces cristaux à l'eau froide ; on les fait cristalliser à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'ils soient incolores et dépourvus d'odeur empyreumatique.

L'acide sébacique ressemble beaucoup à l'acide benzoïque quant à l'aspect, et cristallise en lames blanches fort légères d'un éclat nacré ; il rougit le tournesol, et a une saveur acide, ne perd rien à 100°, fond à 127°, et se sublime à une température plus élevée sans se décomposer. Il est à peine soluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

*Sébates*. — La solution d'acide sébacique précipite en blanc les sels de plomb et d'argent. Les sébates des bases alcalines sont très solubles. L'*éther sébacique* s'obtient à la manière ordinaire en faisant passer un courant de gaz acide hydrochlorique à travers une dissolution alcoolique d'acide sébacique.

*Acide élaïdique*  $\text{C}_{72}\text{H}_{114}\text{O}_2$ . — Quand on mêle une huile non siccative avec le nitrate de sous-oxide de mercure ou de l'acide hyponitrique, cette huile devient peu à peu solide. Ce changement est dû à la transformation de l'acide oléique de l'huile en acide élaïdique qui reste en combinai-

son avec l'oxide de glycéryle pour former l'*élaïdine* ou élaïdate de glycéryle, qui est solide et cristallin à la température ordinaire. Quand on se sert de nitrâte de mercure dans cette expérience, une portion du mercure se réduit. Pour préparer l'acide élaïdique on fait passer l'acide hyponitrique provenant de la décomposition de l'acide nitrique par l'amidon, dans de l'acide oléique contenu dans un vase entouré d'eau froide; l'acide oléique, au bout d'un certain temps, se prend en une masse composée de petites lames; on lave cette masse à l'eau bouillante, on la dissout dans son volume d'alcool et on abandonne le liquide à lui-même afin qu'il s'en dépose des cristaux. On exprime ces cristaux entre plusieurs doubles de papier buvard et on les fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool (Meyer). L'acide élaïdique donne des feuilletés d'un éclat argentin qui ressemblent beaucoup à de l'acide benzoïque. Cet acide est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther, mais très soluble dans l'alcool, particulièrement lorsque ce liquide est chaud; la dissolution alcoolique rougit fortement le papier de tournesol; l'acide élaïdique semble distiller sans subir de changement. Il décompose les carbonates alcalins et forme des sels qui se dissolvent dans 6 ou 8 parties d'eau en produisant une émulsion transparente très épaisse. Ces sels peuvent cristalliser dans l'alcool.

Lorsqu'on traite l'acide oléique par l'acide nitrique; il donne naissance à deux séries de corps acides découverts par Laurent. La plupart des résultats de Laurent ont été confirmés depuis par Brönneis. Ces acides sont, entre l'acide subérique; l'acide *azélaïque*,  $\text{HO} + \text{C}_{10} \text{H}_8 \text{O}_4$ ; acide isomérique avec l'acide subérique; l'acide *pimélique*  $\text{HO} + \text{C}_7 \text{H}_5 \text{O}_3$ , qui cristallise en grains très durs et blancs; l'acide *adipique*  $\text{HO} + \text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_3$  (Laurent) ou  $2 \text{HO} + \text{C}_{14} \text{H}_9 \text{O}_7$  (Brönneis); l'acide *lipique*; quand il est cristallisé  $\text{HO} + \text{C}_5 \text{H}_3 \text{O}_4$ , quand il est sublimé  $\text{C}_5 \text{H}_3 \text{O}_4$ ; l'acide *azoléique*  $= \text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{O}_4$ .

Lorsqu'on met de l'acide oléique ou de l'acide élaïdique dans une capsule d'argent avec trois fois son volume d'une forte solution de potasse caustique et qu'on chauffe en agitant continuellement jusqu'à ce que la masse se dessèche et que la potasse commence à fondre, il se dégage beaucoup de gaz hydrogène. La masse saline, qui est d'un jaune brun, contient un nouvel acide gras, et en outre beaucoup d'acide acétique. Cet acide, qui est le même, que l'on prend de l'acide oléique ou de l'acide élaïdique, cristallise en belles aiguilles d'un blanc éclatant, fusibles à 62° cent. Il a été étudié par M. Warrentropp, qui le représente par la formule  $\text{HO} + \text{C}_{32} \text{H}_{30} \text{O}_3$ ; cette formule ne diffère de celle des acides palmitique et éthérique qu'en ce qu'elle contient 1 équiv. d'hydrogène de moins.

#### Acides de l'huile de ricin.

L'huile de ricin diffère considérablement des autres huiles fixes; particulièrement par sa solubilité dans l'alcool. Lorsqu'on décompose un savon de cette huile par un acide minéral, on obtient un acide solide et un acide liquide oléagineux. Le premier a été nommé *acide margaritique* par Bussy et Lecanu; il fond à 130° cent. Le second est nommé *acide ricinique*. L'acide nitrique, en réagissant sur l'huile de ricin, donne un acide que M. Tilley a nommé *acide œnanthylique* à cause du rapport qui existe entre cet acide et l'acide œnanthique. La formule de l'acide œnanthylique est  $\text{HO} + \text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_3$  (Tilley); suivant Brômés, l'acide œnanthylique est identique avec l'acide azoléique de Laurent.

L'huile de ricin se solidifie par le nitrate de sous-oxide de mercure ou l'acide hyponitrique, et donne une masse jaune transparente comme la cire. Cette masse, lavée à l'eau et dissoute dans l'alcool bouillant, cède de la *palmine* en grains cristallins.

Les alcalis saponifient la palmine comme l'élaïdine en séparant la glycérine et en se combinant avec l'acide. L'a-

cide palmique, à l'état de pureté, cristallise en aiguilles soyeuses blanches, groupées autour d'un centre commun; il est fusible à 50° cent. et se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther. La palmine et l'acide palmitique se forment aussi par l'action du gaz acide sulfureux sur l'huile de ricin.

**Acides formés par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles grasses.**

Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique en petite quantité sur les huiles grasses, il se borne à en séparer la glycérine et se combine avec elle pour former l'acide sulfoglycérique. Telle est la réaction qui a lieu lorsqu'on mêle le suif ou l'axonge avec la moitié de son poids d'acide sulfurique. Mais lorsque l'acide sulfurique est en grande quantité, il se produit avec cet acide et les acides gras des composés particuliers qui se dissolvent dans l'eau. Les combinaisons qui se forment lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'huile d'olive ont été étudiées avec soin par M. Frémy (1).

L'acide oléique et l'acide sulfurique concentré se combinent directement et forment un acide double, l'*acide sulfoléique*. L'acide margarique pur se dissout dans l'acide sulfurique; mais il ne donne pas une combinaison stable, car il se sépare sans avoir éprouvé d'altération lorsqu'on ajoute de l'eau; cependant, lorsqu'on mêle l'acide margarique avec l'acide oléique, ces deux acides gras se combinent avec l'acide sulfurique et il se forme de l'*acide sulfomargarique* avec de l'acide sulfoléique. Ces deux acides doubles se forment aussi conjointement avec le sulfate de glycérine lorsqu'on ajoute peu à peu à de l'huile d'olive la moitié de son volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'éviter toute élévation de température. Si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis qu'au bout de ce temps on y ajoute deux fois son volume d'eau froide, les acides sulfoléique et sulfomargarique étant insolubles dans

(1) *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. LXV. p. 113.



l'acide sulfurique dilué, se rendent sous forme de sirop à la surface du mélange, tandis que le sulfate de glycérine reste en solution dans le liquide inférieur qui est très acide. On lave ensuite le mélange des acides sulfoléique et sulfomargarique avec une petite quantité d'eau, et on le dissout dans une grande quantité de ce liquide. La solution a une saveur acide et grasse et un arrière-goût amer; elle peut être neutralisée par un alcali sans se décomposer, et le sel qui se forme donne avec les dissolutions métalliques un précipité qui est insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on abandonne à lui-même le mélange des acides sulfoléique et sulfomargarique, il subit une décomposition; cette décomposition est instantanée par l'application de la chaleur. L'acide sulfurique se sépare alors des éléments des acides oléique et margarique, et ceux-ci se transforment eux-mêmes en de nouveaux acides. L'acide margarique donne de l'*acide métamargarique* et de l'*acide hydromargaritique*; l'acide oléique, de l'*acide métoléique* et *hydroléique*. Il existe un composé des acides hydromargaritique et métamargarique qui a les propriétés d'un acide particulier, et qui a été nommé *acide hydromargarique* par Frémy. Ces composés sont des corps gras insolubles dans l'eau; ceux que donne l'acide margarique sont solides à la température ordinaire; ceux que donne l'acide oléique sont liquides à cette même température. Ces acides ont été aussi examinés par Warrentropp et par M. Miller; mais leur composition est encore très incertaine. Lorsqu'on distille les acides métoléique et hydroléique, ils se décomposent et se transforment en deux hydrogènes carbonés du type du gaz oléfiant. Ces deux hydrogènes carbonés sont: l'*élaène*  $C_{18}H_{18}$ , une substance blanche qui bout à  $110^{\circ}$ , et l'*oléène*, un liquide incolore éthéré. L'élaène se combine avec le chlore en dégageant de l'acide hydrochlorique et donne un produit oléagineux (Frémy).

**Acroléine.**

Les huiles et les corps gras bouillent à une température élevée en donnant de l'acide carbonique, des gaz inflammables, et une substance qui possède une odeur pénétrante dont la vapeur irrite vivement les yeux; et qui a été nommée *acroléine*. Les acides gras purs ne cèdent point cette substance; les combinaisons de ces acides avec la glycérine jouissent seules de cette propriété. Il faut donc que l'acroléine résulte de la décomposition de la glycérine; c'est en effet ce qui a lieu, car, par la distillation de la glycérine pure; on obtient une grande quantité d'acroléine. La présence de l'acroléine dans les produits de la distillation des corps gras est une preuve sûre de l'existence de la glycérine dans ces corps.

On ne connaît point l'acroléine à l'état de pureté; elle absorbe rapidement l'oxygène en s'acidifiant. Sa dissolution se décompose même dans des vaisseaux clos, et cède un corps solide, blanc, inodore, insipide, dépourvu d'affinité, qu'on n'a pu dissoudre jusqu'à présent. On n'a pu faire entrer l'acroléine dans aucune combinaison de laquelle on puisse la retirer (Liébig):

**CHAPITRE XIII.****Alcalis végétaux.**

Il existe dans la série des bases organiques un certain nombre de corps qui contiennent de l'azote et qui possèdent les propriétés des oxides métalliques. Ces corps se combinent avec les acides, et forment des sels qui ressemblent parfaite-

ment aux sels métalliques. L'acide que contiennent ces sels ne cesse point d'être affecté par les réactifs ordinaires. Si c'est de l'acide sulfurique, par exemple, il est précipité par le chlorure de baryum, comme dans le sulfate de soude. Les bases organiques elles-mêmes sont déplacées par des bases plus puissantes. L'oxide d'éthyle et l'oxide de méthyle sont bien aussi des bases organiques, mais ils déguisent les propriétés des acides qu'ilsaturent, si bien que ces acides ne peuvent plus passer sur d'autres bases, telles que les oxides métalliques par double décomposition; les composés que forment les oxides de méthyle et d'éthyle diffèrent donc considérablement des sels ordinaires, par leurs propriétés chimiques. Les bases organiques de la série dont nous allons nous occuper se retirent des plantes principalement, et sont connues sous le nom d'*alcalis végétaux*. La solution aqueuse ou alcoolique de ces alcalis ramène au bleu la couleur du tournesol rougie par un acide, et jaunit le papier de curcuma. Ils possèdent donc tous les caractères des alcalis. Les bases organiques suivantes semblent se rapprocher des alcalis végétaux; ce sont : l'ammeline, la mélamine, l'aniline ou cristallin, l'urée, et certaines bases encore problématiques que Unverdorben a retirées de l'huile animale volatile (huile de Dippel), savoir : l'odorine, l'ammoline et l'animine.

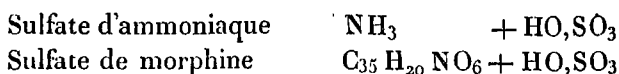
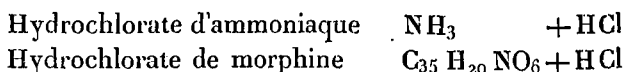
L'étude des alcalis végétaux a été commencée d'abord par Derosne; qui a signalé, en 1803, l'existence de la narcotine, et ensuite par Sertuerner, qui a reconnu, en 1817, dans la morphine une base végétale. Les chimistes qui se sont ensuite livrés plus particulièrement à cette étude sont MM. Robiquet, Pelletier et Caventou, qui ont trouvé dans l'écorce de quinquina, la noix vomique et autres matières végétales, des bases organiques dans lesquelles résident les propriétés médicales des plantes. Ces bases sont remarquables par l'analogie qu'elles présentent avec les oxides métalliques, et par l'application qu'on en fait en

médecine. Le procédé à l'aide duquel on prépare ces bases lorsqu'elles sont insolubles dans l'eau, comme la morphine, consiste en général à traiter la substance végétale par un acide étendu qui forme un sel soluble avec la base organique. On concentre la solution par l'évaporation, et on la sursature avec un alcali soluble; cet alcali sera de l'ammoniaque, de l'hydrate de chaux, de la magnésie ou du carbonate de soude. On précipite ainsi la base végétale, mais souillée de matières étrangères. Pour la débarrasser de ces matières on la fait cristalliser dans l'alcool; et dans le cas où ni la base ni son sel ne seraient guère plus solubles à chaud qu'à froid dans ce liquide, on purifie celui-ci par le charbon animal et des cristallisations répétées dans l'eau, puis on précipite enfin la base pure au moyen du carbonate de soude.

La préparation des bases qui sont solubles dans l'eau et volatiles, comme la conicine, est plus difficile. On soumet à la distillation les feuilles, les fleurs et la racine ou les graines qui renferment la base volatile, avec une faible solution alcaline. L'eau qui distille est saturée de la base organique, et contient en outre une certaine quantité d'ammoniaque par la décomposition partielle de cette base organique. On neutralise l'eau distillée par de l'acide sulfurique, on la concentre et on la mêle dans cet état avec un alcali caustique, puis on fait digérer le tout à vases clos dans l'éther. L'éther dissout la base végétale, qui est mise en liberté, et l'ammoniaque. On distille au bain-marie; l'éther et l'ammoniaque se dégagent, et la base végétale reste pure dans le fond de la cornue.

L'ammoniaque est le type des bases organiques qui contiennent en général de l'azote; la morphine, la quinine et les autres membres de cette série s'unissent directement avec l'acide hydrochlorique, ainsi que l'ammoniaque, sans qu'il se sépare de l'eau. Les oxisels que forment ces bases exigent, de même que les sels correspondants de l'ammoniaque, 1 équiv. d'eau pour se constituer. Ceci va mieux être mis

en évidence par la comparaison des formules suivantes, dans lesquelles la morphine  $C_{35}H_{20}NO_6$  semble être exactement équivalente à l'ammoniaque  $NH_3$ .



L'urée même ne forme pas d'exception à cette règle et se combine directement avec l'acide hydrochlorique. Les hydrochlorates des bases végétales sont analogues au sel ammoniac en ce sens qu'ils se combinent avec 1 équiv. de bichlorure de platine et avec 2 équiv. de chlorure de mercure; celui-ci forme des sels correspondants au sel alenbroth. Ces propriétés semblables tendent à rapprocher la constitution de ces bases de celle de l'ammoniaque; ce seraient des amides d'un radical inconnu, de même que l'ammoniaque est l'amide d'hydrogène. Toutefois les amides qui dérivent de la plupart des acides sont des substances neutres, comme par exemple l'oxamide  $NH_2 + C_2O_2$ , la succinamide  $NH_2 + C_4H_2O_2$ , la fumaride  $NH_2 + C_2HO_2$  et la benzamide  $HN_2 + C_{14}H_5O_2$ ; tandis que l'urée, qui contient, d'après Dumas, 2 équiv. d'amide,  $2NH_2 + C_2O_2$ , possède les caractères d'une base, et que la mélamine, qui peut être représentée par la formule  $Cy_3 + 3NH_2$ , comme l'acide cyanurique  $Cy_3 + O_3$ , jouit de propriétés basiques très tranchées (Liébig). Mais quoique cette constitution des alcalis végétaux ne soit pas impossible, il faut remarquer que les radicaux que l'on suppose en combinaison avec l'amide n'ont point encore passé de ce radical sur un autre et qu'ils n'ont point été isolés.

Lorsqu'on fait passer du chlore gazeux dans de l'eau qui tient en suspension une base végétale, il est absorbé rapidement, et il se forme de l'acide hydrochlorique

qui se combine avec la base de manière à donner un hydrochlorate de cette base, qui est soluble dans l'eau. En continuant à faire réagir le chlore, ce sel se décompose en changeant de teinte; le liquide passe du jaune au rouge, et il se forme un précipité; le précipité que donne les sels de strychnine contient à la fois du chlore et de l'azote. Les sels de quinine et de cinchonine se colorent en jaune, puis en rose rouge, et enfin en rouge violet par l'action du chlore, et il se précipite une matière résineuse qui brunit, se durcit à l'air et devient pulvérisable. Au reste la nature des changements que produit le chlore n'a été que peu étudiée; l'action de l'iode est plus définie. Suivant Pelletier, lorsqu'on dissout 2 parties de strychnine et une partie d'iode dans l'alcool bouillant, on obtient par la concentration et après le refroidissement du liquide un précipité cristallin qui a l'aspect de l'or mussif et semble contenir  $1 \frac{1}{2}$  équivalent d'iode. Le précipité que produit la brucine dans les mêmes circonstances est jaune; la quinine et la cinchonine donnent des lames de la couleur du safran par l'évaporation du liquide. Ces précipités restituent l'alcali végétal inaltéré lorsqu'on les traite par un acide étendu; la substance qui se précipite par l'action de l'iode sur la morphine est d'une couleur brune, et diffère des produits que donnent les alcalis végétaux précédents en ce qu'elle n'est point susceptible de régénérer la morphine. L'hydrogène de l'acide hydriodique qui se forme par l'action de l'iode sur les autres alcalis semble venir de l'eau, et dans ce dernier cas de la décomposition de la base végétale elle-même.

L'action des acides sur les bases végétales a été peu étudiée; on s'est borné à faire quelques observations sur les changements de couleur qui résultent de cette action. La brucine que l'on traite avec un léger excès d'acide nitrique devient rouge-sang, tandis que la couleur de la strychnine n'est point altérée par le même traitement. Ce caractère permet de reconnaître la présence de la brucine dans la

strychnine, L'acide nitrique et l'acide iodique colorent la morphine et ses sels en rose rouge. Les autres bases végétales, telles que l'urée, la mélamine, se décomposent par l'action des acides forts; l'urée se convertit, par l'action de l'acide sulfurique concentré, en acide carbonique et en ammoniaque, en s'emparant de 2 équiv. d'eau; la mélamine se transforme en acide cyanurique et ammoniaque en absorbant 3 équiv. d'eau. La thébaïne que l'on expose à l'action du gaz hydrochlorique sec donne du sel ammoniaque et une substance résineuse qui jouit de propriétés acides; les autres bases végétales ne subissent point de décompositions semblables quand on les expose à l'action des acides.

Il existe des relations curieuses entre les divers alcalis végétaux. Ainsi la cinchonine ne semble différer de la quinine que parce qu'elle contient 1 équiv. d'oxygène de moins que celle-ci :



Une autre base, l'*aricine*, dont la composition est moins certaine, appartient au même groupe, car sa formule est C<sub>20</sub> H<sub>12</sub> NO<sub>3</sub>; on voit qu'elle contient 1 équiv. d'oxygène de plus que la quinine (Pelletier). On trouve en général ces trois bases réunies dans les quinquinas.

Il semble qu'il existe une relation semblable entre la codéine et la morphine, que l'on trouve toutes deux dans l'opium.



La relation de la narcotine, de l'opium à la chélidonine, base que l'on trouve dans la famille des *Papaveracées*, est exprimée par les formules suivantes :

Chélidonine. . . . .	$C_{40} H_{20} N_3 O_6$ (Will).
Narcotine. . . . .	$C_{40} H_{20} NO_{12}$ (Liébig).

La chélidonine contient 2 équiv. d'azote de plus que la narcotine, et celle-ci renferme 6 équiv. d'oxygène de plus que la chélidonine; mais ces quantités d'azote et d'oxygène sont équivalentes; donc si l'on combine 2 équiv. d'ammoniaque avec la narcotine, et si l'on retranche 6 équiv. d'eau, on devra produire la chélidonine (Liébig). Les tentatives que l'on a faites jusqu'ici pour convertir l'une de ses bases en l'autre ont été infructueuses. Au reste la composition que nous avons donnée de la narcotine n'est point du tout certaine. La formule déduite par M. Regnault de l'analyse de cette base est  $C_{44} H_{23} NO_{13}$ , et celle que l'on déduit du poids atomique du sel double de platine et de narcotine est  $C_{48} H_{24} NO_{15}$  (Liébig).

Suivant la formule que M. Liébig est disposé à adopter pour ces deux bases, la strychnine et la brucine, celle-ci contiendrait 2 équiv. d'eau et 1 équiv. d'oxygène de plus que la strychnine.

Brucine. . . . .	$C_{44} H_{23} N_1 \frac{1}{2} O_5$
Strychnine. . . . .	$C_{44} H_{23} N_1 \frac{1}{2} O_8$ (Liébig).

M. Regnault assigne aux mêmes bases des formules tant soit peu différentes, mais qui sont également compatibles avec les poids atomiques déduits des composés doubles qu'elles forment avec le chlorure de platine.

Strychnine. . . . .	$C_{44} H_{23} N_2 O_4$
Brucine. . . . .	$C_{44} H_{25} N_2 O_7$ (Regnault).

Ces formules indiquent la même différence de composition entre la strychnine et la brucine que les formules précédentes. La composition de la thébaine de l'opium, suivant l'analyse qu'en a faite Kane, est exprimée par  $C_{25} H_{14} NO_3$ . La



composition de la jervine, qui a été découverte par M. Simon dans la racine du *Veratrum album*, est exprimée par  $C_{60}H_{45}N_2O_5$ , d'après l'analyse faite par le docteur Will.

On a analysé plusieurs autres bases organiques; mais celles dont nous avons donné la composition sont peut-être les seules pour lesquelles nous possédions des résultats analytiques qui permettent de construire des formules probables. Les résultats numériques des meilleures analyses qui ont été faites des autres bases sont donnés comme il suit par M. Liébig (1).

	ARICINE. Pelletier.	ATROPINE. Liébig.	CONICINE. Liébig.	CORIDALINE. Fr. Doebereiner.
Carbone. . .	71,0	70,98	66,91	63,05
Hydrogène. .	7,0	7,83	12,00	6,83
Azote. . . . .	8,0	4,83	12,81	4,32
Oxigène. . .	14,0	16,36	8,28	25,80
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

	DELPHININE. Couverbe.	ÉMÉTINE. Pelletier.	NARCÉINE.	
			Pelletier.	Couverbe.
Carbone. . .	76,69	64,57	54,73	57,02
Hydrogène.	8,89	7,17	6,52	6,64
Azote. . . . .	5,93	4,30	4,33	4,76
Oxigène. . .	7,49	22,96	34,42	31,58
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

	PSEUDOMORPHINE. Pelletier.	SABADILLINE. Couverbe.	SOLANINE. Blanchet.
Carbone. . . . .	52,74	64,18	62,11
Hydrogène. . . . .	5,81	6,88	8,92
Azote. . . . .	4,08	7,95	1,64
Oxigène. . . . .	37,37	20,99	27,33
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

(1) *Handwörterbuch der Reinen und Angewandten Chemie*, t. I, 709.

	VÉRATRINE.		MÉNISPERMINE.	STAPHISAINE.
	Couerbe.	Dumas et Pellet.	Pellet. et Couerbe.	Couerbe.
Carbone. . .	71,48	66,75	71,89	73,57
Hydrogène .	7,67	8,54	8,01	8,71
Azote. . . .	5,43	5,04	9,57	5,78
Oxigène. . .	16,42	19,60	10,53	11,94
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

#### Morphine et autres bases de l'opium.

Lorsqu'on pratique des incisions dans la tête des pavots blancs (*Papaver somniferum*), il en découle un suc laiteux qui, desséché par l'évaporation sur la plante même et recueilli, est connu sous le nom d'opium. Cette substance a été minutieusement examinée ainsi que les bases végétales que l'on en retire. Ses propriétés narcotiques et anodines sont dues principalement à la morphine, qui en est la base dominante.

*Morphine*,  $C_{17}H_{19}NO_3$ . — On enlève beaucoup de matière soluble à l'opium pulvérisé lorsqu'on le traite par l'eau. La plus grande partie de la narcotine reste dans le résidu; on peut l'en retirer au moyen de l'acide hydrochlorique étendu ou par l'alcool, ou l'éther bouillant. Si l'on concentre beaucoup la solution aqueuse par l'évaporation, et si on la mêle avec une dissolution de chlorure de calcium parfaitement neutre, il se précipite du méconate de chaux, coloré en brun, impur, tandis que les bases se trouvent converties en hydrochlorates. Le liquide étant filtré, on peut le rendre acide par de l'acide hydrochlorique; alors on le fait digérer avec du charbon animal exempt de phosphate de chaux, puis on le filtre et on l'évapore à cristallisation. Il se dépose une masse cristalline radiée d'hydrochlorate de morphine en combinaison avec l'hydrochlorate de codéine. On dessèche cette masse, et on la dissout dans l'eau chaude, puis on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite la morphine, tandis que la codéine reste en dissolution. Par une concentration

plus avancée de la liqueur, il se dépose une nouvelle quantité de morphine; quand on ajoute ensuite de la potasse caustique en excès à cette liqueur, ce qui reste de morphine est retenu en dissolution, et la codéine se précipite. La thébaïne, la narcotine, restent dans l'eau-mère brune qui a fourni le sel double d'hydrochlorate de morphine et de codéine.

Lorsqu'on n'a en vue que la préparation de la morphine, on y arrive par des procédés variés, dont le suivant semble le meilleur. On fait macérer l'opium à trois reprises, chaque fois avec 3 parties d'eau froide, et l'on exprime fortement la masse après chaque macération. On chauffe ensuite le liquide que l'on obtient ainsi au point d'ébullition, et on le mêle avec son volume d'un lait de chaux contenant une quantité de chaux égale au quart de l'opium employé; après que ce mélange a bouilli pendant quelques minutes, on le filtre sur un linge; toute la narcotine, l'acide méconique, etc., se précipitent pêle-mêle avec la chaux, et la morphine reste en dissolution combinée avec celle-ci. On concentre beaucoup cette dissolution par l'évaporation; on la filtre, on la chauffe au point d'ébullition, puis on y ajoute du sel ammoniac, dans la proportion à peu près d'une once de sel pour une livre d'opium. La chaux caustique se convertit en chlorure de calcium, et la morphine, perdant ainsi son dissolvant, se précipite sous la forme de petites aiguilles cristallines. L'opium cède par ce procédé  $\frac{1}{12}$  de son poids de morphine (Mohr).

La morphine précipitée par l'ammoniaque se présente sous la forme d'une masse blanche pulvérulente; mais quand on la fait cristalliser dans l'alcool, elle donne de petits prismes éclatants incolores. Il lui faut 1000 parties d'eau pour se dissoudre, et la dissolution a une saveur amère et présente une réaction alcaline. La morphine est à peine soluble dans l'éther, et se dissout dans 40 parties d'alcool froid et dans 30 parties d'alcool bouillant; elle est très soluble dans les alcalis caustiques. Elle est fusible par la chaleur, en perdant

de l'eau de cristallisation, et donne une masse cristalline en repassant à l'état solide. La morphine et ses sels colorent en bleu foncé la dissolution des persels de fer lorsqu'ils sont aussi neutres que possible. Les sels de morphine décomposent l'acide iodique en séparant l'iode, dont on peut reconnaître la présence par une solution d'amidon.

L'*hydrochlorate* de morphine donne des aiguilles, ou des cristaux qui ont l'aspect du duvet; il demande quinze à vingt fois son poids d'eau froide pour se dissoudre; il est soluble dans son propre poids d'eau bouillante. Ce sel, qui est peut-être le plus intéressant des sels de morphine, à cause de son emploi en médecine, se prépare directement de l'opium (1).

Le *sulfate* de morphine est très soluble, et cristallise comme l'*hydrochlorate*. On connaît le *bisulfate* de morphine. L'*acétate* de morphine cristallise avec difficulté; il est susceptible de perdre une partie de son acide, alors même qu'il est cristallisé. Le *biméconate* de morphine est un sel cristallisable dans lequel l'un des trois équiv. d'eau de l'acide méconique est remplacé par de la morphine; ce sel est aussi employé en médecine. On suppose que la morphine existe en combinaison avec l'acide méconique dans l'opium. Cette matière végétale est la seule qui renferme l'acide méconique, si bien qu'on la reconnaît par la présence de cet acide (pag. 311).

2. *Narcotine*,  $C_{48}H_{24}NO_{15}$ . — C'est la première substance cristalline que l'on ait retirée de l'opium; elle est remarquable par sa solubilité dans l'éther; on peut mettre même à profit cette solubilité pour l'enlever à l'opium. Elle cristallise en prismes éclatants, incolores, insipides, insolubles dans l'eau, les alcalis caustiques, et solubles dans l'alcool. Sa dissolution n'a point de réaction alcaline; cependant la narcotine se dissout dans les acides. Ses sels ne cristallisent point.

(1) By the process invented by Dr. Robertson and improved by Dr. Gregory; *Edinburgh Medical and Surgical Journal*, n° 107 et 111, et *Journal de Phar.*, XIX, 156.

3. *Codéine*,  $C_{35}H_{20}NO_5$ . — Elle est remarquable par sa solubilité dans l'eau, qui est de 1 partie dans 2 parties d'eau bouillante; elle est aussi soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle a une saveur faible, une réaction alcaline, et fond à la température de l'eau bouillante.

4. *Thébaïne* ou *paramorphine*,  $C_{25}H_{14}NO_3$ . — Elle est cristallisable, présente une réaction alcaline, et possède une saveur âcre.

5. *Narcéine*. — C'est une base faible qui existe en très petite quantité dans l'opium. On a découvert deux autres bases dans certaines espèces d'opium; ces bases sont la *pseudomorphine* et la *porphyroxine*. L'opium contient aussi une substance neutre en faible quantité, la *méconine*, dont les éléments sont le carbone, l'oxygène et l'hydrogène.

#### Quinine et cinchonine.

L'écorce du quinquina doit ses qualités fébrifuges à des bases qu'elle contient en combinaison avec les acides tannique et quinique. La quinine est plus abondante dans l'écorce jaune, que l'on considère ordinairement comme étant celle du *Cinchona cordifolia*, tandis que la cinchonine prédomine dans l'écorce grise, l'écorce du *Cinchona nitida* ou du *Cinchona condaminea*.

Pour préparer ces deux alcalis, on fait bouillir de l'eau sur l'écorce pulvérisée, on filtre la solution, et l'on y ajoute un excès de lait de chaux; on lave le précipité, on l'exprime, et on le dessèche. Il contient de la quinine, de la cinchonine, du tannate de chaux et d'autres matières. On le traite par de l'alcool bouillant, qui dissout seulement les deux alcalis; on filtre la solution, qui est fortement colorée, et on la neutralise avec de l'acide sulfurique étendu. Le sulfate de quinine cristallise par le refroidissement, et on l'obtient incolore en le traitant par le charbon animal et le laissant cristalliser à plusieurs reprises. On peut retirer le sulfate de cinchonine

de l'eau-mère colorée. Ces deux bases peuvent être isolées, en précipitant leurs sels en dissolution dans l'eau par l'ammoniaque (Wœhler).

*Quinine*,  $C_{20}H_{12}NO_2$ . — La quinine est précipitée par l'ammoniaque aqueuse en flocons blancs qui ne sont point cristallins, et cristallise avec difficulté dans l'alcool; mais lorsque celui-ci contient une petite quantité d'ammoniaque, il laisse déposer la quinine en aiguilles fines à l'état d'hydrate. Cet hydrate fond à  $150^\circ$ , en perdant la totalité de son eau. La quinine est très amère, alcaline, soluble dans 200 parties d'eau bouillante, et très soluble dans l'alcool. Les sels de cette base sont cristallisables, pour la plupart, et sont précipités par les alcalis, le bichlorure de platine, et l'acide oxalique.

Le *sous-sulfate* de quinine, le sulfate de quinine ordinaire du commerce, cristallise en houppes composées d'aiguilles très fines, légèrement flexibles, nacrées. Il lui faut 740 parties d'eau pour se dissoudre à  $55^\circ$ , et seulement 30 parties à  $100^\circ$ . Il est très soluble dans l'acide sulfurique étendu. Il fond à la manière de la cire, et perd  $11 \frac{1}{2}$  p. cent d'eau, ou 6 équiv.

Le sel cristallisé contient 2 équiv. de quinine et 8 équiv. d'eau pour 1 équiv. d'acide sulfurique. Le *sulfate neutre* de quinine se forme en ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique à une solution de sous-sulfate; il cristallise bien en prismes droits à base carrée ou droite. Il est soluble dans 11 parties d'eau à  $17,2$ , et fond dans son eau de cristallisation à  $100^\circ$ . Il rougit les couleurs végétales, quoique sa saveur soit amère et non acide; il contient 8 H<sub>2</sub>O.

*Cinchonine*,  $C_{20}H_{12}NO$ . — Cette base cristallise promptement dans l'alcool en prismes éclatants. Elle demande 2500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et est moins soluble encore à froid. Elle ne se dissout que très légèrement dans l'éther. Quant à ses autres propriétés, elle ressemble à la quinine. Le *sulfate neutre* de cinchonine donne de gros

octaèdres à base rhomboïdale, ayant l'éclat de la nacre, et qui contiennent 8 équiv. d'eau.

#### Strychnine et brucine.

Ces alcalis existent dans la noix vomique, particulièrement dans les graines de *Strychnos nux vomica*, dans la fève de saint Ignace, le fruit du *Strychnos Ignatia*. Pour les extraire, on pulvérise la noix vomique, et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on concentre l'infusion à consistance de sirôp, et on mélange celui-ci avec de l'hydrate de chaux dans la proportion de 2 onces de chaux caustique pour une livre de noix vomique. Les deux bases sont contenues dans la portion insoluble de la masse : on dessèche celle-ci, et on la traite par l'alcool bouillant. En évaporant la solution alcoolique, la strychnine cristallise la première, tandis que la brucine reste en dissolution dans l'eau-mère. Pour les séparer complètement, on neutralise cette eau-mère avec de l'acide nitrique très étendu; le nitrate de strychnine cristallise, et le sel de brucine reste dissous et ne se précipite que beaucoup plus tard. On purifie ces sels par le charbon animal, et on peut ensuite en séparer les alcalis au moyen de l'ammoniaque.

*Strychnine*,  $C_{44}H_{23}N_2O_4$ . — La strychnine que l'on obtient par l'évaporation de sa dissolution dans l'alcool, est cristallisée en petits octaèdres composés de pyramides entre lesquelles se trouve quelquefois interposé un prisme à quatre pans. Elle est soluble dans 2500 parties d'eau bouillante, et dans 6667 parties d'eau froide; et cette dernière solution, toute faible qu'elle est, a cependant une saveur amère prononcée. Elle est insoluble dans l'alcool absolu et l'éther, mais sensiblement soluble dans l'alcool aqueux; elle n'est point fusible. La strychnine agit avec une grande énergie sur l'économie animale, et cause le tétanos. Ses meilleurs antidotes sont l'infusion de noix de galle et le thé chaud.

*Brucine*,  $C_{44}H_{25}N_2O_7$ . — Cet alcali a été découvert, en

1819, par Pelletier et Caventou, dans l'écorce du *Brucia anti-dysenterica*. La brucine ressemble beaucoup à la strychnine par ses propriétés ; elle agit de la même manière sur l'économie animale , mais à un moins haut degré. Elle est plus soluble dans l'eau , se colore fortement en rouge par l'acide nitrique , et se distingue en cela de la strychnine , qui ne colore point par cet acide.

#### Vératrine.

Cet alcali se trouve dans les graines des différentes espèces de *Veratrum*, particulièrement dans les graines du *Veratrum album*, ou ellébore blanc , et dans celles du *Veratrum sabadilla*, dans laquelle elle existe combinée avec l'acide vératrique ( page 335 ). On l'obtient de la même manière que la strychnine.

La vératrine a l'aspect d'une résine : elle est friable, et donne une poudre blanche ; on ne peut la faire cristalliser ; elle est à peu près insoluble dans l'eau , mais elle se dissout dans l'alcool et l'éther ; sa saveur est excessivement âcre, et point amère. Avec l'acide sulfurique, elle devient jaune, rouge, et enfin violette. La vératrine est un poison très puissant et occasionne une violente irritation dans la membrane muqueuse. A l'exception de l'hydrochlorate et du sulfate, ses sels sont, pour la plupart, incristallisables. Ils ne sont point précipités par le bichlorure de platine.

*Sabadilline* — C'est une base cristallisable qui existe aussi dans les graines du *Veratrum sabadilla*. La *jervine* est une autre base que l'on a trouvée dans la racine du *Veratrum album*.

#### Conicine.

On nomme aussi cette base conéine. Sa formule est  $C_{12}H_{14}NO$ . Elle existe dans toutes les parties de la ciguë, *Conium maculatum*. Elle est volatile, et on l'obtient, comme



il a déjà été dit, par la distillation de la plante ou de ses graines avec une solution d'un alcali caustique. C'est un liquide incolore, de la densité de 0,89, bouillant à 150° c. Son odeur est forte et pénétrante, et rappelle à la fois celle de la ciguë et du tabac. La conicine a une saveur âcre et corrosive. Elle cause la mort presque aussi promptement que l'acide hydrocyanique. Elle est alcaline, soluble dans 100 parties d'eau, et se mêle avec l'alcool et l'éther. Elle forme, avec les acides nitrique et oxalique, des sels qui cristallisent aisément. La solution de conicine et de ses sels se décompose par l'action de l'air, brunit et dégage de l'ammoniaque.

*Aconitine.* — Dans plusieurs espèces d'aconitum.

*Aricine.* — Dans une variété de l'écorce de cinchona.

*Atropine.* — Dans toutes les parties de l'atropa belladonna. Cette base est soluble dans l'eau, et se décompose promptement par la chaleur lorsqu'elle est en dissolution. Elle cristallise en petits prismes blancs. Sa saveur est amère, désagréable et caustique. Lorsqu'elle est dissoute, et surtout quand elle est combinée avec les acides, elle se décompose facilement avec formation d'ammoniaque. C'est un poison très actif. La plus petite quantité de cet alcali suffit pour dilater la pupille de l'œil. La formule de l'atropine est  $C_{34}H_{37}NO_6$ .

*Chélidonine et chélérythrine.* — Dans le *Chelidonium majus*.

*Colchicine.* — Dans le *Colchicum autumnale*.

*Corydaline.* — Dans la racine de *Corydalis bulbosa* et *fabacea*.

*Curarine.* — Dans le Curara, poison dont on fait usage dans l'Inde.

*Daturine.* — Dans les graines du *Datura stramonium*.

*Delphinine.* — Dans les graines du *Delphinium staphisagria*.

*Éméline.* — Dans l'ipécacuanha, la racine du *Cephaelis ipécacuanha*. C'est une poudre très blanche, fusible, d'une saveur faiblement amère, à peine soluble dans l'eau, instan-

tanément soluble dans l'alcool; elle excite le vomissement:

*Hyoscyamine.* — Dans l'*Hyoscyamus niger* et *albus*.

*Nicotine.* — Elle existe dans les feuilles et les graines des différentes espèces de tabacs, nommément dans le *Nicotiana tabacum* et le *Nicotiana rustica*. Elle est soluble dans l'eau, a la consistance du beurre, et distille à 140° cent.

*Pélosine.* — Dans la racine de *Cissampelos pareira*.

*Solanine.* — Dans plusieurs espèces de *solanum* et dans les premières pousses des pommes de terre.

Les bases suivantes ne sont pas si bien connues que les précédentes, leur existence est même douteuse: aprine, azaridine, blanchinine, buxine, carapine, castine, chiocine, crotonine, cyanapine, daphnine, digitaline; ésenbeckine, eupatorine, euphorbiine, fumarine, glaucine, glaucopicrine, jamaïcine, ménispermine, paraménispermine, pitayine, sanguinarine, staphisaïne, sarinamine, violine, et en outre deux bases que l'on a trouvées dans les écorces du quinquina *Carthagenæ* et du *Chinova* (Liébig).

## CHAPITRE XIV.

### Cyanogène et ses composés.

*Cyanogène*,  $\text{NC}_2 = \text{Cy}$ . — Le cyanogène est un radical organique gazeux qui entre dans un grand nombre de combinaisons. Il se combine avec l'hydrogène, l'oxygène et le chlore, et avec tous les métaux qui donnent des sels. Le cyanogène semble être aussi un principe constituant de l'urée et de corps très nombreux qui se forment par la décomposition de cette matière.

Le cyanogène a été découvert par Gay-Lussac en 1815. On l'obtient en chauffant le cyanure de mercure dans une

cornue en verre et recueillant le gaz qui se dégage sous le mercure. Le cyanure se décompose en mercure coulant, en gaz cyanogène, et fréquemment il laisse un résidu charbonneux qui contient le carbone et l'azote dans le même rapport que le cyanogène, ainsi que l'a fait voir Johnston.

Le cyanogène est un gaz ; il contient 4 volumes de vapeur de carbone et 2 volumes d'azote condensés en 2 volumes ; sa densité est de 1819. Lorsqu'on le mêle avec deux fois son volume d'oxygène et qu'on enflamme ce mélange, il donne 2 volumes d'acide carbonique et 1 volume d'azote ; on peut déduire de ce rapport la composition du cyanogène. L'eau, à 25°, absorbe 4, 5 fois son volume de ce gaz ; l'alcool, à la même température, en dissout 23 volumes par une pression de 3,6 atmosphères ; à 7°, 2, il se condense en un liquide limpide incolore. Le cyanogène brûle avec une flamme bleu-pourpre très belle. Sa dissolution dans l'eau se décompose spontanément. Ce gaz est absorbé par les alcalis, et il se forme un cyanure et un cyanate.

*Formation du cyanogène.* — Le cyanogène s'obtient dans le ferrocyanure de potassium, lorsqu'on fond du carbonate de potasse avec des matières animales dans un vase en fer ; ces matières animales seront : le sang desséché, la corne, les rognures de cuir, etc. Il est facile de prévoir quel sera le produit de la réaction de la potasse fondue sur les matières animales au contact du fer si l'on se rappelle les propriétés suivantes du ferrocyanure de potassium : quand on chauffe ce sel au rouge à vase clos, il se décompose en cyanure de potassium, en carbure de fer et en azote, ou, si l'on considère le cyano-ferrure comme un cyanure double ; on dit que le cyanure de fer s'est converti en carbure de fer et en gaz azote, tandis que le cyanure de potassium échappe à la décomposition. En général, les cyanures des métaux qui se combinent avec le carbone se décomposent de la même manière que le cyanure de fer. Ainsi, lorsqu'on chauffe le cyanure d'argent, il donne d'abord une petite quantité de cya-

nogène, puis il fond, s'embrase tout-à-coup, donne de l'azote, et le charbon reste en combinaison avec l'argent. Si l'on ajoute du carbonate de potasse au ferrocyanure de potassium, on prévient la décomposition du cyanure de fer par la chaleur, parce qu'il se forme du cyanure de potassium, et l'oxide de fer se précipite. Lorsque le mélange en fusion renferme du charbon, cet oxide de fer est réduit et donne du fer métallique. On voit par ce qui précède que le ferrocyanure de potassium ne peut exister tout formé dans le mélange que l'on a porté au rouge dans un vase en fer, ce mélange contenant du charbon et du carbonate de potasse.

Les matières animales dont on se sert dans les manufactures où l'on prépare ce sel sont le sang desséché, la corne, etc.

On emploie ces matières dans leur état naturel, ou bien après qu'elles ont servi à la préparation de l'ammoniaque. La projection de la matière animale dans la potasse fondue occasionne un dégagement tumultueux d'acide carbonique et de gaz combustibles. On a soin, à chaque fois qu'on ajoute de la matière animale, de remuer la masse. Les proportions que l'on emploie ordinairement sont : parties égales de carbonate de potasse et de matière animale, ou bien 10 parties de ce carbonate, 8 parties de matière animale carbonisée, et 3 pour cent de limaille de fer que l'on ajoute ordinairement au mélange. A chaque addition de matière animale, on active le feu jusqu'à ce que toute la masse soit en fusion et prenne la consistance d'un liquide visqueux. On ne la retire du vase où l'on opère que lorsqu'on voit que le charbon y est disséminé uniformément. Lorsque cette masse est froide, on la met dans une chaudière remplie d'eau froide, et on l'y laisse séjourner pendant un certain temps; puis on décante la liqueur à clair, et l'on fait bouillir le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau. On réunit ces liqueurs, et on les évapore à une température

qui ne doit pas dépasser 95° cent., afin de faire cristalliser le sel. Le prussiate se forme après la dissolution de la masse fondue par la réaction des matières dissoutes sur celles qui sont insolubles; car cette masse fondue ne cède rien que du cyanure de potassium quand on la traite par l'alcool, et ne contient point de prussiate.

On obtient le cyanure de potassium en calcinant des matières azotées desséchées avec du potassium; et comme le rapport de l'azote au carbone, dans ces matières, est de 1 à 6, que ce rapport, dans le cyanogène, est de 1 à 2, il se sépare une grande quantité de charbon. Quand on fond des matières azotées avec du carbonate de potasse, le potassium est réduit par le charbon à la chaleur rouge, et forme par sa réaction sur les matières azotées du cyanure de potassium (Liébig). Le cyanure de potassium se forme aussi quand on fait passer du gaz ammoniac sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon à la chaleur rouge. Le charbon, à cette température, convertit l'ammoniaque en hydrogène et en acide hydrocyanique ( $\text{NH}_3$  et  $2\text{C}=\text{H}$ ,  $\text{NC}_2$  et  $2\text{H}$ ), et cet acide décompose le carbonate, en formant du cyanure de potassium. Il suit de là que la quantité de cyanure formée est plus considérable quand on emploie la matière animale dans son état naturel, au lieu du résidu charbonneux qui reste après la préparation de l'ammoniaque; c'est un fait que les manufacturiers connaissent depuis longtemps. Pour la conversion subséquente du cyanure de potassium en prussiate, il est nécessaire que la masse fondue contienne du fer, soit à l'état métallique, soit à l'état de protosulfure ou de protoxide. Ces trois corps se dissolvent dans le cyanuré: le fer métallique avec dégagement du gaz hydrogène ( $3\text{KCy}$  avec  $\text{H O}$  et  $\text{Fe}=\text{2 KCy}$ ,  $\text{Fe Cy}$  et  $\text{KO}$  et  $\text{H}$ ); le protosulfure de fer en donnant du sulfure de potassium, et le protoxide, de la potasse caustique. Lorsqu'on ajoute le fer à l'état de protosulfate dans une dissolu-

tion de cyanure de potassium, un tiers de ce sel se transforme en cyanure de fer (une matière brune insoluble), et les deux autres tiers dissolvent le cyanure métallique, de manière à former du prussiate.

Dans la fabrication du prussiate, la potasse caustique, son carbonate, et le sulfure de potassium, n'altèrent point le cyanure de potassium. La plus grande partie du fer est empruntée à la cornue dans laquelle on fond le mélange.

#### Acide hydrocyanique.

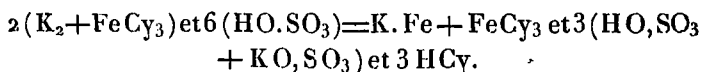
Syn. *Acide prussique*; formule:  $H + Cy$ . — Cet acide a été découvert par Schéele, et Gay-Lussac en a fait connaître la constitution. On peut l'obtenir anhydre en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré sec sur du sulfure de mercure en poudre; il se forme du cyanure de mercure, et de l'acide hydrocyanique se dégage. On le condense en le faisant passer dans le réfrigérant de Liébig chargé d'eau à 0. On peut aussi le préparer convenablement par le procédé suivant de M. Trautwein. On distille à une douce chaleur, dans une cornue de verre, 15 parties de ferrocyanure de potassium avec 9 parties d'acide sulfurique étendu de 9 parties d'eau. On recueille le produit dans un récipient bien refroidi, contenant 5 parties de chlorure de calcium concassé. On arrête la distillation dès que le chlorure de calcium, dans le récipient, est recouvert de liquide; on décante celui-ci dans un flacon, que l'on bouché bien et qu'on place dans l'obscurité.

L'acide hydrocyanique est un liquide incolore, de la densité de 0,6967 à 18°. Lorsqu'il est privé d'eau, il reste encore liquide à — 49°, c. Il bout à 26°,5, et se mêle en toute proportion avec l'eau, l'alcool et l'éther. Sa vapeur est formée de 2 volumes de cyanogène et de 2 volumes d'hydrogène unis sans condensation; son équivalent est donc représenté

par 4 volumes, comme ceux des autres hydracides. Sa densité théorique est de 943,7, celle de l'air étant 1000. Il possède une odeur particulière, suffocante, très pénétrante, analogue à celle de l'eau distillée d'amandes amères; sa saveur est très amère et brûlante. L'acide hydrocyanique est vénéneux au plus haut degré; sa vapeur tue immédiatement quand on la respire. L'inspiration d'un air contenant du chlore ou de l'ammoniaque arrête le plus promptement l'action vénéneuse de l'acide hydrocyanique. Cet acide rougit à peine le papier de tournesol; sa vapeur est très inflammable. Lorsqu'il est pur, il se décompose aisément, surtout par l'influence de la lumière; il se forme de l'ammoniaque et un précipité brun. On prévient cette décomposition de l'acide en y ajoutant une petite quantité d'un acide quelconque. Lorsqu'on chauffe le potassium dans la vapeur d'acide hydrocyanique, il se forme du cyanure de potassium, et l'hydrogène de l'acide se dégage à l'état de gaz. Si l'on substitue au potassium de la baryte ou de la chaux caustique, les produits sont: un mélange de cyanure du métal, d'hydrogène et de cyanate, de l'alcali. Le chlore décompose l'acide hydrocyanique en acide hydrochlorique et en chlorure de cyanogène.

On peut préparer convenablement une dissolution aqueuse d'acide hydrocyanique pour les besoins de la médecine, suivant le docteur Clark, comme il suit. On introduit dans un flacon 24 grains de cyanure de potassium, 56 grains d'acide tartrique en cristaux et 1 once d'eau, et l'on agite ce mélange de temps en temps. On sépare ensuite le liquide du précipité de bitartrate de potasse par la filtration; il contient 10 grains d'acide hydrocyanique, ou un peu plus que 2 pour 100. Lorsqu'on veut préparer une grande quantité de cet acide, on suit le procédé qu'indique Geiger. Voici en quoi consiste ce procédé: on distille lentement et presque jusqu'à siccité 8 parties de ferrocyanure de potassium, 7 parties

d'acide sulfurique et 36 parties d'eau. On fait passer le produit dans le réfrigérant de Liébig, et on le recueille dans un récipient contenant 8 parties d'eau froide: le liquide qui se condense contient très uniformément 1,62 parties d'acide hydrocyanique, ce qui correspond à la moitié de la quantité de cyanogène du sel; l'autre moitié reste dans un résidu insoluble de ferrocyanure: celui-ci est blanc ou blanc-jaunâtre, lorsqu'il est pur; mais il est souvent coloré par du bleu de Prusse. Dans cette réaction, 2 équivalents de ferrocyanure de potassium sont décomposés par 6 équivalents d'acide sulfurique, et il se dégage 3 équivalents d'acide hydrocyanique; et les produits que contient le résidu sont un ferrocyanure insoluble de potassium et de fer,  $K, Fe + FeCy_3$  (Everitt), et du bisulfate de potasse, 3 équivalents, ou :



Si l'on envisage le ferrocyanure de potassium comme un cyanure double de fer et de potassium,  $FeCy + 2KCy$ , on dit que la décomposition est limitée au cyanure de potassium; de sorte que si l'on prend 2 équivalents de cyanure double,  $2(FeCy + 2KCy)$ , 3 équivalents de cyanure de potassium se décomposent, et il reste le cyanure double insoluble,  $2FeCy + KCy$ .

Pour déterminer la proportion d'acide hydrocyanique anhydre que contient l'acide aqueux obtenu par le procédé précédent, on en pèse une certaine quantité de celui-ci, 100 grains à peu près, et l'on ajoute du nitrate d'argent en excès, puis on rassemble le précipité blanc insoluble sur un filtre pesé, on le dessèche, et l'on pèse: 5 parties de précipité correspondent à une partie d'acide hydrocyanique. On peut aussi faire usage de l'oxide rouge de mercure pour titrer l'a-



cide aqueux. On verse dans une quantité déterminée de cet acide une ou deux gouttes de potasse caustique, puis on ajoute un poids connu d'oxide réduit en poudre fine. Cet oxide se dissout promptement, en donnant du cyanure de mercure, et chaque 4 parties d'oxide de mercure dissous correspondent à une partie d'acide anhydre. Quand l'acide hydrocyanique dilué est absolument pur, il se décompose bientôt, en devenant brun, puis ensuite noir; mais l'addition de la plus petite trace d'acide sulfurique suffit pour lui donner de la stabilité. Cette addition doit être faite lorsqu'on veut le conserver pour les besoins de la médecine. Sa dissolution possède la saveur, l'odeur et les qualités vénéneuses de l'acide anhydre.

L'acide hydrocyanique peut être reconnu à son odeur, ou bien en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique au liquide qui en contient, et recouvrant l'orifice du vase d'une plaque de verre dont on a humecté la surface inférieure avec une dissolution de nitrate d'argent. L'acide hydrocyanique se volatilise et produit un précipité blanc dans la dissolution saline; mais la formation du bleu de Prusse est le réactif le plus certain et le plus sensible de l'acide hydrocyanique; ce réactif est connu sous le nom de réactif de Schéele. Si le liquide qu'on veut examiner renferme beaucoup de matière organique, comme le contenu de l'estomac, dans un cas d'empoisonnement, on le distille avec six fois son volume d'huile de vitriol, et l'on cherche le poison dans le produit de sa distillation.

1° On verse dans ce produit quelques gouttes de proto-sulfate de fer, avec un léger excès de potasse, de manière à précipiter l'oxide de fer;

2° Ensuite on expose le liquide alcalin à l'air, afin de déterminer sa formation du peroxide de fer; puis on le rend acide avec de l'acide hydrochlorique, lorsque le bleu de Prusse s'est précipité.

L'acide hydrocyanique ne décompose point les carbo-

nates ; il peut donc être séparé des autres acides par distillation sur le carbonate de chaux ; mais l'acide qui distille alors ne peut se conserver si l'on n'y ajoute une trace d'acide minéral.

*Cyanures.* — L'acide hydrocyanique forme un cyanure métallique et de l'eau avec l'oxide de mercure, l'oxide d'argent, et en général avec les oxides métalliques dont les métaux n'ont que peu d'affinité pour l'oxigène. Les cyanures de ces métaux ne sont point décomposés par les oxacides étendus, et résistent longtemps à l'action de l'acide nitrique concentré et bouillant ; mais ces mêmes cyanures sont décomposés aisément par l'hydrogène sulfuré et l'acide hydrochlorique. Les cyanures de mercure, d'argent, etc., se décomposent, par la chaleur, en métal et en cyanogène. On peut obtenir les cyanures insolubles de tous les métaux non alcalins, en ajoutant de l'acide hydrocyanique à l'acétate du métal. Les cyanures alcalins peuvent supporter à vases clos une très haute température sans se décomposer.

*Cyanure de potassium*, K Cy. — La dissolution de cyanure de potassium est très instable ; elle se transforme à l'air, par l'action de l'acide carbonique, en carbonate et en acide hydrocyanique ; elle a même une tendance à se décomposer spontanément à l'abri du contact de l'air. On peut obtenir le cyanure de potassium en ajoutant une dissolution concentrée d'acide hydrocyanique à une dissolution de potasse caustique dans l'alcool ; une partie du cyanure tombe sous la forme d'un précipité blanc, cristallin, qu'on lave à l'alcool et qu'on dessèche. Ensuite, on obtient la quantité de sel qui reste en dissolution par l'évaporation dans une cornue. La potasse caustique n'est point neutralisée par l'acide hydrocyanique, et conserve une forte réaction alcaline, tandis que la dissolution répand l'odeur de l'acide, si bien qu'il est douteux qu'il se forme du cyanure de potassium ; il est plutôt supposable que l'acide hydrocyanique s'unit directement avec l'oxide de potassium ; toutefois, le cyanure de

potassium solide que l'on dissout dans l'eau présente les mêmes caractères que la dissolution précédente. On prépare ce sel de la manière la plus convenable à l'aide du cyanoferrure de potassium. A cet effet on dessèche ce dernier sel, et on le réduit en poudre fine; puis on le calcine fortement au rouge dans un creuset de fer ou dans tout autre vase, et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. La masse poreuse demi-fondue, qui est un mélange de cyanure de potassium et de carbure de fer, est ensuite réduite en poudre fine et humectée avec de l'alcool, et enfin lavée à l'eau froide. La première quantité d'eau fournit une dissolution concentrée et incolore; on peut l'évaporer rapidement dans une capsule de porcelaine, et fondre ensuite le résidu à la chaleur rouge; ou bien on peut reprendre la masse noire par de l'alcool à 60 pour cent, qui dissout une grande quantité de cyanure; qu'il abandonne pour la plus grande partie par le refroidissement. Si l'on reprend la masse noire par l'eau chaude en présence de l'air, il se reproduit du ferrocyanure qui colore immédiatement la solution en jaune (Liébig). Le cyanure de potassium cristallise en cubes incolores qui perdent leur transparence à l'air humide et sont très solubles dans l'eau. Lorsqu'on fait intervenir l'oxygène dans la calcination du cyanure de potassium, ce sel se convertit en cyanate de potasse ( $\text{KO}$ ,  $\text{Cy O}$ ). Sa dissolution possède l'odeur de l'acide hydrocyanique; nous avons vu pourquoi. L'action du cyanure de potassium sur l'économie animale est aussi énergique que celle de l'acide hydrocyanique; et comme ce sel, lorsqu'il est sec, peut être conservé dans des flacons bien bouchés sans éprouver de changements, on doit le préférer à l'acide hydrocyanique, qui est loin d'être aussi stable. L'oxide rouge de mercure se dissout aisément dans la dissolution de cyanure de potassium; il se forme du cyanure de mercure, et de la potasse est mise en liberté. Cet oxide peut même servir à reconnaître la pureté du cyanure alcalin; car 12 grains

de cyanure pur dissolvent exactement 20 grains d'oxide de mercure en poudre fine. Le cyanure de potassium dissout les cyanures insolubles dans l'eau, et devient par là plus stable. Ce sel se décompose quand on le chauffe avec une dissolution de potasse : son cyanogène, en s'unissant avec les éléments de l'eau, se convertit en acide formique et en ammoniaque,



*Sesquicyanure de manganèse.* — On obtient ce cyanure en combinaison de la manière suivante : on mélange du proto-acétate de manganèse avec de l'acide hydrocyanique en excès; puis on neutralise par de la potasse. On évapore ensuite : de l'oxigène est absorbé, et le cyanure manganoux se transforme en cyanure manganique, lequel se combine en cyanure de potassium, et la combinaison apparaît par le refroidissement en cristaux rouges qui se dissolvent aisément dans l'eau (Mitscherlich). Ce sel est analogue au prussiate rouge de potasse, et il contient du manganèse au lieu de fer. Il peut donc être considéré comme renfermant le manganicyanogène ou comme un *manganicyanure de potassium*,  $K_3 + (M_2 Cy_6)$ . Si on l'envisage comme un cyanure double, sa formule sera  $3K Cy + Mn_2 Cy_3$ .

*Cyanure de fer, Fe, Cy.* — On l'obtient avec la même difficulté que le protoxide de fer. Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium à un protosel de fer, il se forme un précipité rouge-jaunâtre : c'est le cyanure de fer qui se dissout dans un excès de cyanure alcalin et forme du ferrocyanure de potassium. Lorsqu'on distille le ferrocyanure d'ammonium à une douce chaleur, il reste une poudre grise que l'on croit être du cyanure de fer, ainsi que la substance blanche qui se forme lorsqu'on fait digérer le bleu de Prusse récemment préparé dans l'eau avec de l'hydrogène sulfuré. Ce cyanure a une tendance remarquable à se combiner avec les autres

cyanures et à former des cyanures doubles, ou à entrer comme principe constituant dans le ferrocyanogène et le ferricyanogène,  $Cy_3 Fe$  et  $Cy_6 Fe_2$ .

*Percyanure ou sesquicyanure de fer*,  $Fe Cy_3$ . — On ne le connaît point à l'état pur. On l'obtient en précipitant la potasse du prussiate rouge par du fluorure de silicium. Cette dissolution se décompose par l'évaporation. Le percyanure de fer forme une classe nombreuse de cyanures doubles. Un composé des deux cyanures de fer correspondant à celui que forme le protoxide et le peroxide s'obtient sous la forme d'une poudre verte lorsqu'on chauffe ou qu'on expose à l'air une dissolution de prussiate jaune de potasse chargée d'un excès de chlore. Il faut faire bouillir le précipité avec dix fois son poids d'acide hydrochlorique, et le bien laver. Sa formule est :  $Fe Cy, Fe_2 Cy_3 + 4 HO$  (1).

*Percyanure ou sesquicyanure de cobalt*,  $Co_2 Cy_3$ . — On ne l'a point encore isolé; mais il existe dans une classe de cyanures doubles analogues aux ferricyanures, et dont le radical est le cobalticyanogène. Le cobalticyanure de potassium, qui correspond au prussiate rouge, se forme lorsqu'on dissout l'oxide de cobalt ou le carbonate de cobalt dans de la potasse caustique que l'on a traitée avec un excès d'acide hydrocyanique. C'est un sel anhydre jaune-pâle, et à peu près incolore lorsqu'il est pur, et qui possède les mêmes formes cristallines que le ferricyanure de potassium. Sa dissolution ne réagit point sur les sels de fer; mais elle forme des précipités colorés en rose dans les sels de protoxide de cobalt.

*Cyanure de plomb*,  $Pb Cy$ . — C'est une poudre blanche insoluble que l'on obtient par précipitation.

*Cyanure de mercure*,  $Hg Cy$ . Il s'obtient très aisément en

(1) Pelouze, *Ann. de Ch. et de Ph.*, t. LIX, p. 40.

saturant l'acide hydrocyanique d'oxide rouge de mercure. On peut suivre le procédé de Winkler pour préparer l'acide hydrocyanique destiné à saturer l'oxide de mercure. Voici en quoi consiste ce procédé : on distille 15 parties de ferrocyanure de potassium avec 13 parties d'huile de vitriol diluée dans 100 parties d'eau, et l'on continue la distillation jusqu'à siccité. On fait passer la vapeur dans le réfrigérant de Liébig, et l'on reçoit le liquide dans un flacon contenant 30 parties d'eau. On met en réserve une portion de l'acide hydrocyanique condensé, on mélange l'autre portion avec 16 parties d'oxide de mercure bien pulvérisé, et l'on agite jusqu'à ce que l'odeur de l'acide ait disparu. On décante la dissolution qui surnage l'oxide de mercure qui ne s'est point dissous, et l'on y ajoute la partie d'acide hydrocyanique mise en réserve, afin de saturer l'oxide de mercure que le cyanure dissout en excès. On obtient par ce procédé 12 parties de cyanure de mercure. Le cyanure de mercure cristallise en prismes à quatre pans, anhydres ; il ressemble au chlorure de mercure pour sa saveur et ses propriétés vénéneuses. L'oxide rouge de mercure, alors même qu'il est desséché, absorbe l'acide hydrocyanique avec formation d'eau et dégagement de chaleur. L'affinité du mercure pour le cyanogène est puissante à ce point que l'oxide de mercure décompose même le cyanure de potassium en déplaçant la potasse ; conséquemment cet alcali ne donne point de précipité avec le cyanure de mercure. Ce sel n'est point décomposé par les acides, excepté par les acides hydrochlorique, hydriodique et l'hydrogène sulfuré. Le cyanure de mercure est décomposé environ à la chaleur rouge, en mercure, en gaz cyanogène et en une matière noire charbonneuse, le *paracyanogène*, qui reste dans la cornue. Lorsqu'on met l'acide hydrocyanique en digestion avec de l'oxide mercurieux, il se forme du cyanure de mercure qui se dissout, et du mercure métallique est mis en liberté.

*Oxycyanure de mercure*,  $\text{H Cy} + \text{Hg O}$ . — L'oxycyanure de mercure se produit lorsqu'on agite de l'acide hydrocyanique très fortement concentré (à 10 ou 20 pour cent) avec de l'oxide rouge de mercure en grand excès. C'est une poudre blanche que l'on trouve mélangée avec l'oxide de mercure. Il est à peine soluble dans l'eau froide; mais on peut le séparer de l'oxide au moyen de l'eau chaude, et il cristallise par le refroidissement en prismes aiguillés à quatre pans. Par l'application d'une douce chaleur, il noircit, puis fait explosion. (M. Jonhston, *Phil. Trans.*, 1829, p. 113.)

Lorsqu'on fait digérer le cyanure de mercure sur de l'oxide de mercure, il en dissout une grande quantité, et forme, suivant M. Kuhn, un *cyanure tribasique de mercure*,  $\text{Hg Cy} + 3 \text{Hg O}$ , qui est plus soluble dans l'eau que le cyanure neutre, et qui donne, mais avec difficulté, de petits cristaux aiguillés.

*Cyanure d'argent*,  $\text{Ag Cy}$ . — Ce sel tombe sous la forme d'une poudre blanche quand on ajoute de l'acide hydrocyanique à une dissolution de nitrate d'argent. Il se distingue du chlorure d'argent par la propriété qu'il a de se dissoudre dans les acides sulfurique et nitrique concentrés. Il est décomposé promptement par l'acide hydrochlorique, et cède de l'acide hydrocyanique. 100 parties de ce sel fournissent 20,36 p. d'acide hydrocyanique. Il se décompose par la chaleur; et quand il est bien desséché, il ne donne que du gaz cyanogène et de l'argent métallique.

*Cyanure de palladium*,  $\text{Pd Cy}$ . — Il se forme quand on ajoute une dissolution de cyanure de mercure à une dissolution neutre de palladium, et apparait sous la forme d'un précipité léger coloré qui devient gris par la dessiccation. Lorsque la dissolution est acide, ce précipité ne se forme point; et lorsque la liqueur contient du cuivre, il est coloré en vert. Le palladium semble avoir pour le cyanogène une affinité plus puissante que celle de tous les autres métaux.

Même le cyanure de mercure est décomposé quand on fait bouillir sa dissolution avec le protoxide de palladium, et il se forme du cyanure de ce métal. Quand on dissout ce cyanure dans l'ammoniaque en excès, puis qu'on chasse cet excès par l'évaporation, il se précipite des lamelles cristallines, brillantes, incolores, qui semblent être un cyanure ammoniacal de palladium.

#### Cyanures doubles.

Les cyanures solubles, tels que ceux de potassium et de sodium, dissolvent tous les cyanures insolubles des métaux proprement dits, et forment des combinaisons cristallisables en général, qui ne sont point décomposées ou modifiées par les carbonates alcalins.

Le *protocyanure de fer*,  $\text{Fe Cy}$ , se comporte d'une manière particulière avec certains cyanures métalliques et avec l'acide hydrocyanique. Ce cyanure, en combinaison avec 2 équivalents de cyanure de potassium, constitue le sel neutre, le ferrocyanure de potassium (372).

*Ferrocyanure de potassium, prussiate jaune du commerce*,  $\text{K}_{21} \text{FeCy}_3 + 3 \text{HO}$ . — Le sel du commerce est dans un très grand état de pureté. Il est d'une couleur jaune-citron, et cristallisé en larges tables quadrangulaires tronquées sur les arêtes et les angles, et qui appartiennent au système prismatique carré. Ces cristaux contiennent 3 équivalents d'eau qu'ils perdent à  $100^\circ$ . Ils sont solubles dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante, et ne se dissolvent point dans l'alcool. Ce sel n'est point un poison; il ne donne point d'acide hydrocyanique à la température ordinaire lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, et le fer qu'il contient n'est point précipité par un alcali ou un carbonate alcalin. On voit par là que les propriétés du cyanure et du sel de fer disparaissent dans la combinaison double. Si l'on



précipite la potasse de ce sel double par l'acide tartrique, il se forme un nouveau cyanure double, très acide et cristallisable, qui contient le protocyanure de fer avec 2 équivalents d'acide hydrocyanique,  $\text{Fe Cy} + 2\text{H Cy}$ , et auquel on a donné les noms d'acide *ferrocyanique* et de *ferrocyanure d'hydrogène*. Liébig suppose dans ce sel l'existence d'un corps halogène, le *ferrocyanogène*, formé d'un équivalent de fer et de 3 équivalents de cyanogène, et dont la formule est par conséquent  $\text{Fe Cy}_3$ . Ce radical imaginaire est bibasique, et se trouve combiné avec 2 équiv. de potassium dans le ferrocyanure de ce métal et avec 2H dans le ferrocyanure d'hydrogène. J'ai représenté moi-même ce sel comme un composé d'un corps halogène tribasique, la prussine ( $3\text{Cy}$ ), avec  $\text{Fe} + 2\text{K}$ ; mais les réactions qu'il présente avec les autres sels s'expliquent plus aisément, lorsqu'on suppose qu'il contient le ferrocyanogène. Le fer du ferrocyanure de potassium n'est point précipité par les alcalis. Lorsqu'on ajoute du ferrocyanure de potassium aux diverses solutions métalliques, il se produit des précipités dans lesquels les 2 équiv. de potassium sont remplacés par 2 équiv. de métal. Le bleu de Prusse est l'un de ces précipités, et se forme lorsqu'on ajoute du cyanoferrure de potassium aux sels de peroxide de fer.

Le *ferrocyanure de plomb*,  $2\text{Pb}, \text{Fe Cy}_3$ , est un précipité blanc légèrement jaunâtre; on le forme en ajoutant du ferrocyanure de potassium à un sel de plomb.

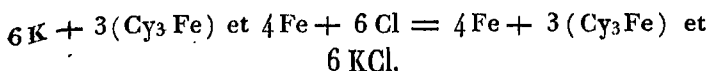
Le *ferrocyanure de cuivre*,  $\text{Cu}_2 \text{Fe Cy}_3$ , est un précipité rouge-brun, insoluble dans les acides dilués, et que l'on obtient en ajoutant du ferrocyanure de potassium à un sel d'oxide noir de cuivre.

*Sesquiferrocyanure de fer, bleu de Prusse*,  $\text{Fe}_4, 3(\text{Cy}_3, \text{Fe})$ . — Il se forme et se précipite lorsqu'on mêle deux dissolutions, l'une de prussiate, l'autre d'un persel de fer. Liébig recommande, pour préparer le bleu de Prusse, le procédé suivant d'Hochstetter. On prend 6 parties de vitriol vert et

6 parties de ferrocyanure de potassium ; on dissout ces sels chacun séparément dans 15 parties d'eau ; on mêle ces deux dissolutions ; puis l'on ajoute au mélange une partie d'huile de vitriol et 24 parties d'acide hydrochlorique fumant ; au bout de quelques heures, on verse peu à peu dans ce mélange une dissolution claire d'une partie de chlorure de chaux dans 80 parties d'eau, et avec la précaution de s'arrêter dès qu'on observe une effervescence produite par un dégagement de chlore. Après avoir laissé reposer le précipité pendant quelques heures, on le lave convenablement, et on le sèche à la température ordinaire ou à une température plus élevée. Le précipité prend une couleur bleu foncé lorsqu'on le chauffe avec de l'acide nitrique dilué pendant un certain temps.

Le bleu de Prusse desséché à la température ordinaire est une masse légère, poreuse, d'un bleu foncé et velouté ; séché à une haute température, il acquiert de la compacité et prend une teinte cuivreuse ; il est insipide et n'est point vénéneux ; les alcalis le décomposent en précipitant du peroxide de fer et en reproduisant du ferrocyanure alcalin : aussi est-il de peu de valeur en teinture, parce que les savons l'altèrent. Lorsqu'on fait bouillir l'oxide rouge de mercure dans de l'eau avec du bleu de Prusse, il se forme du cyanure de mercure soluble et un mélange insoluble d'oxide et de cyanure de fer. Le bleu de Prusse est détruit par l'acide nitrique fumant ; mais il se combine avec l'acide sulfurique concentré et donne une masse blanche qui est décomposée par l'eau.

Dans la formule ci-dessus, on a représenté le bleu de Prusse comme formé de 4 équiv. de fer et de 3 équiv. du corps halogène, bibasique, le ferrocyanogène : c'est pourquoi nous l'avons nommé sesquiferrocyanure. Il contient de l'oxigène et de l'hydrogène qu'on ne peut lui enlever sans le décomposer. Dans sa formation, 3 équiv. de ferrocyanure de potassium réagissent sur 2 équiv. de persel de fer.



Lorsqu'on précipite le bleu de Prusse, il faut avoir soin d'éviter un excès de ferrocyanure de potassium, à cause de cette propriété que possède le précipité d'entraîner une partie de ce sel.

*Ferrocyanure de potassium et de fer*,  $3FeK + 2(Cy_3Fe)$ . — C'est le précipité bleuâtre qui se forme quand on traite un protosel de fer par du ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune de potasse. Dans la formation de ce précipité, 3 équiv. de potassium des 4 équiv. que renferment 2 équiv. de ferrocyanure de potassium, sont remplacés par 3 équiv. de fer. Nous avons représenté le ferrocyanure de potassium et de fer comme étant formé de 2 équiv. de ferrocyanogène et de 4 équiv. de métal ( $3Fe + K$ ), le ferrocyanogène étant bibasique. Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe de l'oxygène et devient bleu. Il abandonne alors du ferrocyanure de potassium qui se dissout, et il reste un composé solide que Liébig nomme *sesquiferrocyanure de fer basique*, et qu'il représente par la formule :  $Fe_4, 3(Cy_3Fe) + Fe_2O_3$ , ce qui correspond à 1 équiv. de bleu de Prusse + 1 équiv. de peroxide de fer. Ce composé basique se dissout complètement quand on continue les lavages, et fournit une liqueur d'un beau bleu foncé. Il se sépare de cette liqueur lorsqu'on y ajoute un sel quelconque.

Le *sesquicyanure de fer*,  $Fe_2Cy_3$ , en combinaison avec d'autres cyanures, forme une série de composés analogue à la précédente.

Combiné avec 3 équiv. de cyanure de potassium,  $Fe_2Cy_3 + 3KCy$ , il forme le *prussiate rouge de potasse* ou *ferricyanure de potassium*,  $3K_3, Fe_2Cy_6$ . On prépare ce sel en faisant passer un courant de gaz chlore dans une dissolution de ferrocyanure de potassium, jusqu'à ce qu'elle ne donne

plus de précipité de bleu de Prusse avec un persel de fer.

Dans cette réaction, un quart de potassium du ferrocyanure est converti en chlorure, dont on peut séparer le ferricyanure par des cristallisations successives. Le ferricyanure de potassium cristallise en prismes droits rhomboïdaux qui sont transparents et d'une belle couleur rouge. Ces cristaux sont anhydres, solubles dans 3,8 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau chaude. Ils brûlent en projetant des étincelles lorsqu'on les tient dans la flamme d'une bougie. La dissolution de ce sel est un réactif délicat du fer à l'état de protoxide. Elle forme avec les protosels de fer un précipité bleu, dans lequel 3K de la formule du ferricyanure de potassium sont remplacés par 3Fe. Liébig suppose dans ce sel l'existence d'un corps halogène, le *ferricyanogène* ou ferridcyanogène,  $\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ , différant du ferrocyanogène en ce que son poids atomique est double et qu'il est tribasique.

En se combinant avec 3 équiv. d'acide hydrocyanique le sesquicyanure de fer donne l'*acide ferricyanique* ou *ferricyanure d'hydrogène*, 3H,  $\text{Fe}_2\text{Cy}_6$ ; on obtient ce dernier en décomposant le ferricyanure insoluble de plomb par l'hydrogène sulfuré.

*Ferricyanure de fer, bleu de Turnbull*,  $3\text{Fe} + (\text{Cy}_6\text{Fe}_2)$ . — C'est le beau précipité bleu qui tombe lorsqu'on ajoute du ferricyanure de potassium à un protosel de fer. Il se forme par substitution de 3 équiv. de fer à 3 équiv. de potassium. On peut obtenir ce même précipité en ajoutant à un protosel de fer un mélange de prussiate jaune de potasse, de chlorure de soude et d'acide hydrochlorique. La teinte de ce bleu est plus légère et plus délicate que celle du bleu de Prusse. Les fabricants de toiles peintes l'appliquent quelquefois sur le drap rouge de Turquie.

Le *sesquicyanure de cobalt*,  $\text{Co}_2\text{Cy}_3$ , forme avec les autres cyanures une série de sels doubles strictement analogue à la précédente. On représente ces sels comme des composés

d'un corps halogène, le *cobalticyanogène*,  $\text{CO}_2 \text{Cy}_6$ , ou comme des cobalticyanures. Le cobalticyanure de potassium a été découvert par L. Gmelin; on le prépare en chauffant légèrement un mélange de peroxide de cobalt ou le carbonate de cobalt avec une dissolution de potasse saturée d'acide hydrocyanique; de l'hydrogène se dégage en produisant une légère effervescence, et la dissolution fournit, lorsqu'on l'évapore, le sel en question sous la forme de cristaux jaunes-rougeâtres, qu'il faut purifier par une seconde cristallisation. Il est isomorphe avec le ferricyanure de potassium.

Le *sesquicyanure de manganèse*,  $\text{Mn}_2 \text{Cy}_3$ , semble aussi former avec les autres cyanures une classe de sels semblables.

Le *sesquicyanure de chrome*,  $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ , semble exister dans une classe de doubles cyanures du même type.

*Chromocyanure de potassium*,  $\text{K}_3 \text{Cr}_2 \text{Cy}_6$ . — Il se forme par l'évaporation spontanée à l'air d'une dissolution d'hydrate de potasse à laquelle on a ajouté de l'acide hydrocyanique en excès et de l'oxide de chrome. Le liquide acquiert une teinte rouge-brun, et dépose des cristaux jaunes qui sont identiques de forme et de composition avec le ferricyanure et le cobalticyanure de potassium.

*Cyanure de mercure et de potassium*,  $\text{KC}_y + \text{Hg Cy}$ . — On l'obtient en dissolvant le cyanure de mercure dans une solution de cyanure de potassium. Il cristallise en octaèdres réguliers. Le cyanure de mercure forme aussi des sels doubles cristallisables avec les autres cyanures, tels que les cyanures de sodium, de baryum, de calcium, de magnésium, etc. Il se combine aussi avec les chlorures, les bromures, les iodures, avec plusieurs oxisels tels que le chromate et le formiate de potasse,  $2 (\text{KO}, \text{Cr O}_3) + \text{Hg Cy}$  et  $\text{KO}, \text{F} + \text{Hg Cy}$ .

Le *cyanure d'argent*,  $\text{Ag Cy}$ , se dissout dans le cyanure de potassium et d'autres cyanures solubles. Le double cyanure

de potassium et d'argent cristallise en octaèdres. Sa formule est  $K\text{Cy} + \text{Ag}\text{Cy}$ .

Le *bicyanure de platine*,  $\text{Pt}, \text{Cy}_2$ , est envisagé par Liébig comme un radical existant dans la série des composés du platine découverte par M. Dœbereiner. Ce radical est monobasique. On obtient le *platinocyanure de potassium*,  $\text{K}, \text{Pt}\text{Cy}_2 + 3\text{H}\text{O}$ , en exposant à une température voisine du rouge parties égales de platine en éponge et de ferrocyanure de potassium desséché. On dissout ensuite la masse calcinée, et la dissolution, lorsqu'on l'évapore, donne d'abord des cristaux de ferrocyanure de potassium, puis du platinocyanure de potassium. Ce dernier cristallise en prismes minces allongés rhomboïdaux, qui sont bleus par réflexion et jaunes par transmission; leur dissolution ne précipite point le nitrate de plomb; mais elle précipite à peu près tous les autres sels métalliques.

L'*acide platinocyanique* ou *platinocyanure d'hydrogène*,  $\text{H}, \text{Pt}\text{Cy}_2$ , s'obtient en décomposant le platinocyanure de mercure en suspension dans l'eau par un courant de gaz hydrogène sulfuré. Il se présente sous la forme d'une masse cristallisée confusément dont les faces présentent un reflet cuivré; sa dissolution est très fortement acide.

#### Combinaisons oxigénées du cyanogène.

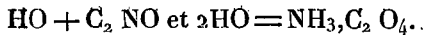
Le cyanogène forme avec l'oxigène les 3 composés suivants qui sont isomériques, savoir :

Acide cyanique. . . . .	$\text{HO}, \text{Cy}\text{O}$ .
Acide fulminique. . . . .	$2\text{HO}, \text{Cy}_2\text{O}_2$ .
Acide cyanurique. . . . .	$3\text{HO}, \text{Cy}_3\text{O}_3$ .

*Acide cyanique*,  $\text{HO} + \text{Cy}\text{O}$ . — Cet acide se forme lorsqu'on fait passer du cyanogène dans une dissolution de potasse caustique ou sur du carbonate de potasse chauffé au rouge, et lorsqu'on calcine le ferrocyanure au contact de

l'air. Il n'existe pas anhydre. L'acide hydraté a été préparé par Wœhler en distillant l'acide cyanurique sec et recueillant le produit dans un récipient entouré de glace.

C'est un liquide transparent très volatil, d'une odeur pénétrante; il est très corrosif et se mêle à l'eau. Peu de temps après sa préparation, ce liquide subit un changement très remarquable; il se convertit avec dégagement de chaleur en une matière blanche solide, la *cyanélide*, qui présente la même composition en centièmes, mais qui est insoluble dans l'eau et les acides dilués. Cette matière se dissout dans les alcalis caustiques avec formation d'ammoniaque, de cyanate et de cyanurate alcalin; sa formule probable est  $\text{NH} + \text{C}_2 \text{O}_2$  (Liébig). L'acide cyanique, lorsqu'il est dissous, rougit le papier de tournesol, et se transforme promptement en bicarbonate d'ammoniaque en s'unissant avec les éléments de 2 équiv. d'eau :



*Cyanates.* — Les cyanates alcalins seuls sont solubles; tous les autres sont insolubles. On les reconnaît à la nature des produits que fournit l'acide cyanique en se décomposant après qu'il a été déplacé par un autre acide. L'ammoniaque forme deux combinaisons avec l'acide cyanique : l'une de ces combinaisons contient plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour former un sel neutre; elle se produit lorsqu'on mélange la vapeur acide avec la vapeur ammoniacale : c'est une substance blanche, lanugineuse, cristalline. Ce cyanate donne de l'ammoniaque lorsqu'on le traite par un alcali, et son acide subit la décomposition ordinaire lorsqu'on le déplace par un autre acide. Mais lorsqu'on le chauffe, soit sec, soit en dissolution, il perd un peu d'ammoniaque en retenant toutefois les éléments d'un cyanate neutre, et se transforme en urée. Ce changement est d'autant plus remarquable que l'urée est une substance qui appartient à l'économie animale.

*Urée ou cyanate anomal d'ammoniaque*,  $C_2O_2N_2H_4 \equiv C_2O_2 + 2NH_2$  (Dumas). — Cette substance a été découverte par Fourcroy et Vauquelin dans l'urine, et a été obtenue ensuite par Woehler en faisant réagir l'acide cyanique sur l'ammoniaque : c'est la première matière d'une nature particulièrement organique que l'on soit parvenu à produire artificiellement. Elle existe sous forme de lactate dans l'urine humaine, et d'hippurate dans celle de vache et d'éléphant (Cap et Henry). L'urine se combine avec la plupart des acides sans les neutraliser; c'est une base faible.

Le procédé suivant est avantageux pour retirer l'urée de l'urine humaine sans faire usage d'alcool. On évapore l'urine fraîche à une douce température au 12° ou au 14°; on la laisse ensuite refroidir et on la filtre. On prend alors pour chaque pinte d'urine une once d'acide oxalique, et on dissout cette quantité dans deux fois son poids d'eau chaude; puis on verse la dissolution dans l'urine concentrée, en agitant continuellement. Il se produit un abondant précipité d'oxalate d'urée. On jette cet oxalate impur sur un filtre, et on le lave légèrement avec une dissolution froide d'acide oxalique; on l'exprime aussi fortement que possible, on le dissout dans l'eau, et on neutralise avec du carbonate de chaux. Dès que la réaction acide a disparu, on jette le tout sur un filtre, et l'on réduit de beaucoup le volume du liquide filtré par l'évaporation, en évitant qu'il entre en ébullition; il dépose des cristaux d'urée par le refroidissement. Ces cristaux sont colorés en brun et possèdent une odeur très désagréable; mais, par une seconde dissolution dans l'eau chaude contenant du noir animal, on obtient l'urée parfaitement blanche et inodore: ainsi obtenue, elle brûle sans laisser sensiblement de cendres, et sa dissolution n'est point troublée par les sels de chaux. Dans les derniers temps de l'évaporation de la première dissolution impure d'urée séparée de l'oxalate de chaux par le filtre, il se forme une certaine quantité de ce



sel qui se rassemble en croûte à la surface, et qu'il faut enlever par la filtration.

On peut aussi préparer l'urée de la manière suivante : on ajoute à de l'urine concentrée son volume d'acide nitrique de la densité de 1,42, en ayant soin d'éviter que la température du liquide s'élève. Cette précaution est nécessaire; car l'urine contient des chlorures qui donnent, par l'action de l'acide nitrique à chaud, du chlore et de l'acide nitreux, qui altèrent l'un et l'autre l'urée. On lave le nitrate d'urée impur qui cristallise, à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique étendu, et on le dessèche en le plaçant sur une tuile ou une brique poreuse bien propre, dans laquelle la liqueur acide s'imbibe. On le redissout et on le décolore au moyen du charbon animal; on le fait cristalliser, puis on le reprend par de l'eau, et l'on traite la dissolution incolore par du carbonate de baryte ou de potasse, jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement neutre; par l'évaporation à une douce chaleur le nitrate de potasse ou de baryte cristallise, et l'urée reste dans l'eau-mère. L'urée peut être ensuite purifiée des sels qui y adhèrent, en la faisant cristalliser dans l'alcool. On peut encore préparer l'urée en grande quantité en décomposant le cyanate insoluble de plomb par l'ammoniaque ou le carbonate de cet alcali.

L'urée cristallise en prismes quadrilatères aplatis; elle est soluble dans son propre poids d'eau froide, dans 4 ou 5 parties d'alcool froid et dans 2 parties d'alcool bouillant; elle fond à 120° cent. La saveur de sa dissolution aqueuse est fraîche comme celle du nitre, irritante et amère. Elle est inaltérable dans l'air sec, et se liquéfie à l'air humide. A une température élevée, elle se décompose en ammoniaque, en cyanate d'ammoniaque et en acide cyanique. Les alcalis ne décèlent point la présence de l'ammoniaque dans la dissolution froide d'urée, ni les sels métalliques celle de l'acide cyanique. Ces deux corps toutefois se séparent à l'état de cyanate d'argent et de nitrate d'ammoniaque lorsqu'on fait

Bouillir l'urée avec du nitrate d'argent. Quand on dissout l'urée dans la potasse fondue ou dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, elle s'empare des éléments de 2 équiv. d'eau, et se convertit en acide carbonique et en ammoniaque.

Le *nitrate d'urée* est soluble dans 8 parties d'eau froide. Il est formé d'un équiv. d'acide nitrique, d'un équiv. d'urée et d'un équiv. d'eau.

L'*oxalate d'urée* cristallise en longs prismes minces qui sont beaucoup moins solubles dans l'eau que le nitrate. Ce sel contient aussi un équiv. d'eau. On peut obtenir les autres sels d'urée en précipitant l'oxalate d'urée par un sel de chaux.

On peut obtenir les combinaisons de l'urée et des autres acides en précipitant l'oxalate d'urée par les sels neutres que forment ces acides avec la chaux. MM. Cap et Henry (1) ont obtenu de la sorte l'hippurate, le lactate, le sulfate, etc., d'urée, qui sont des sels cristallisables.

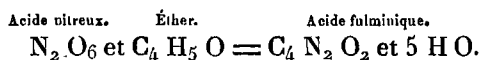
#### Acide fulminique.

Formule de l'acide supposé anhydre :  $C_4N_2O_2 = Cy_2O_2$ .

L'acide fulminique existe dans certains composés fulminants d'argent et de mercure découverts par M. Howard; mais la nature de cet acide a été déterminée par Gay-Lussac et Liébig. Il est bibasique. Quand on le sépare de ses sels par un acide plus puissant, il se décompose en acide hydrocyanique et en d'autres produits. L'acide fulminique s'obtient par l'action de l'acide nitrique et d'alcool en excès sur le nitrate d'argent ou sur le sous-nitrate de mercure. Il se forme différents produits lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur l'alcool, et entre autres l'acide nitreux; 2 équiv. de cet acide et 1 équiv. d'éther se décomposent en

(1) *Bulletin de l'Académie royale de médecine*, Paris, 1838, t. III, p. 220.

présence de l'oxide d'argent ou de mercure, en eau et en acide fulminique qui se combine avec l'oxide métallique.



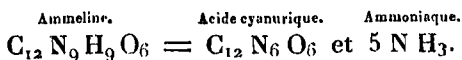
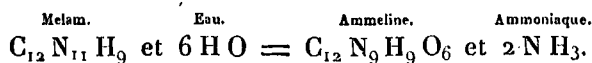
Le fulminate d'argent se forme aussi immédiatement et se précipite lorsqu'on fait passer la vapeur d'acide nitreux dans de l'alcool saturé de nitrate d'argent.

*Fulminates.* — Le sel de *sous-oxide de mercure* se prépare en dissolvant une partie de mercure dans 12 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,36, à une douce chaleur, puis ajoutant 11 parties d'alcool à 80 centièmes, et chauffant le mélange au bain-marie. Il y a une vive réaction; il se dégage des vapeurs d'éther nitreux, du mercure métallique se précipite, et bientôt le fulminate de mercure se dépose en cristaux opaques grenus qu'on peut, lorsqu'ils sont froids et desséchés, laver à la température ordinaire. Ce sel cristallise, par le refroidissement de sa dissolution dans l'eau bouillante, en aiguilles fines et soyeuses, ce qui permet de le séparer du mercure métallique. Le fulminate de mercure détone fortement par la percussion ou quand on le broie entre deux corps durs. Lorsqu'on met ce sel dans la flamme d'une bougie, il brûle en produisant une faible explosion. Mêlé intimement avec 6 parties de salpêtre, il constitue la poudre fulminante qui sert à fabriquer des capsules en cuivre pour les fusils à percussion. Le fulminate d'argent se prépare comme le sel de mercure; mais il faut employer deux fois plus d'alcool. Il détone plus fortement que le sel de mercure par la percussion et par la chaleur. On n'enlève à ce sel que la moitié de sa base par un alcali, et il se forme un sel contenant un équiv. d'alcali et un équiv. d'oxide d'argent comme base. L'acide nitrique en précipite un fulminate acide d'argent dont la seconde base est l'eau. Il est cristallisable et plus soluble que le sel neutre. L'acide hydrochlorique, en réagissant sur le fulminate d'argent, produit

un nouvel acide contenant du chlore, l'*acide chlorocyanhydrique*, dont la formule probable est  $H_2 + C_2 N Cl_5$  (Gay-Lussac et Liébig).

#### Acide cyanurique.

Formule de l'acide cristallisé dans l'eau :  $3 HO, Cy_3 O_3 + 4 HO +$ . L'acide cyanurique a été découvert par Schéele et examiné par Sérullas; mais sa véritable constitution a été établie par Liébig et Wœhler. Il se forme dans des circonstances variées : dans la décomposition de l'urée par la chaleur; dans la distillation de l'acide urique; lorsque le chlorure solide de cyanogène se décompose par la chaleur, etc. M. Liébig recommande de le préparer avec le melam (p. 401). On dissout le melam, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide sulfurique concentré, et l'on verse le liquide acide dans à peu près 30 parties d'eau, puis l'on fait bouillir pendant quatre ou cinq jours, jusqu'à ce que le liquide ne donne plus de précipité d'ammelide par l'ammoniaque, et l'on a soin de remplacer de temps en temps l'eau évaporée. Par l'évaporation on obtient des cristaux d'acide cyanurique colorés en brun, que l'on peut décolorer par des cristallisations répétées, ou, si ce moyen ne réussit point, on dissout ces cristaux dans l'acide sulfurique, et l'on verse la dissolution dans de l'eau; le précipité blanc que l'on obtient ainsi donne des cristaux incolores d'acide cyanurique lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillante et qu'on laisse refroidir. Le melam, en se dissolvant dans l'acide sulfurique, se transforme en ammoniaque et en ammelide, et celle-ci, par l'influence de l'acide étendu d'eau, se décompose en acide cyanurique et en ammoniaque. Cette décomposition est exprimée par les formules suivantes :



L'acide cyanurique a une saveur faiblement acide. Il est légèrement soluble dans l'eau froide, et se dissout dans 24 parties d'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent de cette dissolution par le refroidissement sont des prismes obliques à base rhombe ; ils contiennent 4HO, qu'ils perdent à l'air à la température ordinaire. L'acide cyanurique s'obtient anhydre et cristallisé de sa dissolution nitrique ou hydrochlorique bouillante. Un équiv. d'acide cyanurique se décompose par la distillation sèche en 3 équiv. d'acide cyanique hydraté, dont il contient les éléments. L'acide cyanurique se dissout à l'aide de la chaleur dans les acides minéraux concentrés, sans décomposition ; mais il se décompose par une ébullition prolongée en acide carbonique et en ammoniaque.

*Cyanurates.* — Dans ces sels, les 3 équiv. d'eau de l'hydrate d'acide cyanurique sont remplacés en totalité ou en partie par un oxide métallique.

*Chlorure gazeux de cyanogène, Cy Cl.* — La manière la plus convenable de le préparer consiste à faire passer du chlore en excès dans une dissolution aqueuse d'acide hydrocyanique ; on dégage ensuite le chlorure de cyanogène par la chaleur. C'est un gaz qui, à la température ordinaire, possède une odeur pénétrante insupportable et qui provoque les larmes. A 18°, il cristallise en longues aiguilles semblables à la glace. Il subit une métamorphose quand on l'abandonne à l'état liquide dans un tube fermé, il laisse déposer un chlorure solide de cyanogène qui est isomérique avec le chlorure liquide (Persoz). Il se combine avec l'ammoniaque, et forme un composé qui a pour formule :  $Cy Cl + 2 NH_3$ .

*Chlorure solide de cyanogène, Cy<sub>3</sub> Cl<sub>3</sub>.* — Ce sel correspond à l'acide cyanurique. Il se forme quand on expose un mélange de chlore sec et d'acide hydrocyanique à l'action directe des rayons solaires. Il est blanc, et en se sublimant donne des aiguilles diaphanes. Lorsqu'on le fait digérer

dans l'eau chaude, il se décompose en acide hydrochlorique et en acide cyanurique. Il se combine aussi avec l'ammoniaque; la combinaison a pour formule  $Cy_3 Cl_3 + 3 NH_3$ .

*Bromure de cyanogène*, Cy Br. — Il cristallise en cubes, et devient gazeux à 15°.

*Iodure de cyanogène*, Cy I. — Il se présente sous la forme de flocons neigeux blancs et cristallins qui se volatilisent à 45° cent.

#### Sulfocyanogène.

Sa formule, tel qu'il existe en combinaison, est  $Cy S_2$ : c'est donc du bisulfure de cyanogène.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution concentrée de sulfocyanure de potassium, il se précipite une matière solide d'un beau jaune que l'on considèrerait comme du sulfocyanogène; mais M. Parnell a fait voir qu'elle diffère de celui-ci, et il l'a nommé métasulfocyanogène. Le sulfocyanogène, tel qu'il existe dans les sulfocyanures, n'a point été encore isolé.

*Acide hydrosulfocyanique*,  $H + Cy S_2$ . — On l'obtient en décomposant le sulfocyanure basique de plomb par l'acide sulfurique étendu, et achevant la décomposition par l'hydrogène sulfuré; c'est un liquide incolore d'une saveur acide qui se décompose de lui-même à l'air en plusieurs produits. On ne l'a point encore obtenu anhydre; il colore en rouge la dissolution d'un persel de fer, et n'est point vénéneux.

*Sulfocyanure de potassium*, K, Cy S. — On prépare ce sel de la manière suivante; on prive le ferrocyanure de potassium de son eau de cristallisation par la chaleur; on le pulvérise et on le mélange avec son poids de fleur de soufre; on introduit ce mélange dans un vase en fer, et on l'y maintient pendant une demi-heure dans un état de fusion, à une température telle que le soufre n'entre point en ébullition et qu'il ne se forme point des bulles de gaz dans la masse fondue. Il ne se dégage point de cyanogène ni des produits de sa décompo-

sition, et cette masse fondue est un mélange de sulfocyanure de potassium et de sulfocyanure de fer avec un excès de soufre. Ces deux sulfocyanurés se dissolvent dans l'eau et donnent une dissolution d'abord incolore, mais qui rougit bientôt par l'action de l'oxygène sur le sulfocyanure de fer. Pour se débarrasser du fer, on traite la dissolution bouillante des deux sulfocyanures par du carbonate de potasse tant qu'il se précipite du carbonate de fer, et on filtre le liquide. Lorsqu'on évapore ce liquide, il donne des cristaux de sulfocyanure de potassium que l'on peut séparer du carbonate de potasse qu'il renferme, en le dissolvant et le faisant cristalliser de nouveau. Ce sel cristallise en longs prismes striés blancs anhydres qui ont l'aspect et la saveur de nitrate de potasse; ils sont déliquescents à l'air humide et sont très solubles dans l'alcool chaud, d'où ils se déposent par le refroidissement. Le sulfocyanure de potassium communique une couleur rouge de sang aux dissolutions des sels de peroxide de fer. On l'emploie pour reconnaître ce métal à son degré supérieur d'oxidation. La solution rouge se décolore complètement par une moyenne dilution dans l'eau lorsque le fer n'est point en excès. On a trouvé du sulfocyanure de potassium dans la salive de l'homme et du mouton.

Le *sulfocyanure neutre de plomb* se dépose en cristaux jaunes, opaques, brillants, lorsqu'on mélange deux dissolutions concentrées, l'une d'acétate de plomb, l'autre de sulfocyanure de potassium.

Le *sulfocyanure basique*,  $\text{Pb, Cy S}_2 + \text{PbO}$ , se forme lorsqu'on projette le sel neutre dans l'eau bouillante, ou lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb tribasique au sulfocyanure du potassium: c'est une poudre jaunâtre cristalline insoluble dans l'eau.

#### Produits de la décomposition du sulfocyanogène.

*Métasulfocyanogène*,  $\text{C}_{12} \text{N}_6 \text{S}_{12} \text{H}_3 \text{O}$  (Parnell). — C'est la substance jaune qui se précipite lorsqu'on fait réagir le

chlore sur le sulfocyanure de potassium en solution dans l'eau, et il se forme du chlorure de potassium. On l'obtient aussi par l'action de l'acide nitrique sur le même sel. Le métasulfocyanogène se dissout complètement dans une solution de potasse caustique. Lorsqu'on ajoute un acide à cette dissolution, il se forme un précipité jaune citron et une petite quantité d'une matière qui n'a été que peu examinée. Le précipité jaune est l'*acide hydrothiocyanique* de M. Parnell, dont la formule probable est  $C_{10} N_5 S_{12} H_6 O_2 = H_4 Cy_5 S_{12} + 2 HO$ . Les thiocyanures neutres contiennent 4 équiv. de métal au lieu de  $H_4$ ; et quand ils sont insolubles, ils ont une couleur jaune, tandis que les thiocyanures, combinés avec les oxides métalliques, sont noirs (1).

*Mellon*,  $C_6 N_4$ . — Ce radical a été obtenu par Liébig: c'est le résidu fixe de la distillation sèche du métasulfocyanogène à la chaleur rouge; il se volatilise en même temps du sulfure et du bisulfure de carbone. — M. Liébig suppose que 4 équiv. de sulfocyanogène ( $C_8 N_4 S_8$ ) se décomposent en 1 équiv. de mellon ( $C_6 N_4$ ), en 4 équiv. de soufre ( $4S$ ) et en 2 équiv. de bisulfure de carbone ( $C_2 S_4$ ). Mais M. Parnell a observé dans la décomposition du métasulfocyanogène, en outre des produits que je viens de citer, de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide hydrosulfocyanique; si bien qu'il suppose que 3 équiv. de métasulfocyanogène se décomposent en 4 équiv. de mellon,  $C_{24} N_{16}$ , en 2 équiv. d'acide hydrosulfocyanique,  $S_4 C_4 N_2 H_2$ , en 4 équiv. d'hydrogène sulfuré,  $H_4 S_4$ , en 8 équiv. de bisulfure de carbone,  $C_8 S_{16}$ , en 12 équiv. de soufre,  $S_{12}$ , et en 3 équiv. d'eau,  $H_3 O_3$ .

Le mellon est une poudre jaune-citron insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides dilués. Il se décompose au rouge blanc en 3 équiv. de cyanogène et en 1 volume d'azote. C'est un corps halogène; il se combine directement avec le potassium, avec dégagement de lumière et formation d'un

(1) *Philosop. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, vol. XVII, p. 249.



*mellonure de potassium*; en se combinant avec l'hydrogène il forme l'acide *hydromellonique*.

*Acide cyanilique*,  $C_6N_3H_3O_6$  (Liébig).—Le mellon se décompose par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant; il se produit un dégagement de gaz, et le liquide cède par l'évaporation l'acide cyanilique en octaèdres anhydres incolores. Cet acide possède la même composition que l'acide cyanurique, et cristallise dans l'eau avec 4 HO. Lorsque l'acide nitrique a réagi sur le mellon, il contient de l'ammoniaque; cet acide est le seul qui fasse subir cette transformation au mellon.

Une solution de potasse bouillante dissout le mellon avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un sel qui cristallise en aiguilles blanches. Ce sel n'a point été suffisamment examiné.

*Acide hydrosulfocyanique*,  $CyS_3H$  (Woskresensky).—C'est une matière jaune insoluble dans l'eau, qui se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide hydrochlorique dans du sulfocyanure de potassium. Il est soluble dans l'alcool bouillant.

*Melam*,  $C_{12}N_{11}H_9$  (Liébig).—C'est l'un des produits de la décomposition par la chaleur du sulfocyanure d'ammonium. On le prépare en chauffant un mélange sec de sulfocyanure de potassium avec 2 fois son poids de sel ammoniac, à une température comprise entre 180 et 200°; il se dégage de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et du bisulfure de carbone, et le melam resté en mélange avec le chlorure de potassium, dont on le débarrasse au moyen de l'eau pure. Le melam est une poudre blanche-grisâtre, cristalline, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il se décompose par la chaleur en mellon et en ammoniaque.

*Melamine*,  $C_6N_6H_6$  (Liébig).—C'est une base salifiable qui se forme lorsqu'on traite le melam par une partie d'hydrate de potasse dissoute dans 20 parties d'eau, et qu'on maintient le mélange à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur

devienne parfaitement claire. Un équiv. de melam avec 2 équiv. d'eau donnent 1 équiv. de melamine et 1 équiv. d'ammeline. La melamine se dépose de sa dissolution concentrée, et par le refroidissement, en octaèdres transparents, incolores ou légèrement jaunâtres. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante; mais sa dissolution ne s'effectue que lentement; elle est neutre au papier réactif, insoluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on chauffe fortement la melamine desséchée, elle se sublime pour la plus grande partie sans se décomposer. La melamine en se dissolvant dans les acides étendus forme des sels cristallisables.

*Ammeline*,  $C_6N_5H_5O_2$  (Liébig). — La solution alcaline d'où la melamine se précipite à l'état cristallin contient encore de l'ammeline en dissolution; on sépare celle-ci sous forme d'un précipité gélatineux en neutralisant la potasse par l'acide acétique. On lave ce précipité et on le redissout dans l'acide nitrique; la dissolution donne, lorsqu'on l'évapore, des cristaux de nitrate pur d'ammeline, que l'on dissout dans l'eau, et dont on précipite l'ammeline par du carbonate d'ammoniaque. On peut aussi obtenir l'ammeline en dissolvant le melam dans l'acide hydrochlorique étendu et bouillant.

L'ammeline cristallise en belles aiguilles soyeuses et brillantes; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; mais elle se dissout dans les alcalis caustiques. C'est une base faible; elle ne se combine qu'avec les acides puissants. Ses sels sont cristallins, et présentent une réaction acide; l'eau en précipite l'ammeline.

*Ammelide*,  $C_{12}N_9H_9O_6$  (Liébig). — C'est un produit de la décomposition du melam, de la melamine et de l'ammeline par les acides concentrés. On traite la dissolution acide par l'alcool, et on lave l'ammelide à l'eau froide. On peut la purifier en la reprenant par l'acide nitrique et la précipitant par du carbonate d'ammoniaque. C'est une poudre insoluble

dans l'eau, l'alcool et l'éther; soluble dans les alcalis et les acides puissants. Elle forme avec l'acide nitrique un composé cristallin qui se décompose par l'eau. Lorsqu'on fait bouillir longtemps les acides nitrique et sulfurique dilués sur l'ammelide, ils la convertissent en ammoniaque et en acide cyanurique.

*Hydrosulfures de cyanogène.*— L'hydrogène sulfuré sec ne se combine point avec le cyanogène lorsqu'on mêle ces deux gaz sous le mercure; mais si l'on ajoute au mélange une petite quantité d'eau, les gaz s'y condensent, et par l'évaporation on obtient des cristaux minces colorés en jaune dont la composition est exprimée par la formule  $C_4 N_2 H_3 S_3$ ; c'est de l'allantoïne dans laquelle l'oxygène a été remplacé par du soufre (Wœlckel). Lorsqu'on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de cyanogène, le liquide jaunit bientôt et laisse déposer une matière cristalline d'une belle couleur rouge-orange, quand on le refroidit artificiellement. Cette matière a été découverte par Wœhler; sa formule est  $C_2 NHS + HS$ ; celle de sa combinaison avec le plomb est  $C_2 NHS + PbS$  (Wœlckel).

*Acide sulfocyanhydrique et hydrogène sulfuré.*— Zeise a obtenu une combinaison de ces deux acides, en faisant réagir de l'ammoniaque gazeuse sur le bisulfure de carbone dissous dans l'alcool. — La formule empirique de cette combinaison est :  $Cy S_3 H_2$ .

#### Acide urique et produits de sa décomposition.

Ces produits forment une série bien définie de composés qui semblent contenir, d'après leur analyse, le cyanogène et l'oxide de carbone. M. Liébig rallie les différents membres de cette série à un radical commun, l'*urile*, qui lui-même est une combinaison de 2 équiv. de cyanogène et de 4 équiv. d'oxide de carbone, en désignant l'urile,  $2 Cy + 4 CO = C_8 N_2 O_4$ , par *U*.

Les combinaisons que forme ce radical sont représentées par les formules :

Formules rationnelles.		Formules empiriques.
Ul + 1 équiv. d'urée	= Acide urique	= $C_{10} N_4 H_4 O_6$
Ul + O <sub>2</sub> + 4 H O	= Alloxane	= $C_8 N_2 H_4 O_{10}$
Ul + O + 5 H O	= Alloxantine	= $C_8 N_2 H_5 O_{10}$
Ul + 1 équiv. d'ammoniaque + 2 H O	= Uramile	= $C_8 N_3 H_5 O_6$

#### Acide urique.

Formule,  $C_{10} N_4 H_4 O_6$  ou  $Ul + (C_2 O_2 + 2 NH_2)$ . — Cet acide existe dans l'urine de tous les animaux carnivores, et forme la base de la plupart des concrétions urinaires. Il constitue, en combinaison avec l'ammoniaque, la partie blanche des excréments des oiseaux. Cet urate est renfermé en grande quantité dans le *guano* ou excréments putréfiés de certains oiseaux aquatiques, qui recouvrent la surface des îlots de la côte du Pérou et du Chili. On s'en sert comme engrais.

L'acide urique se prépare de la manière la plus convenable avec les excréments de serpents. On réduit l'urine solide du serpent boa en poudre fine, et on l'ajoute à une dissolution très étendue et bouillante de potasse, en quantité suffisante pour ne dissoudre qu'une partie de l'acide urique, et l'on continue à faire bouillir jusqu'à ce que la masse qui ne s'est point dissoute semble être tout-à-fait blanche.

On laisse alors refroidir; on jette le tout sur un filtre en calicot, et on lave jusqu'à ce que l'eau passe à peu près incolore. La masse blanche qui reste sur le filtre est de l'urate de potasse; on la dissout dans une autre quantité d'alcali caustique; on filtre la dissolution et on la fait bouillir pendant qu'on y ajoute peu à peu un excès d'acide hydrochlorique étendu. On peut laver l'acide urique qui se précipite par décantation, et ensuite sur un filtre. On l'obtient ainsi parfaitement blanc. On peut retirer une nouvelle quantité d'acide urique en sursaturant d'acide hydrochlorique le

liquide brun que l'on sépare de l'urate de potasse par le filtre; mais ce produit est coloré en brun.

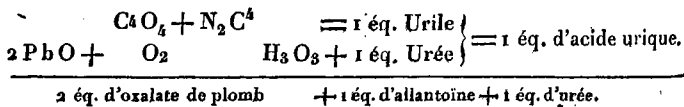
L'acide urique cristallise en petites paillettes soyeuses, d'un blanc éclatant; il est inodore, insipide, ne perd rien à 100°. Cet acide est à peu près insoluble dans l'eau froide; il lui faut, suivant Prout, 10,000 p. d'eau pour se dissoudre à 15,5; il n'est que très légèrement soluble dans l'eau chaude. Sa dissolution ne rougit que faiblement le papier de tournesol. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et s'en précipite par l'eau; il est aussi plus soluble dans l'acide hydrochlorique concentré que dans l'eau. L'acide urique se dissout dans l'acide nitrique en produisant une vive effervescence. Les gaz qui se dégagent renferment des volumes égaux d'acide carbonique et d'azote. La dissolution contient de l'alloxane, de l'alloxantine, de l'urée, de l'acide parabanique et de l'ammoniaque. La liqueur concentrée devient rouge-pourpre (par la murexide) quand on ajoute de l'ammoniaque en excès. Cette coloration est l'un des caractères qui servent à reconnaître l'acide urique (Liébig).

*Urates.* — Les oxides métalliques semblent se combiner avec l'acide urique sans déplacer l'eau basique de l'acide. Les urates des alcalis et des terres alcalines sont à peine solubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'eau bouillante. L'urate d'ammoniaque se dissout, suivant le docteur Prout, dans 480 p. d'eau à 15,5. L'urate de potasse forme des paillettes cristallines, solubles dans à peu près 500 p. d'eau froide. Ce sel est plus soluble dans l'eau bouillante, surtout lorsque cette eau renferme un excès d'alcali. Tous les urates sont décomposés par l'acide acétique. L'urate de soude forme la plus grande partie des concrétions goutteuses.

#### Allantoïne.

Formule :  $C_4 H_3 N_2 O_3$  ou  $Cy_2 + 3HO$  (Liébig et Wœhler).

C'est une substance cristalline que l'on trouve dans la liqueur allantoïque des vaches et que l'on obtient artificiellement en traitant l'acide urique par l'oxide puce (peroxide) de plomb. La liqueur allantoïque de la vache, concentrée par une douce chaleur jusqu'au quart de son volume, laisse déposer par le refroidissement l'allantoïne en cristaux, qui, après avoir été traités par le charbon animal, sont parfaitement purs. Pour préparer l'allantoïne au moyen de l'acide urique, on fait bouillir une partie de cet acide avec deux parties d'eau, et l'on y ajoute de l'oxide puce de plomb par petites portions, tant que cet oxide se décolore. Le liquide filtré bouillant et concentré par l'évaporation laisse déposer l'allantoïne en cristaux que l'on peut purifier par de nouvelles cristallisations. Dans la formation de l'allantoïne, 2 équiv. d'oxide puce de plomb cèdent la moitié de leur oxigène, qui, avec 3 équiv. d'eau, réagit de manière à produire 2 équiv. d'acide oxalique, 1 équiv. d'allantoïne et 1 équiv. d'urée.



L'allantoïne cristallise en prismes brillants incolores, dérivés du rhomboèdre. Elle est insipide, neutre au papier réactif, soluble dans 160 p. d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante. Elle se dissout dans l'acide nitrique; la dissolution se décompose, lorsqu'on la fait bouillir, en dégageant des vapeurs nitreuses. Elle se dissout aussi dans une dissolution chaude d'un alcali ou d'un carbonate alcalin, et cristallise sans altération de ses dissolutions. L'allantoïne contient les éléments de l'oxalate anhydre d'ammoniaque moins 3 équiv. d'eau. Cette circonstance rend compte de sa conversion, par les solutions alcalines bouillantes, en acide oxalique et en ammoniaque. Lorsqu'on

ajoute quelques gouttes d'ammoniaque à une solution bouillante d'allantoïne dans l'eau, et ensuite du nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc dont la composition est exprimée par la formule suivante :  $C_8 N_4 H_5 O_5 + Ag O$ , c'est-à-dire 2 équiv. d'allantoïne,  $C_8 N_4 O_6, H_6$ , dans laquelle 1 équiv. est remplacé par 1 équiv. d'oxide d'argent. On a aussi nommé l'allantoïne acide allantoïque.

#### Alloxane.

Formule :  $C_8 N_2 H_4 O_{10}$ . — C'est l'acide érythrique de Brugnatelli. Il a été trouvé par Liébig et Wœhler dans la décomposition de l'acide urique.

Ces chimistes recommandent, pour la préparer, d'ajouter l'acide urique peu à peu à de l'acide nitrique de 1,35, qui le dissout avec effervescence.

« L'action doit être modérée, et si l'on chauffe, ce doit être avec précaution. Dès qu'il commence à se former des cristaux dans le liquide, il faut cesser d'ajouter de l'acide urique. On laisse refroidir ce liquide, et il devient demi-solide par la formation de cristaux d'alloxane. On jette la masse sur un entonnoir, et quand elle a bien égoutté, on la lave avec de l'eau à 0°, afin d'enlever le liquide acide qui reste interposé entre les cristaux. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans l'eau bouillante et les faisant cristalliser de nouveau.

» On peut ajouter encore de l'acide urique au liquide que l'on a séparé des premiers cristaux, et opérer comme précédemment. De cette manière, une certaine quantité d'acide nitrique peut donner quatre à cinq cristallisations d'alloxane. L'eau-mère abandonne une très grande quantité d'acide parabanique d'oxalurate d'ammoniaque ou murexide lorsqu'on la traite convenablement. Par ce procédé, Grégory retire de 100 parties d'acide urique 65 parties d'alloxane anhydre, ce qui représente au moins 90 parties de cristaux hydratés. » (*Turner's Elem. of Chem. by Liebig and Gregory.*)

L'alloxane cristallise en octaèdres incolores à base rhombe d'un grand éclat. Ils contiennent 6 équiv. d'eau, et sont efflorescents. Une dissolution d'alloxane saturée à chaud donne par le refroidissement des prismes rhomboïdaux obliques qui sont anhydres. Elle est très soluble dans l'eau, rougit les couleurs végétales et colore l'épiderme en pourpre. Elle se convertit par l'action des acides en acide alloxanique, et lorsqu'on la fait bouillir avec un alcali, elle se transforme en urée et en acide mésoxalique. L'oxide puce de plomb la transforme, à l'aide de la chaleur, en urée et en carbonate de plomb mélangé de quelques traces d'oxalate de plomb. Elle se transforme en alloxantine par l'action de l'hydrogène sulfuré, du protochlorure d'étain ou du zinc métallique avec l'acide hydrochlorique. L'ammoniaque en excès la convertit en acide mycomélinique, l'acide nitrique en acide parabanique, l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique en alloxantine, l'acide sulfureux en ammoniaque et en thionurate d'ammoniaque, l'alloxantine et l'ammoniaque en murexide (Liébig).

*Acide alloxanique* (supposé anhydre),  $C_4 N_2 HO_4$ . — Cet acide est le produit de la métamorphose de l'alloxane par les alcalis caustiques. L'acide anhydre renferme les éléments d'un demi-équiv. d'alloxane moins un équiv. d'eau.

*Acide mésoxalique* (hydraté),  $4 HO + C_6 O_9 H$ , ou plutôt  $2 HO + C_3 O_4$ . — C'est l'un des produits qui se forment lorsqu'on fait bouillir une dissolution saturée d'alloxanate de baryte ou de strontiane. Cet acide se forme aussi quand on verse goutte à goutte une dissolution d'alloxane dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb. Il forme un précipité grenu très lourd de mésoxalate de plomb, tandis qu'il ne reste rien dans la liqueur acide que l'excès d'acétate de plomb et de l'urée pure. On peut obtenir l'acide mésoxalique en traitant le sel qu'il forme avec l'oxide de plomb par l'acide sulfurique étendu. Cet acide et le précédent sont des acides puissants.



*Acide micomélinique*,  $C_{16}N_8H_{10}O_{10}$ . — On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque en excès à une dissolution d'alloxane, et en portant le mélange à l'ébullition. Il est presque insoluble dans l'eau froide, et se précipite sous la forme d'une matière jaune gélatineuse qui donne par la dessiccation une poudre poreuse.

*Acide parabanique*,  $2HO + C_6N_2O_4$ . — C'est l'un des produits de la décomposition de l'acide urique ou de l'alloxane par l'acide nitrique. Il a été découvert par Liébig et Wöhler. On le prépare en dissolvant 1 partie d'acide urique ou d'alloxane dans 8 parties d'acide nitrique d'une force moyenne; on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, et on l'abandonne à elle-même afin qu'elle cristallise. L'acide parabanique donne des cristaux qui sont des prismes d'une saveur très acide analogue à celle de l'acide oxalique. Il est très soluble dans l'eau, et ne s'effleurit point à l'air ou par l'action de la chaleur, et se volatilise en partie.

*Acide oxalurique*,  $HO + C_6N_2H_3O$ . — On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à une solution bouillante d'acide parabanique, ou en sursaturant d'ammoniaque une solution récemment préparée d'acide urique dans l'acide nitrique. Il se forme par l'évaporation des cristaux d'oxalurate d'ammoniaque. L'acide que l'on sépare de ce sel est une poudre d'un blanc éclatant, légère et cristalline; sa saveur est très acide, et elle rougit le tournesol. La dissolution aqueuse de cet acide se décompose complètement par l'ébullition, et se résout en acide oxalique et en oxalate d'urée. L'acide oxalurique résulte de la combinaison des éléments de l'acide parabanique avec 2 équiv. d'eau. L'acide cristallisé contient les éléments de 2 équiv. d'acide oxalique et de 1 équiv. d'urée. Il peut être considéré comme de l'acide urique dans lequel l'uryle est remplacé par de l'acide oxalique (Liébig).

*Acide thionurique*,  $HO + C_8N_3H_5O_6(S_2O_6)$ . — C'est un acide bibasique; il se produit par l'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque sur l'alloxane. Lors-

qu'on le retire du thionurate de plomb par l'hydrogène sulfuré, il cristallise en aiguilles très fines. Il est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, et possède une saveur acide. Il contient les éléments d'un équiv. d'alloxane, d'un équiv. d'ammoniaque et de 2 équiv. d'acide sulfureux. Lorsqu'on vient à chauffer l'acide thionurique, 2 équiv. d'oxygène se réunissent à 2 équiv. d'acide sulfureux, tandis que les éléments de l'urile, de l'ammoniaque et de l'eau se combinent et donnent naissance à l'uramile.

*Uramile*,  $C_8 N_3 H_5 O_6$ . — On prépare l'uramile en ajoutant de l'acide hydrochlorique à une dissolution saturée et bouillante de thionurate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle soit fortement acide; on continue à chauffer jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler, et on le laisse refroidir. L'uramile cristallise en houppes minces et dures, ou se présente sous la forme d'une poudre blanche composée d'aiguilles très fines et soyeuses. Il est à peine soluble dans l'eau, totalement insoluble dans l'eau froide, se dissout dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques, et en est précipité sans altération par les acides. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de potasse et les acides dilués sur l'uramile, il se convertit en acide uramilique en dégageant de l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale d'uramile se colore à l'air en rouge pourpre, et laisse déposer des aiguilles cristallines colorées en vert et d'un éclat métallique. Au contact des oxides de mercure et d'argent, il se décompose par l'ébullition en murexide, et réduit ces oxides à l'état métallique.

*Acide uramilique*,  $C_{16} N_5 H_{10} O_{15}$ . — On l'obtient en ajoutant à la dissolution saturée de thionurate d'ammoniaque dans l'eau froide une petite quantité d'acide sulfurique, et évaporant au bain-marie. Au bout de quelque temps, l'acide uramilique se dépose en prismes transparents, d'un aspect vitreux, ou en aiguilles soyeuses. Il est soluble dans 6 ou 8 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante.

La dissolution est faiblement acide. Lorsque l'acide uramique se forme, 2 équiv. d'uramile s'unissent avec les éléments de 3 équiv. d'eau, et abandonnent en même temps les éléments d'un équiv. d'ammoniaque.

#### Alloxantine.

Formule :  $C_8 N_2 H_5 O_{10}$ . — L'alloxantine a été signalée pour la première fois par le docteur Prout parmi les produits de la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique. Plus tard, elle a été étudiée par MM. Liébig et Wœhler, qui ont donné aussi plusieurs procédés pour la préparer : 1° *au moyen de l'acide urique*. — On fait bouillir une partie d'acide urique avec 32 parties d'eau, et l'on ajoute de l'acide nitrique étendu par petites portions jusqu'à ce que l'acide urique soit dissous complètement, et l'on évapore ensuite la liqueur aux deux tiers. Dans le cours de quelques jours ou quelquefois au bout de quelques heures, l'alloxantine se dépose en cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations ; 2° *au moyen de l'alloxane*. — On la produit en grande quantité en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'alloxane. Il se dépose d'abord du soufre, et cette dissolution se prend en une masse de cristaux d'alloxantine que l'on sépare du soufre en les dissolvant dans l'eau bouillante par l'évaporation. L'alloxantine cristallise à l'état pur. — 3° En exposant l'alloxane à l'action d'une batterie voltaïque, l'oxygène se rend au pôle positif et l'alloxantine se dépose en croûtes cristallines au pôle négatif.

L'alloxantine cristallise en prismes obliques à quatre pans qui sont incolores ou légèrement jaunes, durs, et qui se réduisent facilement en poudre fine ; ils deviennent rouges dans l'air chargé d'ammoniaque, et prennent un reflet métallique vert. Ces cristaux ne s'altèrent point à 100°, mais à 150° cent. Ils perdent 3 équiv. d'eau ; ils sont à peine solubles dans

l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. La dissolution rougit le papier de tournesol. Lorsqu'on chauffe l'alloxantine avec une dissolution de chlore ou avec de l'acide nitrique très concentré, elle se transforme en alloxane; elle produit dans les sels d'argent un précipité noir d'argent métallique; elle est décomposée par les alcalis; l'eau de baryte produit dans sa dissolution un précipité violet qui se décolore par la chaleur et disparaît enfin entièrement. Par l'action de l'acide sulfurique bouillant, 2 équiv. d'alloxane se convertissent, avec le concours de 2 équiv. d'eau, en 1 équiv. d'alloxantine, 3 équiv. d'acide oxalique, 2 équiv. d'ammoniaque et 2 équiv. d'acide carbonique.

La formation de l'alloxantine est expliquée par Liébig de la manière suivante : par l'action de l'acide nitrique, l'uryle de l'acide urique se combine avec 1 équiv. d'oxygène et avec les éléments de 5 équiv. d'eau; en donnant ainsi naissance à 1 équiv. d'alloxantine et à du peroxide d'azote,  $\text{NO}_4$ , qui, en présence de l'eau, est converti en acide nitreux et en acide nitrique. L'acide nitreux se décompose avec la moitié de l'urée mise en liberté, tandis que l'autre moitié de l'urée forme avec l'acide nitrique du nitrate d'urée. En la préparant au moyen de l'alloxane, 1 équiv. d'oxygène de ce dernier se combine avec l'hydrogène de l'acide sulfurique pour former de l'eau qui reste en combinaison avec l'alloxantine. Le soufre mis en liberté se dépose.

*Produits de la décomposition de l'alloxantine.* — Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante d'alloxantine, il se fait un dépôt abondant de soufre; et si l'on sature la liqueur avec de l'ammoniaque, un sel cristallise en aiguilles incolores dont la formule est  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_7\text{O}_8$ , et que l'on considère comme une combinaison d'un nouvel acide, l'*acide dialurique*, avec l'ammoniaque. Cet acide donne différents produits quand on le sépare de l'ammoniaque. On obtient l'un de ces produits, l'*alloxantine dimorphe*, en exposant et évaporant la dissolution du sel ammoniacal

précèdent au contact de l'air avec de l'acide sulfurique ou hydrochlorique étendu. Cette matière a la même composition que l'alloxantine, mais diffère de celle-ci quant à la forme. Lorsqu'on mêle des solutions bouillantes de sel ammoniac et d'alloxantine, le mélange se colore subitement en rouge pourpre, puis se décolore peu à peu en se troublant, et dépose des lamelles incolores brillantes d'uramile qui devient rouge-rose par la dessiccation. Le liquide contient, après sa décomposition, de l'alloxane et de l'acide hydrochlorique libre. Lorsqu'on chauffe une solution d'alloxantine avec de l'ammoniaque caustique, il se forme de l'uramile et du mycomélinat d'ammoniaque, qui se décomposent ensuite en d'autres produits par l'action prolongée de l'ammoniaque et de l'air. Une dissolution d'alloxantine récemment préparée absorbe l'oxygène de l'air peu à peu et dépose des cristaux d'oxalurate d'ammoniaque.

#### Murexide.

Formule :  $C_{12} N_5 H_6 O_8$  (Liébig et Wœhler).— Ce beau produit de la décomposition de l'acide urique a été décrit pour la première fois par Prout, sous le nom de purpurate d'ammoniaque. On peut obtenir la murexide en évaporant une dissolution d'acide urique dans l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle acquière une couleur rouge pelure d'oignon. On laisse refroidir la liqueur jusqu'à  $60^\circ$  cent. ; et alors on y ajoute un excès d'ammoniaque caustique ; on l'étend de la moitié de son volume d'eau bouillante et on la laisse refroidir. La murexide se forme toutes les fois qu'on traite un des produits de la décomposition de l'acide urique par l'ammoniaque à l'abri ou au contact de l'air (Liébig). Le procédé suivant, proposé par Liébig et légèrement modifié par Grégory, semble être le plus sûr et celui qui en donne la plus grande quantité.

On dissout 7 grains d'alloxane anhydre et 4 grains d'alloxantine dans 240 grains d'eau bouillante, et l'on ajoute 80 grains d'une solution froide et concentrée de carbonate

d'ammoniaque. Ce mélange est précisément à une température convenable pour laisser déposer des cristaux de murexide. L'opération ne réussit pas si bien lorsqu'on opère sur des quantités plus fortes, probablement parce que le liquide reste plus longtemps chaud et éprouve un changement partiel. Il est bon de déterminer le volume de la solution de carbonate d'ammoniaque qu'on doit employer pour ne donner avec la solution d'alloxantine rien que des cristaux de murexide, et, pour cela, on essaie sur de petites quantités. Le volume de la solution ammoniacale est en quelque sorte difficile à déterminer, pour cette raison qu'il se forme spontanément différents carbonates lorsqu'on dissout le carbonate du commerce dans l'eau. Mais lorsque ce volume est déterminé convenablement, l'expérience réussit toujours. (Turner's *Chemistry*, etc., p. 776.)

La murexide cristallise en prismes courts à quatre pans, dont les deux faces présentent un reflet vert métallique comme les ailes des cantharides. Les cristaux sont rouge-grenat par transmission; ils se réduisent en une poudre brune-rougeâtre qui prend un reflet vert sous le brunissoir. La murexide n'est que légèrement soluble dans l'eau froide; mais elle la colore en pourpre magnifique; elle se dissout très promptement dans l'eau à 70°, et cristallise de nouveau par le refroidissement; elle est insoluble dans l'alcool, l'éther ou dans l'eau saturée de carbonate d'ammoniaque. Mais cette substance ne peut être purifiée ou obtenue en cristaux volumineux par le refroidissement de sa dissolution dans l'eau bouillante; car lorsqu'on fait bouillir une petite quantité d'eau sur la murexide, jusqu'à ce qu'elle soit dissoute, on obtient par le refroidissement de la liqueur, non plus de la murexide, mais une matière gélatineuse qui se précipite; de là vient probablement la légère incertitude que l'on a sur la meilleure manière de préparer cette substance. La murexide se dissout dans une solution de potasse en produisant une superbe couleur bleu indigo qui disparaît par

l'application de la chaleur, et en même temps de l'ammoniaque se dégage. Tous les acides organiques décomposent la murexide avec production de murexane cristallisée en petites lames brillantes.

*Murexane*,  $C_6N_2H_4O_5$  (nommée acide purpurique par Prout). — Elle se forme lorsqu'on dissout la murexide à l'aide de la chaleur dans la potasse caustique; on chauffe jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse; alors on ajoute un excès d'acide sulfurique. Elle cristallise en lames incolores, soyeuses, très brillantes, insolubles dans l'eau et les acides dilués; elle se dissout dans l'ammoniaque et les autres alcalis à froid sans les neutraliser. Les propriétés de la murexane ressemblent beaucoup à celles de l'uramile. De même que l'uramile, la murexane que l'on fait bouillir avec de l'eau, de l'oxide de mercure et un peu d'ammoniaque donne de la murexide; et comme la composition en centièmes de l'uramile, et de la murexane ne diffère que peu, le docteur Grégory admet qu'il est possible que ces deux corps ne soient qu'une seule et même substance.

## CHAPITRE XV.

### SECTION I.

#### **Des changements chimiques qui s'opèrent dans les plantes et les animaux.**

Je vais énoncer brièvement les observations qui ont été faites sur la nutrition des végétaux et des animaux, sans m'arrêter à la description de leurs organes; puis les changements chimiques qui s'opèrent dans l'économie animale, et enfin les relations qui existent entre les plantes et les animaux. Outre le ligneux et la cellulose, qui forment la base de la partie solide des plantes, celles-ci sécrètent par

leurs organes diverses substances qui sont dépourvues de structure, telles que le sucre, l'amidon, la gomme, les résines, les essences, les huiles grasses, et les principes si variés que le règne végétal présente à l'examen du chimiste. Ces principes sont ou contenus dans les fluides des plantes ou cachés dans des organes particuliers, ou enfin se présentent sous la forme d'excrétions.

On ne connaît qu'imparfaitement le mode de formation de ces principes et les agents chimiques qui opèrent la transformation de l'un quelconque de ces principes en un autre principe, et cela à cause de la difficulté qu'apportent dans l'étude d'un sujet pareil le mécanisme et la nature obscure des forces qui semblent présider aux changements qui s'opèrent dans les corps organisés. Ces forces, autant que nous pouvons en juger, sont principalement de la classe catalitique; car nous voyons les principes albumineux azotés des plantes fonctionner comme des ferments et agir en général sur les autres principes de la même manière que la diastase pendant la germination des graines, en convertissant leur amidon en gomme et en sucre. La nature semble avoir placé à dessein près de chaque principe le ferment particulier à ce principe, pour en effectuer la conversion en de nouvelles substances dans les différentes saisons de l'année.

*Nutrition des plantes.* — A l'exception des matières que renferme la graine, et qui servent à nourrir la plante dans les premiers temps de sa croissance, les aliments des végétaux semblent être d'une nature exclusivement inorganique. Liébig a fait voir que l'*humus*, qui existe quelquefois à la surface du sol, n'est point absorbé et assimilé par les plantes, la solubilité si faible de cette substance étant incompatible avec son absorption en toute quantité considérable; et même on présume que si l'*humus* pénétrait dans les plantes, il serait rejeté au-dehors par les feuilles, comme le sucre ou la gomme qu'on aurait fait absorber en solution dans l'eau par les racines. La valeur de l'*humus* dépend de la décompo-



sition que lui a fait subir l'action de l'atmosphère, de la quantité d'acide carbonique qu'il produit, et cette décomposition est favorisée par le labourage. L'acide carbonique se dissout dans l'eau, est absorbé par les spongioles, et alimente la plante de carbone.

Les principes constituants ultimes des plantes sont : l'oxygène, l'hydrogène, le carbone, l'azote, et une petite quantité de sels minéraux. Les conclusions de Liébig sont que ces éléments entrent dans les plantes, l'hydrogène et la plus grande partie de l'oxygène à l'état d'eau, le carbone à l'état d'acide carbonique, et l'azote à l'état d'ammoniaque. Toutes ces matières sont puisées dans l'atmosphère.

L'eau, ou ses éléments dans la proportion de l'eau, entre pour une grande partie dans la constitution de la matière végétale ; car le ligneux en contient 50 p. 100, et l'amidon, la gomme, le sucre, etc., en contiennent également une très forte proportion. On trouve aussi dans les plantes certains composés hydrogénés qui tirent leur hydrogène de l'eau, et qui remplissent un rôle secondaire. Ces composés sont : l'huile volatile, qui préserve la plante des attaques des insectes ; les huiles fixes ou grasses, qui enveloppent la graine et qui servent à développer de la chaleur en brûlant à l'époque de la germination ; enfin la cire, qui recouvre les fruits et les feuilles, et qui les rend imperméables à l'eau.

On trouve que l'acide carbonique entre pour 4 à 6 10,000<sup>es</sup> dans un volume d'air atmosphérique ; toute faible que semble cette quantité, elle surpasse de beaucoup celle que renferment les végétaux, le charbon minéral et les lignites. On a constaté certaines différences entre les quantités d'acide carbonique de l'air pendant le jour et pendant la nuit, en été et en hiver. M. Dumas pense avec raison que ces différences viennent de ce que ce gaz est dissous par la pluie, et qu'il est plus soluble à froid qu'à chaud. L'acide carbonique est absorbé directement par les feuilles dans l'atmosphère, et par les racines dans le sol humide. Boussingault a observé

que des feuilles de vigne qu'on enferme dans un vase de verre absorbent l'acide carbonique de l'air complètement; alors même que le courant d'air est très rapide. M. Bouche-rié a aussi observé que lorsqu'on coupe le tronc d'un arbre qui est en pleine sève, il se dégage de la partie qui reste attachée au sol une grande quantité d'acide carbonique; ce gaz est donc aspiré évidemment par les racines. Par l'influence de la lumière, les plantes décomposent l'acide carbonique en retenant le carbone et dégageant l'oxygène. Les feuilles vertes absorbent si complètement les rayons chimiques du soleil; qu'elles ne donnent point d'image dans le daguerrétype. Les plantes possèdent donc des moyens énergiques de réduction qui n'ont pu être imités jusqu'ici; car les chimistes ne sont point encore parvenus à décomposer l'acide carbonique à froid. Les plantes toutefois émettent de l'acide carbonique; particulièrement en l'absence de la lumière; et ceci présente quelque analogie avec l'expiration du même acide par les animaux. M. Liébig considère cette émission des plantes comme entièrement physique: Il croit que l'acide carbonique dissous dans l'eau absorbée par les racines en l'absence de la lumière, s'échappe ensuite avec l'eau qui s'évapore à travers les feuilles; en effet, l'émission est proportionnelle à la richesse du sol. L'acide carbonique passerait alors dans les plantes pendant la nuit sans être assimilé.

L'ammoniaque existe aussi dans l'atmosphère; elle se produit dans la putréfaction des matières azotées; et s'en dégage principalement à l'état de carbonate. Cette substance, en raison de sa solubilité dans l'eau, ne doit exister que passagèrement dans l'air; elle est entraînée constamment par les pluies; et entre ainsi dans le sol; où les racines l'absorbent. Une autre source d'ammoniaque est le fumier animal, particulièrement l'urine; qui est riche en sels ammoniacaux lorsqu'elle est putréfiée. Il est à croire que l'azote même, sous forme d'acide nitrique, est assimilé par les plantes; le nitrate de soude, le nitrate d'ammoniaque et les autres ni-

trates ayant une influence favorable sur la végétation. Suivant les observations de M. Boussingault, l'artichaut de Jérusalem et les plantes légumineuses peuvent en général assimiler l'azote libre de l'atmosphère; mais les céréales et les autres plantes sont entièrement privées de cette faculté(1). La quantité d'acide nitrique ou de nitrate d'ammoniaque produite dans l'atmosphère par les éclairs doit être tout-à-fait insignifiante, quoiqu'on ait donné quelque importance à cette source de nourriture azotée pour les plantes.

La matière saline et terreuse qui entre dans les végétaux par les racines, et que l'on trouve dans les cendres après la combustion, n'est autre chose que du *silicate de potasse*, qui est produit dans la plupart des terrains par une décomposition graduelle des feldspaths qu'ils contiennent ou qu'on y ajoute sous forme de cendres de bois brûlé. Les *phosphates* terreux sont tout-à-fait essentiels aux céréales, et sont versés dans le sol avec l'engrais animal; de là vient cette remarque que les céréales, comme les animaux domestiques, suivent naturellement l'homme dans ses migrations.

Le règne végétal est indubitablement le grand laboratoire dans lequel les matières organiques se préparent à l'aide des substances que j'ai déjà citées, l'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque, et sans avoir recours aux matières premières du sol. Le mode de conversion de ces substances en principes organiques dans les plantes nous échappe. On sait seulement que le caractère général de l'action végétale est d'une nature désoxidante; que cette action est favorisée par la lumière du soleil, et qu'elle tend à décomposer l'acide carbonique et l'eau, de manière à alimenter la plante de carbone et d'hydrogène et à rejeter l'oxygène dans l'atmosphère.

*Nutrition des animaux.*— Les matières organiques que produisent les végétaux servent à la nutrition des animaux; et

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXVI, p. 5 et 6; LXIX, 353.

ceux-ci ne produisent peu ou point de matière organique; ils la détruisent au contraire. L'action chimique qui s'exerce chez les animaux est mieux définie et l'inverse de celle qui détermine les changements qui s'opèrent dans les végétaux. On peut comparer l'organisme animal à un appareil à combustion, dans lequel l'hydrogène et le carbone réduit des plantes sont réoxydés et retournent à l'atmosphère sous la forme d'eau et d'acide carbonique. C'est par cette combustion que se soutiennent la chaleur et la puissance de locomotion chez les animaux. D'un autre côté, les animaux fournissent au règne végétal l'acide carbonique et l'azote dans les sels ammoniacaux.

Les matières animales azotées sont nécessaires à l'accroissement des animaux; car les principes constituants de ceux-ci, tels que la fibrine, la caséine, l'albumine, et enfin les parties molles, sont toutes azotées à l'exception du gras, qui n'est point organisé. La gomme, l'amidon et le sucre, qui ne contiennent point d'azote, sont incapables d'entretenir la vie, et les animaux que l'on nourrit exclusivement avec ces substances finissent par succomber.

*Respiration.* — Quoique les substances amylacées n'alimentent point le corps, elles fournissent le carbone qui est brûlé par la respiration, car elles sont formées de carbone et d'oxygène et d'hydrogène dans la proportion de l'eau. Chez les animaux plus élevés, le sang veineux noir est porté au poumon, et là, au travers d'une membrane fine et humide perméable à l'oxygène, il est mis en contact avec ce gaz, et l'absorbe. Par cette absorption, il prend une teinte plus riche, plus claire et les caractères du sang artériel. Il n'y a nullement lieu de croire que l'oxydation dans les poumons n'est pas considérable, quoique l'oxygène y soit dissous par le sang. Celui-ci, chargé d'oxygène libre, est porté dans la circulation aux derniers vaisseaux capillaires, où les sécrétions auxquelles il contribue sont les plus actives. On a trouvé par expérience que le sang veineux absorbe l'oxygène

et devient rouge et artériel sans produire la plus petite trace de chaleur. Lorsque l'acide carbonique est formé, le sang veineux l'amène aux poumons, et là il s'échappe en même temps que le sang veineux absorbe de l'oxygène et devient artériel. Il résulte des observations exactes de Magnus sur les gaz contenus dans le sang que ce fluide abandonne dans le vide  $\frac{1}{12}$  ou  $\frac{1}{8}$  de son volume de gaz; que ce gaz contient de l'azote, de l'oxygène et de l'acide carbonique, soit qu'il vienne du sang artériel, soit qu'il vienne du sang veineux. Mais la quantité d'oxygène est différente : dans le sang veineux elle est de  $\frac{1}{7}$  à  $\frac{1}{5}$  du volume de l'acide carbonique; dans le sang artériel, elle est égale au tiers et quelquefois jusqu'à la moitié du volume de l'acide carbonique (1). M. Scherer a trouvé que le pouvoir dissolvant du sérum de sang de bœuf pour l'acide carbonique est double de celui de l'eau pure, le sérum dissolvant deux fois son volume d'acide carbonique, tandis que l'eau ne dissout qu'un volume de ce gaz égal au sien, à la température ordinaire de l'atmosphère.

La quantité d'air qui sort des poumons par une respiration aisée est de 15 à 18 pouces cubes, et contient à peu près 3  $\frac{1}{2}$  pour cent d'acide carbonique. L'air qui sort des poumons après une profonde expiration contient 6 ou 8 pour 100 de ce gaz, et ne serait point susceptible d'entretenir la combustion d'une bougie. Suivant M. Coathupe, la quantité d'air qui passe à travers les poumons d'un homme d'une grandeur ordinaire dans 24 heures est de 266  $\frac{2}{3}$  pieds cubes, desquels 20 pieds cubes sont changés en acide carbonique (2). La quantité de carbone enlevée de la sorte journellement est considérable. M. Liébig trouve qu'elle est proportionnelle à la chaleur animale dégagée et à l'exercice pris; si bien qu'elle varie considérablement pour chaque individu. La proportion de carbone expiré par lui-même chaque jour est de 8  $\frac{1}{2}$  onces, par un soldat 13  $\frac{1}{2}$  onces, par

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, t. LXV, p. 182.

(2) *Phil. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, vol. XIV, p. 401.

ceux-ci ne produisent peu ou point de matière organique; ils la détruisent au contraire. L'action chimique qui s'exerce chez les animaux est mieux définie et l'inverse de celle qui détermine les changements qui s'opèrent dans les végétaux. On peut comparer l'organisme animal à un appareil à combustion, dans lequel l'hydrogène et le carbone réduit des plantes sont réoxydés et retournent à l'atmosphère sous la forme d'eau et d'acide carbonique. C'est par cette combustion que se soutiennent la chaleur et la puissance de locomotion chez les animaux. D'un autre côté, les animaux fournissent au règne végétal l'acide carbonique et l'azote dans les sels ammoniacaux.

Les matières animales azotées sont nécessaires à l'accroissement des animaux; car les principes constituants de ceux-ci, tels que la fibrine, la caséine, l'albumine, et enfin les parties molles, sont toutes azotées à l'exception du gras, qui n'est point organisé. La gomme, l'amidon et le sucre, qui ne contiennent point d'azote, sont incapables d'entretenir la vie, et les animaux que l'on nourrit exclusivement avec ces substances finissent par succomber.

*Respiration.* — Quoique les substances amylacées n'alimentent point le corps, elles fournissent le carbone qui est brûlé par la respiration, car elles sont formées de carbone et d'oxygène et d'hydrogène dans la proportion de l'eau. Chez les animaux plus élevés, le sang veineux noir est porté au poumon, et là, au travers d'une membrane fine et humide perméable à l'oxygène, il est mis en contact avec ce gaz, et l'absorbe. Par cette absorption, il prend une teinte plus riche, plus claire et les caractères du sang artériel. Il n'y a nullement lieu de croire que l'oxydation dans les poumons n'est pas considérable, quoique l'oxygène y soit dissous par le sang. Celui-ci, chargé d'oxygène libre, est porté dans la circulation aux derniers vaisseaux capillaires, où les sécrétions auxquelles il contribue sont les plus actives. On a trouvé par expérience que le sang veineux absorbe l'oxygène

et devient rouge et artériel sans produire la plus petite trace de chaleur. Lorsque l'acide carbonique est formé, le sang veineux l'amène aux poumons, et là il s'échappe en même temps que le sang veineux absorbe de l'oxygène et devient artériel. Il résulte des observations exactes de Magnus sur les gaz contenus dans le sang que ce fluide abandonne dans le vide  $\frac{1}{12}$  ou  $\frac{1}{8}$  de son volume de gaz; que ce gaz contient de l'azote, de l'oxygène et de l'acide carbonique, soit qu'il vienne du sang artériel, soit qu'il vienne du sang veineux. Mais la quantité d'oxygène est différente : dans le sang veineux elle est de  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{5}$  du volume de l'acide carbonique; dans le sang artériel, elle est égale au tiers et quelquefois jusqu'à la moitié du volume de l'acide carbonique (1). M. Scherer a trouvé que le pouvoir dissolvant du sérum de sang de bœuf pour l'acide carbonique est double de celui de l'eau pure, le sérum dissolvant deux fois son volume d'acide carbonique, tandis que l'eau ne dissout qu'un volume de ce gaz égal au sien, à la température ordinaire de l'atmosphère.

La quantité d'air qui sort des poumons par une respiration aisée est de 15 à 18 pouces cubes, et contient à peu près  $3\frac{1}{2}$  pour cent d'acide carbonique. L'air qui sort des poumons après une profonde expiration contient 6 ou 8 pour 100 de ce gaz, et ne serait point susceptible d'entretenir la combustion d'une bougie. Suivant M. Coathupe, la quantité d'air qui passe à travers les poumons d'un homme d'une grandeur ordinaire dans 24 heures est de  $266\frac{2}{3}$  pieds cubes, desquels 20 pieds cubes sont changés en acide carbonique (2). La quantité de carbone enlevée de la sorte journalièrement est considérable. M. Liebig trouve qu'elle est proportionnelle à la chaleur animale dégagée et à l'exercice pris; si bien qu'elle varie considérablement pour chaque individu. La proportion de carbone expiré par lui-même chaque jour est de  $8\frac{1}{2}$  onces, par un soldat  $13\frac{1}{2}$  onces, par

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, t. LXV, p. 182.

(2) *Phil. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, vol. XIV, p. 401.

les prisonniers 7 onces, et par un jeune garçon qui prend beaucoup d'exercice 9 onces. On a constaté dans une expérience la quantité de carbone qui entre dans la nourriture de 856 soldats et celle qui entre dans leurs excréments. On a comparé ces deux quantités, et l'on a vu que la dernière ne monte qu'à  $\frac{1}{7}$  de la première; par conséquent les  $\frac{2}{7}$  de la totalité du carbone ont été convertis en acide carbonique et rejetés au-dehors par les poumons. Lorsqu'on examine l'air expiré par l'homme et les oiseaux, on voit que la quantité d'oxygène qui a disparu est sensiblement la même que celle de l'acide carbonique produite. On sait que l'oxygène est converti en acide carbonique par la combustion du carbone sans changer de volume: or, toutes les fois que dans l'acte de la respiration l'air ne sera employé qu'à l'oxidation du carbone, son volume ne devra point changer: c'est ce qui doit avoir lieu; lorsque les éléments sont purement farineux, ils contiennent déjà une quantité suffisante d'oxygène pour brûler leur hydrogène, et l'air est employé exclusivement à la combustion du carbone.

Suivant quelques observations dans lesquelles on peut avoir confiance, l'oxygène qui disparaît dans la respiration de l'homme est toujours un peu plus considérable que celui de l'acide carbonique produit. Cela semble indiquer qu'une partie de l'oxygène est employée à la combustion de matières autres que le carbone, telles que le soufre et le phosphore, et dans une plus grande proportion à celle de l'hydrogène pour former de l'eau. Dans la respiration des animaux carnivores, la proportion d'oxygène qui disparaît, et qui n'est point remplacée par de l'acide carbonique, est considérable, d'après les observations de Dulong. Ce fait dépend peut-être de cette circonstance, que l'hydrogène est en excès sur l'oxygène dans la nourriture de ces animaux. La peau de l'homme et celle des autres animaux émettent de l'acide carbonique à la manière des poumons. La question de savoir si l'azote de l'air est absorbé par les animaux a été déterminée par



M. Boussingault : les animaux sont incapables d'assimiler cet élément lorsqu'il est libre (Boussingault, *Ann. de chim.*, etc., LXXI, p. 113 et 128). Il est certain toutefois que l'azote est quelquefois émis par les poumons en quantité notable (1). Il faut qu'il provienne alors de la décomposition de quelque matière azotée renfermée dans le sang.

Le gras des animaux est mis en réserve pour fournir une matière oxidable aux poumons, si bien qu'il disparaît rapidement par le manque de nourriture, sans qu'on en retrouve la plus petite trace dans l'urine ou les fèces. C'est chez les animaux herbivores que le gras est le plus abondant ; il soutient ces animaux dans l'hiver, lorsqu'ils manquent de nourriture végétale ; les animaux carnivores, au contraire, dans leur état naturel, sont entièrement dépourvus de gras (Liebig).

La théorie suivante de la respiration ou de l'action de l'oxygène sur le sang, qui a été proposée par MM. Dumas et Boussingault, présente un très haut degré de probabilité. Sous l'influence de l'oxygène absorbé, les matières solubles du sang sont supposées être converties en acide lactique, acide qui a été observé dans le sang par Mitscherlich, Boutron Charlard et Frémy. L'acide lactique lui-même passe à l'état de lactate de soude, et subit une vraie combustion de la part de l'oxygène, et se convertit en carbonate de soude. Ce sel est décomposé à son tour par une nouvelle quantité d'acide lactique, et l'acide carbonique mis en liberté se dissout dans le sang veineux, qui arrive aux poumons chargé de ce gaz. La conversion de la matière farineuse en acide lactique par l'action d'un ferment particulier est un fait bien compris, et l'existence de sels organiques tels que les tartrates, les acétates et les citrates, dans l'urine, est connue depuis longtemps. On peut donc admettre la production d'une grande quantité d'acide lactique

(1) M. Edwards, *De l'influence des agents physiques sur la vie*, Paris, 1824, in-8°.

dans le sang et la conversion de cet acide en acide carbonique par oxidation.

L'oxidation qui s'opère dans les poumons rend compte de la *chaleur animale*. M. Dulong et M. Despretz ont observé un excès de chaleur animale dans les expériences qu'ils ont faites, chacun de leur côté, sur des animaux, et ils l'ont attribué, avec la majorité des physiologistes (1), à un pouvoir calorifique particulier à l'animal et indépendant de la respiration. Mais dans ces expériences on admettait que l'animal placé dans le calorimètre avec de la glace y conservait la même température, ce qui est absolument impossible. Le refroidissement de l'animal est la cause de l'excès de chaleur observé.

L'économie animale semble posséder le caractère d'un appareil à combustion, dans lequel les substances complexes qui tirent leur origine du règne végétal, et qui servent à la nourriture des animaux, sont converties en des substances plus simples, telles que l'acide carbonique, l'eau, et d'autres produits oxygénés qui retournent dans l'atmosphère ou dans le sol pour servir de nouveau à la nutrition des plantes (2).

*Digestion.* — Les principaux éléments de la viande et des liquides animaux sont toutes matières azotées; ce sont : la fibrine, l'albumine et la caséine; cette dernière existe dans le lait, et forme la base du fromage. On a fait dernièrement deux remarques très importantes sur les relations qui lient ces substances entre elles. La première remarque

(1) C. F. Burdach, *Traité de physiologie*, Paris, 1841, t. IX, pag. 617 et suiv.

(2) « Pour monter au sommet du Mont-Blanc, un homme emploie deux journées de douze heures. Pendant ce temps, il brûle en moyenne 300 grammes de carbone ou l'équivalent d'hydrogène. Si une machine à vapeur s'était chargée de l'y porter, elle en aurait brûlé 1,000 à 1,200 pour faire le même service. » *Leçon sur la Statique des êtres organisés*, professée par M. J. Dumas, Paris, 1842, in-8°.

est que ces substances sont indentiques de composition. Il suffit pour la faire de consulter le tableau suivant, dans lequel se trouvent les résultats analytiques de M. Mulder, qui ont été répétés et confirmés dans le laboratoire de Giessen.

	FIBRINE.	ALBUMINE		CASÉINE.
		d'œufs.	de sérum.	
Carbone. . .	54,56	54,48	54,84	54,96
Azote. . . .	15,72	15,70	15,83	15,80
Hydrogène.	6,90	7,01	7,09	7,15
Oxigène. . .	22,82	22,81	22,24	22,09
Phosphore } Soufre. . . }				
	100,00	100,00	100,00	100,00

La proportion du carbone à l'azote dans ces substances est celle de 8 équiv. de carbone à 1 équiv. d'azote. Elles diffèrent légèrement dans la faible quantité de phosphore qui les accompagne. Elles se dissolvent toutes dans l'acide hydrochlorique concentré à l'aide de la chaleur, et les dissolutions, maintenues quelque temps à une température un peu élevée d'abord, se colorent en beau lilas, puis en bleu violet très riche. A ce temps de leur décomposition, chacune réagit de la même manière sur le carbonate d'ammoniaque et les autres réactifs. Quoique possédant des propriétés physiques très différentes, elles semblent être les modifications d'un principe commun, que Mulder nomme protéine, et auquel il donne la formule  $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$ . Liébig adopte la formule  $C_{48}H_{36}N_6O_{14}$ .

La seconde remarque faite par Liébig est que les animaux tirent ces principes tout formés du règne végétal. Les principes végétaux correspondants sont : la fibrine végétale, que l'on trouve dans le gluten, et dont Liébig a fait connaître la nature ; l'albumine végétale et la légumine, ou caséine

végétale, ainsi que l'a nommée Liébig. Ces deux dernières substances sont identiques, quant à leurs propriétés et leur composition, avec l'albumine animale et la caséine animale. Cette identité est mise en évidence par les résultats analytiques du laboratoire de Giessen.

## FIBRINE VÉGÉTALE.

	I. (Dr. H. Bence Jones.)	II. (Dr. Scherer.)	III. (Dr. Scherer.)
Carbone . . .	58,83	54,603	54,603
Azote. . . . .	15,59	15,810	15,810
Hydrogène. . .	7,02	7,302	7,491
Oxigène . . .	23,56	22,285	22,096
Soufre . . .			
Phosphore . .			
	100,00	100,000	100,000

## ALBUMINE VÉGÉTALE.

	Du seigle (Dr. Jones.)	Du froment.	Du gluten des plantes.
Carbone. . . . .	54,74	55,01	54,85
Azote. . . . .	15,85	19,92	15,88
Hydrogène. . .	7,77	7,23	6,98
Oxigène . . .	21,64	21,84	22,39
Soufre . . .			
Phosphore . .			
	100,00	100,00	100,00

## CASÉINE VÉGÉTALE OU LÉGUMINE.

	(Dr. Scherer.)	GLUTEN. (Dr. Jones.)
Carbone. . . . .	54,138	55,22
Azote. . . . .	15,672	15,98
Hydrogène . . .	7,156	7,42
Oxigène . . .	23,034	21,38
Soufre. . . . .		
	100,000	100,00

Ces principes végétaux sont accompagnés en petite quantité par les mêmes substances inorganiques que les principes animaux, savoir : la magnésie, l'acide phosphorique, la chaux, le fer, les alcalis et le soufre. Elles répandent la même odeur fétide quand on les chauffe; et donnent les mêmes produits volatils contenant du phosphore.

Les animaux retirent donc les principes qui les constituent des plantes s'ils sont herbivores, et d'autres animaux s'ils sont carnivores, et ne font qu'assimiler ces principes; car les principes végétaux azotés prennent une nouvelle forme dans l'organisme animal sans éprouver aucun changement dans leur composition chimique. On admet aussi que l'albumine, la fibrine et la caséine animale sont susceptibles, à cause de l'identité de leur composition ultime, d'être converties l'une en l'autre suivant que l'exigent les besoins de l'économie animale. M. Dumas s'est exprimé dernièrement de la manière suivante sur la digestion :

« La digestion est une simple fonction d'absorption. Les matières solubles passent dans le sang, inaltérées pour la plupart; les matières insolubles arrivent dans le chyle, assez divisées pour être aspirées par les orifices des vaisseaux chylifères. D'ailleurs, la digestion a évidemment pour objet de restituer au sang une matière propre à fournir à notre respiration les 10 ou 15 grammes de charbon ou l'équivalent d'hydrogène que chacun de nous brûle à l'heure, et de lui rendre ce gramme d'azote qui s'exhale par heure aussi, tant par le poumon ou la peau que par les urines. Ainsi, les matières amylacées se changent en gomme et sucre; les matières sucrées s'absorbent; les matières grasses se divisent, s'émulsionnent, et passent ainsi dans les vaisseaux, pour former ensuite des dépôts que le sang reprend et brûle au besoin. Les matières azotées neutres, la fibrine, l'albumine et le caséum, dissoutes d'abord, puis précipitées, passent dans le chyle très divisées ou dissoutes de nouveau.

» Ainsi, l'animal reçoit et s'assimile presque intactes des matières azotées neutres qu'il trouve toutes formées dans les animaux ou les plantes dont il se nourrit; il reçoit des matières grasses qui proviennent des mêmes sources; il reçoit des matières amylacées ou sucrées qui sont dans le même cas. Ces trois grands ordres de matières, dont l'origine remonte toujours à la plante, se partagent en produits assimilables, fibrine, albumine, caséum, corps gras, qui servent à accroître ou à renouveler les organes en produits combustibles, sucre et corps gras que la respiration consume. L'animal assimile donc ou détruit des matières organiques toutes faites; il ne crée donc pas. »

Les plantes fonctionnent ordinairement sous l'influence du soleil comme un appareil à réduction, dans lequel l'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque se décomposent. Toutefois, dans quelques circonstances, elles se comportent différemment et se rapprochent des animaux. Dans la germination des grains, il se produit beaucoup de chaleur et il se forme de l'acide carbonique et de l'eau. On remarque dans les brasseries que l'amidon en grain se convertit d'abord en gomme, puis en sucre, et enfin disparaît en produisant de l'acide carbonique. Le sucre semble donc être l'agent au moyen duquel les plantes, aussi bien que les animaux, développent le calorique qui leur est nécessaire. Les fleurs respirent, et il en résulte une production d'acide carbonique. En outre, on remarque qu'il se dégage de la chaleur lors de la fécondation des plantes. Il faut donc que celles-ci consomment du carbone : aussi trouvons-nous que le sucre a entièrement disparu de la tige de sucre de canne après la floraison et l'apparition des fruits; que la betterave, le navet, la carotte, ne contiennent plus de sucre après qu'ils ont porté des fleurs. Les huiles que l'on trouve accumulées dans quelques graines semblent servir en se brûlant, comme le gras des animaux, à entretenir la respiration et la chaleur qui est nécessaire à la croissance des plantes

à certaines époques et à l'accomplissement de certaines fonctions.

M. Morren a fait aussi cette observation curieuse, que certains animalcules verts que l'on trouve dans les eaux stagnantes jouent le rôle des parties vertes des végétaux; comme les parties vertes, ils décomposent l'acide carbonique sous l'influence des rayons solaires et dégagent l'oxygène. La proportion de l'oxygène dans l'eau s'élève, par l'action de ces animalcules, de 30 à 56 ou 57 et même à 61 pour 100, tandis que l'acide carbonique disparaît dans une proportion correspondante. C'est dans l'*enchelide monadine* (de Bory) seulement, et dans quelques autres animalcules verts plus élevés, que l'on a observé ce phénomène (1).

## SECTION II. .

### **Modifications de la protéine : albumine, fibrine, caséine.**

#### **Albumine.**

Cette substance, qui constitue le blanc des œufs, est un principe important du sang; on la trouve aussi dans beaucoup de sécrétions et dans toutes les parties solides du corps humain. Elle se présente sous deux états : dans les fluides animaux, elle est à l'état soluble; et quand on chauffe sa dissolution à 10°, elle se coagule et passe à l'état insoluble. On peut préparer l'albumine soluble en évaporant le sérum du sang ou du blanc d'œuf après qu'il a été clarifié à une température de 50° et jusqu'à siccité. La masse que l'on obtient ainsi est jaunâtre, transparente, friable, et a l'aspect de la gomme. On la réduit en poudre et on la lave successivement avec l'éther et l'alcool, afin de dissoudre le gras, les sels et les autres matières étrangères. Lorsqu'on

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, I, 456.

met cette albumine ainsi préparée dans l'eau, elle augmente d'abord de volume et forme ensuite avec ce liquide un fluide glaireux qui est à peu près insipide. A 60°, l'albumine soluble desséchée commence à perdre sa transparence; et à 142°, elle se transforme en une masse blanche, cohérente, d'albumine insoluble. Lorsque la modification soluble est dissoute dans l'eau, elle se coagule à 70°. Une solution très diluée toutefois ne se trouble point avant l'ébullition. L'albumine est coagulée par l'alcool, la créosote, les acides, particulièrement par l'acide nitrique, par l'acide métaphosphorique, et non par les autres hydrates de l'acide phosphorique ni par l'acide acétique. Ces précipités que forment les acides sont des composés définis d'albumine et d'acide. L'albumine coagulée forme aussi avec certains acides des composés qui sont insolubles dans un excès d'acide, mais qui sont solubles dans l'eau. L'acide hydrochlorique dilué coagule l'albumine; le même acide concentré et à chaud la redissout et la colore en beau bleu foncé. L'acide hydrochlorique se comporte de la même manière avec la fibrine et la caséine. L'albumine est précipitée de la solution dans les acides par le ferrocyanure de potassium. L'albumine coagulée se dissout dans les alcalis caustiques, et les neutralise; les dissolutions sont précipitées par les sels métalliques solubles, et il se forme des albuminates insolubles des métaux.

Une dissolution d'albumine dans l'eau est précipitée par l'acétate de plomb et par beaucoup d'autres dissolutions métalliques. Parmi les composés qui se forment il en est un, celui de chlorure de mercure et d'albumine, qui présente de l'intérêt en ce sens que sa formation prévient l'effet du sublimé corrosif sur l'économie animale. Pour former l'*albuminate de chlorure de mercure*, on ajoute une dissolution de sublimé corrosif en excès à une dissolution d'albumine; on rassemble le précipité floconneux qui se forme sur un filtre, et on le lave. Il est légèrement soluble dans l'eau, a l'aspect du caillé de lait, et ne possède point de saveur. Lassaigne



trouvé que quand on le chauffe il se coagule ; l'albumine semble en même temps abandonner le chlorure de mercure, que l'on peut ensuite redissoudre par l'éther. Suivant le même chimiste, 100 parties de ce composé, lorsqu'il est desséché, contiennent 93,4 parties d'albumine et 6,6 parties de chlorure de mercure. Le chlorure de mercure forme une combinaison analogue avec la fibrine fraîche. La dissolution d'albumine est précipitée par l'infusion de noix de galle.

L'albumine soluble dissout le phosphate de chaux. L'argent métallique est noirci par l'albumine, qui contient toujours du soufre, soit qu'elle soit à l'état soluble, comme dans les œufs et le sang, soit qu'elle soit à l'état insoluble, comme dans les poils.

#### Fibrine.

Elle existe dans le sang à l'état soluble ; mais elle se coagule peu de temps après que celui-ci a été retiré des vaisseaux sanguins, et détermine ainsi la formation des caillots ; elle constitue la fibre musculaire. On l'obtient en fils en fouettant le sang avec une verge d'osier ; puis malaxant le coagulum qui se forme sous un filet d'eau ; jusqu'à ce qu'il devienne incolore. On la purifie au moyen de l'éther ou de l'alcool anhydre chaud ; qui dissout le gras.

La fibrine présente une texture remarquable : les globules dont elle est composée se lient par leurs extrémités de manière à former des fils ou fibres. A l'état humide ; elle possède l'élasticité caractéristique de la viande fraîche ; et contient à peu près les trois quarts de son poids d'eau. Elle peut être privée de cette eau par un courant d'air sec ; elle prend alors l'aspect d'une substance dure pulvérisable ; et comme la viande ; elle reprend son élasticité lorsqu'on la mouille avec de l'eau. Elle laisse toujours, comme l'albumine après l'incinération, une certaine quantité de phosphate de chaux.

La fibrine est insoluble dans l'alcool ; l'éther et l'eau.

Quand on la maintient pendant longtemps dans l'eau bouillante, et particulièrement sous une pression, elle change de nature, et devient soluble. L'albumine se comporte de la même manière. La fibrine forme des composés et avec les acides et avec les bases. L'acide acétique concentré la convertit en une gelée transparente, incolore, qui se dissout dans une grande quantité d'eau. Cette dissolution est précipitée par le ferrocyanure de potassium. L'éther sulfurique concentré fait éprouver à la fibrine un changement semblable. La fibrine se dissout dans les alcalis caustiques, et les neutralise. La fibrine du sang veineux se dissout entièrement dans une dissolution de nitrate de potasse, après qu'on l'a triturée dans un mortier et laissée macérer quelque temps avec cette dissolution. La dissolution de fibrine dans le nitrate de potasse se coagule par la chaleur, et ressemble beaucoup à une dissolution d'albumine (Berzélius, Scherer). La fibrine ne possède point cette propriété de se dissoudre dans le nitre lorsqu'on l'a obtenue avec le sang artériel, par l'agitation du sang, lorsqu'on l'a exposée quelque temps à l'air libre; lorsqu'on l'a fait bouillir dans l'eau pendant quelques minutes, ou enfin lorsqu'on l'a fait digérer quelque temps dans l'alcool. M. Scherer a observé que la fibrine à l'état soluble est une substance très altérable, qui absorbe l'oxygène promptement, et dégage de l'acide carbonique; et qu'après qu'on l'a fait bouillir pendant quelques minutes, elle ne produit point d'acide carbonique dans une atmosphère de gaz oxygène. Il conclut de là que la fibrine, quoique toujours insoluble dans l'eau pure, est encore ou coagulée ou incoagulée comme l'albumine; qu'elle est incoagulée dans les caillots de sang veineux, et à l'état soluble dans le nitre; mais que dans le sang artériel elle est coagulée par l'absorption de l'oxygène, ainsi qu'il le suppose. Elle est aussi, dans la condition, coagulée après qu'on l'a fait bouillir pendant quelques minutes et lorsqu'on

l'a traitée par l'alcool. M. Scherer trouve que la décomposition du peroxide d'hydrogène est déterminée par la fibrine fraîche de toutes les espèces de sang, mais non par la fibrine qui a bouilli avec de l'eau ; on se rappelle que cette décomposition n'est non plus produite par l'albumine coagulée. Une solution de fibrine veineuse (veinous) (1) dans le nitre laisse déposer de beaux flocons lorsque le vase est ouvert, mais non quand celui-ci est fermé, et que l'air n'a point accès. Ce précipité est insoluble dans une dissolution de nitre, et possède les propriétés de la fibrine artérielle (2) (arterial) (3).

**Protéine.**

Formule :  $C_{40} H_{31} N_5 O_{12} = Pr$  (Mulder). — Lorsqu'on dissout l'albumine ou la fibrine dans une lessive de potasse caustique moyennement concentrée et à une température de 50°, le phosphore et le soufre qu'elle contient se séparent à l'état de phosphate et de sulfure de potassium ; et quand on sature cette dissolution avec de l'acide acétique, il se précipite une substance gélatineuse qui est la même pour la fibrine et l'albumine, et qui constitue la protéine. Après qu'elle a été lavée, la protéine est encore gélatineuse, d'une couleur grisâtre, et demi-transparente. Lorsqu'elle est desséchée, elle est jaunâtre, dure, facilement pulvérisable, insipide, insoluble dans l'eau et l'alcool. Comme l'albumine et la fibrine, elle n'est point fusible par la chaleur sans se décomposer.

L'albumine et la fibrine peuvent être considérées comme des composés de protéine, de phosphore et de soufre. Mulder trouve dans la fibrine et dans l'albumine des œufs de 0,36 à 0,38 pour cent de soufre libre, et de 0,32 à 0,43 pour

(1) La fibrine que l'on retire du sang veineux.

(2) Scherer, *Chemisch-physiologische Untersuchungen. Annalen der Chemie*, etc., X, octobre 1841.

(3) La fibrine que l'on retire du sang artériel.

cent de phosphore libre, en équivalents,  $SP\frac{1}{2}$ . On a trouvé dans l'albumine de sérum de sang : 0,68 pour cent de soufre, et 0,33 pour cent de phosphore, ou  $S_2P\frac{1}{2}$ . La composition de ces substances est représentée par Mulder de la manière suivante :

Fibrine et albumine des œufs . . .	$10Pr + SP\frac{1}{2}$ .
Albumine de sérum . . . . .	$10Pr + S_2P\frac{1}{2}$ .

Les oxides de plomb et d'argent se combinent avec 10 equiv. de protéine. La globuline du sang, l'albumine végétale et la caséine du lait, traitées avec les alcalis de la même manière que la fibrine et l'albumine, donnent aussi une protéine qui est identique de composition et de propriété avec la précédente.

M. Liébig a adopté pour la protéine la formule  $C_{48}H_{36}N_6O_{41}$ . Cette formule diffère de celle de Mulder, quoique également compatible avec les résultats analytiques. Elle donne pour composition de la protéine en centième les nombres suivants :

Carbone. . . . .	55,742
Hydrogène. . . . .	6,827
Azote. . . . .	16,143
Oxigène. . . . .	21,288
	100,000

M. Dumas représente la composition de la protéine différemment. Il lui assigne plus d'oxigène que Mulder et Liébig ; il lui donne pour formule  $C_{48}H_{35}N_6O_{17}$  ; cette formule contient 48 equiv. de carbone, les éléments de 6 equiv. d'ammoniaque et de 17 equiv. d'eau. La combustion de la protéine et de ses composés s'effectue avec difficulté dans le tube à combustion ; pour brûler le carbone complètement, M. Scherer trouve qu'il est nécessaire de mêler du chlorate à l'oxide de cuivre ou d'employer du chromate de plomb.

La protéine se combine avec les acides et avec les bases, et se dissout dans tous les acides lorsqu'ils sont très dilués. En se combinant avec les acides, elle forme de nouveaux acides composés; avec l'acide sulfurique, l'acide *sulfo-protéique*,  $\text{Pr} + \text{SO}_3$ . Elle se combine aussi avec  $2\text{HCl}$ . On obtient l'acide *cloro-protéique*,  $\text{Pr} + \text{ClO}_3$ , en faisant passer du gaz chlore à travers une solution d'albumine; il se précipite en flocons blancs. Le même acide se forme lorsqu'on fait réagir le chlore sur les solutions ammoniacales de caséine et de fibrine (Mulder).

*Acide xanthoprotéique*,  $2\text{HO} + \text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{12}$  (Mulder). — Cet acide se forme lorsqu'on fait digérer l'albumine ou tout autre composé de la protéine avec l'acide nitrique. L'albumine, etc., se dissout avec dégagement de gaz en se colorant en jaune, et il se forme de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. 2 équiv. de protéine, 1 équiv. d'eau et 2 d'acide nitrique, cèdent 3 d'acide oxalique, 2 d'ammoniaque et 1 d'acide xanthoprotéique hydraté. Après que cet acide a été lavé à l'eau bouillante, il se présente sous la forme d'une poudre jaune-orange jaunâtre qui se combine également bien avec les acides et avec les bases.

*Leucine*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4$ . — Cette substance a été découverte par Braconnot. Lorsqu'on fait bouillir avec un alcali caustique en excès la protéine ou un composé quelconque de protéine, il se décompose complètement; et de là résulte de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide formique et 3 corps azotés, qui sont la leucine, la protide et l'érythroprotide. On neutralise la solution alcaline avec de l'acide sulfurique; on sépare le sulfate de potasse qui se précipite et l'on évapore l'eau-mère à siccité; puis on fait bouillir la masse avec l'alcool. L'*érythroprotide* se dépose d'abord sous la forme d'une masse brune-rougeâtre ayant la consistance d'un extrait. Cette substance, ainsi qu'elle existe en combinaison avec l'oxide de plomb, a pour formule  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NO}_5$ . Après l'érythroprotide vient la leucine,

composés de protéine, et peut être considérée comme une combinaison de 10 équiv. de protéine avec 1 équiv. de soufre. Son identité avec la légumine végétale a déjà été signalée.

Lorsqu'on chauffe le lait dans des vaisseaux ouverts, il se recouvre bientôt d'une pellicule formée de matières insolubles. M. Scherer trouve que cette pellicule est formée par absorption de l'oxygène, et n'apparaît point sur le lait que l'on chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique.

Le sérum de sang frais et pur, mélangé avec deux fois son poids d'eau distillée et une petite quantité d'une solution d'alcali caustique, perd bientôt toute réaction alcaline, et si l'on chauffe au point d'ébullition, la coagulation de l'albumine ne se fait point; mais lorsqu'on chauffe la solution elle se recouvre d'une pellicule; cette pellicule se rapproche beaucoup par ses propriétés et sa composition de celle qui se forme sur le lait; aussi M. Scherer attribue-t-il sa formation à la conversion de l'albumine en caséine.

M. Scherer trouve aussi que la caséine soluble laisse toujours une cendre très alcaline qui contient beaucoup de chaux, et qu'après avoir été coagulée elle laisse une cendre neutre. Il pense donc que la solubilité de la caséine doit être attribuée à la présence d'un alcali, et il explique par là la précipitation de cette matière par un acide. L'acide qui sature l'alcali semble être l'acide lactique qui se produit dans le lait par l'action de l'air et de la chaleur.

### SECTION III.

#### **Pepsine, globuline, hématosine, gélatine, chondrine.**

##### **Pepsine.**

La pepsine est un principe particulier sécrété par l'estomac du veau et que l'on trouve dans le suc gastrique. On prépare ordinairement la pepsine en faisant infuser la mem-

brane muqueuse du quatrième estomac du veau que l'on connaît sous le nom de présure; elle possède alors la propriété de coaguler le lait, mais elle perd cette propriété lorsqu'on la fait bouillir, présentant en cela une certaine analogie avec l'albumine. L'infusion de pepsine, aidée de quelques gouttes d'acide hydrochlorique et maintenue à une température de 27 ou 32°, dissout complètement l'albumine que l'on a fait bouillir longtemps, et la fibrine de la viande bouillie dans l'espace de douze à vingt-quatre heures. Au moyen de cet agent, les phénomènes de la digestion animale ont été parfaitement reproduits en dehors de l'économie, par MM. Eberle, Schwann et autres expérimentateurs physiologistes.

C'est M. Wasmann qui le premier a réussi à isoler la pepsine. Ses observations ont été faites sur la membrane muqueuse de l'estomac de cochon, qui ressemble beaucoup à celui de l'homme (1). Le suc gastrique est sécrété par des glandes d'une nature particulière qui sont renfermées dans la membrane muqueuse d'une portion de l'estomac.

Lorsqu'après avoir bien lavé cette membrane on la fait digérer sans la couper en morceaux dans une grande quantité d'eau et à une température comprise entre 30 et 35° cent., on retire beaucoup de matières avec la pepsine; mais si on enlève cette eau et si on la remplace par de l'eau fraîche, il ne se dissout presque plus rien que de la pepsine. On peut laver la membrane jusqu'à ce qu'elle entre en putréfaction. L'eau enlève toute la pepsine, si bien qu'après des lavages suffisamment répétés il reste un tissu qui ne cède point à l'acide hydrochlorique de matière susceptible de dissoudre l'albumine coagulée.

La solution de pepsine ainsi obtenue de la membrane glandulaire, est incolore, en quelque sorte visqueuse, et susceptible, si on l'acidifie avec de l'acide hydrochlorique,

(1) *Pharmac. centr.*, Blatt., 1839, p. 349, 353.

de dissoudre l'albumine solide et avec rapidité. Cette solution contient un peu d'albumine que l'on peut séparer au moyen du ferrocyanure de potassium qui ne précipite point la pepsine, ou par l'application d'une température qui ne doit pas s'élever au-delà de 100°. L'albumine coagulée se dépose en flocons entraînant avec elle un peu de caséine modifiée; le liquide filtré n'est plus visqueux et conserve la propriété de dissoudre l'albumine solide à l'aide de l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on fait bouillir ce liquide, il se trouble de nouveau et perd entièrement la faculté de dissoudre l'albumine, si bien que les flocons dissous dans l'acide acétique n'exercent aucun pouvoir dissolvant sur le blanc d'œuf, même lorsqu'on ajoute de l'acide hydrochlorique; la dissolution acétique de pepsine coagulée n'est point précipitée par le ferrocyanure de potassium.

La pepsine semble être une substance à peine soluble dans l'eau. Lorsque sa dissolution est évaporée à siccité, il reste une matière grisâtre visqueuse qui a l'odeur de la glue et qui a l'aspect d'un extrait. La dissolution de cette matière possède encore le pouvoir dissolvant caractéristique de la pepsine, mais à un degré très faible. Lorsqu'on ajoute à une dissolution fraîche de pepsine 1 ou 2 volumes de fort alcool, la pepsine se précipite sous forme de flocons blancs que l'on peut rassembler sur un filtre. Le liquide alcoolique filtré donne par l'évaporation un résidu brun déliquescent qui rougit le papier de tournesol et qui est entièrement dénué de propriétés digestives. La pepsine précipitée et desséchée ensuite prend l'aspect d'une masse grise compacte. Lorsqu'on humecte cette masse avec de l'eau, elle se gonfle et se dissout lorsqu'on ajoute une grande quantité de ce liquide. Elle se dissout plus aisément dans l'eau acidulée avec de l'acide acétique ou tout autre acide; cette dissolution n'est point troublée par le ferrocyanure de potassium et possède à un haut degré la propriété de dissoudre l'alu-



mine coagulée. Une dissolution de pepsine dans l'eau pure se trouble par l'ébullition et perd dès lors la faculté de dissoudre les aliments.

Il y a beaucoup de sels métalliques qui précipitent une solution de pepsine fraîchement préparée; ces sels sont le protosulfate de fer, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, le chlorure de mercure et le protochlorure d'étain. On peut séparer la pepsine de ces précipités en exposant ceux-ci à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré; mais alors une portion de l'acide du sel métallique forme avec la pepsine une combinaison qui a une réaction acide bien tranchée sur le papier de tournesol et qui possède la faculté dissolvante de la pepsine à un haut degré.

*Acétate de pepsine.* — On peut le préparer en décomposant le précipité que l'on obtient avec l'acétate de plomb et la pepsine par l'hydrogène sulfuré; on évapore ensuite la solution de pepsine à consistance sirupeuse et on reprend par l'alcool. L'acétate de pepsine se précipite sous la forme de flocons blancs qui prennent l'aspect d'une masse gommeuse, lorsqu'on les dessèche dans l'air. Ce sel n'attire point d'humidité, mais se dissout facilement dans l'eau et la dissolution est acide. Une dissolution d'acétate sec de pepsine dans 60,000 fois son poids d'eau à laquelle on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, dissout le blanc d'œuf dans l'espace de six ou huit heures: les alcalis semblent détruire le pouvoir dissolvant de la pepsine.

*Hydrochlorate de pepsine.* — On l'obtient en précipitant l'infusion de la membrane muqueuse par le chlorure de mercure, décomposant le précipité après qu'il a été bien lavé par l'hydrogène sulfuré, puis mêlant le liquide filtré qui contient la pepsine avec de l'alcool; l'hydrochlorate de pepsine se précipite alors comme l'acétate. Il possède des propriétés analogues à celles de ce dernier sel, et sa solution dans l'eau dissout très rapidement l'albumine coagulée. La liqueur alcoolique n'a point de pouvoir dissolvant;

lorsqu'on l'évapore à siccité elle laisse un résidu qui a l'apparence d'un extrait de viande.

M. Wasmann a observé qu'un liquide qui contient 7 millièmes d'acétate de pepsine et 6 gouttes d'acide hydrochlorique par once, exerce un pouvoir dissolvant très sensible, si bien qu'il peut dissoudre une tranche mince d'albumine coagulée au bout de six ou huit heures de digestion. Avec 12 gouttes d'acide hydrochlorique par once, le blanc d'œuf se dissout dans deux heures. Un liquide qui contient  $\frac{1}{2}$  grain d'acétate de pepsine peut dissoudre, à une température de 35 ou 45°, à l'aide de l'acide hydrochlorique, jusqu'à 210 grains de blanc d'œuf coagulé; mais il faut ajouter ce blanc d'œuf à l'acide hydrochlorique peu à peu et alternativement. Il semble ressortir de ces expériences que l'acide hydrochlorique est le vrai dissolvant, et que la pepsine a pour objet simplement de disposer l'albumine à se dissoudre. L'acide seul dissout le blanc d'œuf par l'ébullition comme il le fait sous l'influence de la pepsine; de sorte que celle-ci remplace l'action d'une température qui ne peut se produire dans l'estomac; le même acide qui dissout à froid, à l'aide de la pepsine, le sang, la viande, le fromage, n'a qu'une action insignifiante sur ces corps, lorsqu'il est isolé et agissant à froid; mais, si l'on élève la température jusqu'à l'ébullition, cette action deviendra très énergique. L'épiderme, la corne, le tissu élastique (tel que la membrane fibreuse des artères) ne se dissolvent pas dans un acide dilué contenant de la pepsine.

M. Wasmann a remarqué que la pepsine de l'estomac du cochon est entièrement dépourvue de la propriété de coaguler le lait, et il pense que la pepsine de l'estomac de veau ne jouit de cette propriété que parce qu'elle a subi une modification particulière ou bien parce qu'elle contient une matière inconnue qui cesse de se former lorsque le petit animal n'est plus nourri par le lait de sa mère.

**Hématosine.**

Le sang alors qui jaillit des veines est un liquide clair qui tient en suspension des globules que l'on aperçoit au microscope et qui ont une forme lenticulaire et circulaire ou elliptique chez les animaux mammifères plus parfaits. Ils sont d'une couleur rouge-orange et marqués d'un point incolore au centre. Berzélius retire de ces globules deux principes constituants caractéristiques du sang, l'hématosine et la globuline qui toutes les deux se rapprochent beaucoup de l'albumine.

Pour préparer l'hématosine, on mêle le sang dont on a séparé la fibrine par l'agitation avec six fois son volume d'une solution saturée de sulfate de soude dans laquelle les globules de sang sont insolubles; on les recueille sur un filtre, ils s'y rassemblent sous la forme d'une masse gélatineuse rouge foncé que l'on fait bouillir ensuite avec l'alcool auquel on ajoute un peu d'acide sulfurique. L'hématosine reste alors en dissolution, et la globuline forme avec l'acide sulfurique une combinaison insoluble, incolore ou grisée. On mélange la solution alcoolique pendant qu'elle est encore chaude avec du carbonate d'ammoniaque, et l'on filtre afin de séparer du sulfate d'ammoniaque et un peu de globuline qui se précipite. On réduit la dissolution à  $\frac{1}{4}$  par la distillation, et l'hématosine reste en résidu insoluble et pulvérulente.

L'hématosine est d'une couleur brun foncé, insipide et insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle se dissout dans un alcool qui renferme un alcali ou un acide en le colorant en rouge; elle se dissout dans les dissolutions aqueuses, alcalines en leur communiquant une teinte rouge de sang; l'hématosine est insoluble dans l'acide hydrochlorique. Quand on la brûle elle laisse une quantité notable de peroxyde de fer. L'analyse de l'hématosine donne :

		Équivalents.
Carbone. . . . .	65,84	44
Hydrogène. : . . . .	5,37	22
Azote. . . . .	10,40	3
Oxigène. . . . .	11,75	6
Peroxyde de fer. . . . .	6,64	1
	100,00	

Toutefois, M. Scherer a fait voir que l'oxide de fer n'est point nécessaire à la coloration du sang. Lorsqu'après avoir desséché la matière des globules de sang, on la mêle intimement avec de l'acide sulfurique concentré, puis qu'on dilue la masse avec de l'eau distillée, et qu'on abandonne le tout au repos, il se sépare d'un liquide clair, incolore, et qui contient du sulfate de fer, une matière qui se dissout dans l'alcool en le colorant en rouge intense. Enfin, si l'on ajoute de l'ammoniaque à cette dissolution alcoolique, il se précipite beaucoup d'albumine, qui laisse, par incinération, une cendre blanche, dans laquelle on n'a pu trouver la plus petite trace de fer. La dissolution alcoolique rouge ne renferme donc point de fer.

#### Globuline.

La globuline est le principe constituant essentiel des globules du sang; c'est un composé dérivé de la protéine, qui se rapproche beaucoup de l'albumine; au reste, on ne l'a point isolée, et l'on connaît peu sa nature. Le sulfate de globuline, ce précipité gris qui se sépare dans la préparation de l'hématosine, est formé de 4 équiv. de protéine unis avec 1 équiv. d'acide sulfurique. La nature de la matière blanche qui forme le nucléus des globules est encore moins connue; mais elle paraît être la même que celle de la fibrine coagulée.

La matière des globules du sang, ou la globuline et l'hématosine réunies, peuvent s'obtenir en mêlant le sang

exempt de fibrine avec une dissolution de sulfate de soude, ou bien en séparant le sérum des caillots de sang, desséchant ceux-ci sur des feuilles de papier joseph, et mêlant ensuite ces caillots avec de l'eau; la matière s'y dissout en la colorant en rouge brun. Quand on ajoute à cette dissolution des sels à base alcaline ou du sucre, et qu'on expose ce mélange à l'air, il devient rouge vif. La solution de la matière des globules du sang peut être évaporée à 50° sans perdre de sa transparence; mais quand on la chauffe même au-dessous de 82°, elle laisse déposer cette matière à l'état de coagulum. La matière des globules du sang, à l'état coagulé comme à l'état soluble, et l'albumine se comportent de la même manière lorsqu'on les place toutes deux dans les mêmes conditions. M. Simon a soutenu, dans ces derniers temps, que cette matière est formée de caséine et d'hématosine, et cependant la caséine ne possède point la propriété de se coaguler par la chaleur.

#### Gélatine.

La gélatine s'obtient par l'action de l'eau bouillante sur la peau, les tendons, les ligaments, le tissu cellulaire et les membranes séreuses. Ces matières se dissolvent presque entièrement dans l'eau bouillante par une digestion prolongée et fournissent un liquide qui se prend en gelée par le refroidissement.

On retire des cartilages permanents, par un traitement semblable, une substance qui forme une gelée avec l'eau, mais qui ne précipite point le tannin, et qui diffère sous d'autres rapports de la gélatine; cette substance a été distinguée pour la première fois de la gélatine par Müller; il lui a donné le nom de chondrine.

On ne trouve point de gélatine dans le sang ni dans aucun autre fluide de l'économie animale; elle n'existe pas non plus toute formée dans les parties molles ou solides des

animaux. Elle résulte de l'altération que subissent ces parties sous l'influence de l'eau bouillante, de même que la dextrine et le sucre d'amidon, qui sont des produits de l'action du même agent sur l'amidon.

La gélatine jouit de la propriété caractéristique de se dissoudre dans l'eau bouillante, et de former par le refroidissement une gelée ferme. La consistance de la gélatine varie avec les matières qui ont servi à sa préparation. Lorsqu'on la prépare avec les peaux d'animaux, elle est d'autant plus résistante que ces peaux sont moins souples.

C'est avec les rognures de peaux, les cornes et d'autres débris que séparent les tanneurs, que se prépare la *colle forte*.

Après que la dissolution a bouilli, on filtre au-dessus de 50°, et après l'évaporation, on entonne le liquide dans des boîtes, afin qu'il s'y prenne en gelée. On divise la gelée en feuilles d'une certaine épaisseur, et l'on dessèche ces feuilles sur des filets. La *colle au baquet* se prépare avec le parchemin, la peau de poisson et des matières minces et faciles à fondre. La *colle de poisson* se prépare avec la vessie natatoire de plusieurs espèces de poissons, particulièrement celle de l'esturgeon. Cette espèce de gélatine donne une solution incolore qui n'a ni odeur ni saveur; elle est susceptible de solidifier cent fois son poids d'eau.

La gélatine est insoluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la brûle, elle laisse une petite quantité de phosphate de chaux. Sa dissolution aqueuse n'est point précipitée par l'alun, le protosulfate neutre de fer, les acétates neutres et basiques de plomb, tous sels qui précipitent une dissolution de chondrine de cartilage. La gélatine se dissout avec facilité dans les acides étendus et les alcalis. Sa dissolution dans l'acide acétique est très visqueuse, mais elle ne se prend point en gelée. La gélatine n'est point précipitée par une solution de sublimé corrosif.

La gélatine forme, avec l'acide tannique, un composé blanc floconneux, la *tanno-gélatine*, qui se précipite lorsqu'on

mêle une forte infusion de noix de galle avec une solution d'une partie de gélatine dans 5000 parties d'eau. Les flocons blancs se rassemblent par l'agitation, prennent de la cohésion, et constituent une masse douce, tenace et élastique, qui ressemble beaucoup au cuir et qui en a la composition.

Lorsque les peaux d'animaux ont passé par une suite d'opérations préliminaires, lorsqu'on a séparé le poil et l'épiderme, on les tanne en les soumettant à l'action d'une infusion d'écorce de chêne ou de toute autre matière végétale astringente; on augmente peu à peu la force de cette infusion jusqu'à ce que l'absorption du principe tannant soit complète. Lorsqu'on chauffe la dissolution de tannin au moyen de la vapeur, le tannage se fait beaucoup plus promptement. La peau se modifie d'une manière très remarquable en se combinant avec l'acide tannique; elle devient imputrescible, n'abandonne plus de gélatine à l'eau bouillante, et ne peut plus servir à la préparation du prussiate de potasse.

« *Peaux passées en chamois* (Tawed leather). Ces peaux sont destinées à la fabrication des gants blancs; on les prépare comme il suit: après que la peau a été convenablement préparée, et qu'elle a passé dans une solution de potasse, on l'imprègne d'une solution d'alun et de sel commun, puis on la foule dans un mélange de jaune d'œuf et d'eau. L'alun et le sel réagissent l'un sur l'autre de manière à produire du sulfate de soude et du chlorure d'aluminium qui se combine avec la peau.

« *Peaux passées en buffle* (Wash leather). Ce sont les peaux dont on fait des buffleteries. Lorsque la peau est convenablement préparée et assouplie, on l'imbibe d'huile, et ensuite on la trempe dans une solution alcaline.

« (*Curried leather*). On appelle ainsi en Angleterre les peaux qui servent à la fabrication des gants, et que l'on prépare en mettant en contact la peau encore humide avec de l'huile; l'eau s'évapore, et l'huile entre dans les pores de la

peau en lui donnant une souplesse particulière. (*Aikin's chemical Dictionary, art. Leather, quoted in Brande's Manual.*) »

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers une solution de gélatine, il se précipite une substance blanche élastique, filamenteuse, qui possède l'odeur de l'acide chloreux, alors qu'elle est humide et qu'on peut obtenir, à l'état sec, en opérant avec précaution; c'est un composé défini de gélatine inaltérée et d'acide chloreux.

M. Scherer a donné la composition de la gélatine; il trouve que la colle de poisson lavée à l'éther laisse 0,5 p. cent de cendres terreuses.

Lorsqu'on fait macérer les tendons pendant quelque temps dans l'eau froide et qu'ensuite on les fait bouillir successivement dans l'alcool et dans l'éther, puis qu'on les dessèche à 100°, ils laissent 1,6 pour cent de cendres. Les tendons purifiés et analysés par le chromate de plomb donnent les nombres suivants :

Carbone. . . . .	50,774
Hydrogène. . . . .	7,152
Azote. . . . .	18,320
Oxigène. . . . .	23,754
	<hr/>
	100,000

Cette analyse a été répétée et confirmée. Elle conduit à la formule empirique suivante pour la gélatine  $C_{48} H_{41} N_{15} O_{18}$ . M. Scherer observe que si l'on double cette formule, la gélatine contiendra les éléments de 2 équiv. de protéine avec 3 équiv. d'ammoniaque et 7 équiv. d'oxigène.

*Produits de la décomposition ou de l'altération de la gélatine.*  
— Par une longue macération dans l'eau, et surtout à une température de beaucoup supérieure à 100°, la gélatine perd la propriété de se prendre en gelée, et lorsqu'on évapore une solution de gélatine ainsi altérée, il reste une



masse jaunâtre gommeuse qui se dissout facilement dans l'eau froide.

L'*acide sulfurique* concentré dissout la gélatine sans se colorer. Si l'on étend d'eau cette dissolution, et si on la fait bouillir pendant longtemps, on peut en retirer du sucre de gélatine après avoir saturé l'acide libre avec de la craie.

Lorsqu'on fait bouillir une solution concentrée d'un alcali caustique avec la gélatine, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme de la leucine (page 102) et du sucre de gélatine. Pour séparer ces deux dernières substances on sature la solution alcaline avec de l'acide sulfurique, et lorsque l'ammoniaque cesse de se dégager on évapore à siccité, puis l'on fait bouillir la masse avec de l'alcool qui dissout la leucine et le sucre de gélatine. L'alcool étant séparé par la distillation, on lave le résidu avec de petites quantités d'alcool froid; la leucine seule se dissout, le sucre de gélatine reste; on peut le dissoudre dans l'alcool bouillant; il cristallise par l'évaporation spontanée.

*Sucre de gélatine* (glycicoll),  $C_8 H_7 N_2 O_5 + 2 HO$ . — Il cristallise en larges prismes rhomboïdaux incolores, inodores, d'une saveur très douce. Il fond à  $178^\circ$  environ, mais il subit une décomposition; il est soluble dans  $4 \frac{1}{4}$  p. d'eau, dans 900 p. d'esprit de vin, et ne se dissout point dans l'éther. Sa dissolution n'est précipitée par aucun sel métallique ni par l'acide tannique; mais il se combine avec l'oxide de plomb quand on le fait digérer sur cet oxide, et alors il perd 2 equiv. d'eau (Mulder).

Suivant la dernière analyse de Boussingault, la formule du sucre de gélatine est  $C_{16} H_{18} N_4 O_{14}$ , celle du composé avec l'oxide d'argent,  $C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 4 Ag O$ . (*Ann. de chim.*; etc., 3<sup>e</sup> série, p. 257.)

Le sucre de gélatine se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique à chaud; il forme une combinaison avec cet acide,  $C_8 H_7 N_2 O_5 + 2 NO_5 + 4 HO$ , qui cristallise en prismes incolores et forme des sels doubles avec les bases;

la composition du sel double de chaux, qui n'est point déliquescents à l'air, est représentée par la formule suivante:  $\text{CaO}, \text{C}_8 \text{H}_7 \text{N}_2 \text{O}_5 + 2 (\text{CaO}, \text{NO}_5)$ .

#### Chondrine.

Cette variété de gélatine se retire des cartilages permanents, tels que ceux des côtes, des articulations, des bronches et du nez, et aussi des cartilages des os avant l'ossification, de la cornée de l'œil, et, suivant Müller, des os cariés. La chondrine se sépare de ces substances par l'action de l'eau bouillante.

La solution de chondrine se solidifie par le refroidissement, comme cela a lieu pour la gélatine, et lorsqu'on la dessèche par l'évaporation, elle prend l'aspect de la colle forte. Mais elle n'est point précipitée par l'acide tannique, et, d'un autre côté, elle donne des précipités avec l'acide acétique, l'alun, l'acétate de plomb, et le protosulfate de fer. La chondrine laisse 4 p. cent de phosphate de chaux. De même que les composés de protéine, elle semble contenir une petite quantité de soufre en combinaison.

M. Scherer a analysé la chondrine telle qu'elle existe dans les cartilages; il a opéré sur le cartilage des côtes d'un jeune veau et sur la cornée: on a gratté le cartilage avec un couteau, puis on l'a fait macérer dans de l'eau contenant un peu de nitrate de potasse afin de dissoudre l'albumine, et enfin on l'a fait bouillir successivement dans l'alcool et l'éther pour enlever les corps gras. Cette matière, desséchée à 100°, et incinérée, a laissé 6,6 p. cent de cendres terreuses; les résultats de l'analyse du cartilage, et aussi de celle de la cornée, sont:

	Des cartilages des côtes.	De la cornée.	Par le calcul.
Carbone.	50,895	49,522	50,745
Hydrogène .	6,962	7,097	6,904
Azote. . .	14,908	14,399	14,692
Oxigène . .	27,235	28,982	27,659
	100,000	100,000	100,000

M. Scherer déduit de ces résultats la formule empirique  $C_{48}H_{40}N_6O_{20}$ . La chondrine contient ainsi les éléments d'un équivalent de protéine, de 4 équiv. d'eau; et de 2 équiv. d'oxygène.

*Membrane moyenne des artères.* — Cette membrane est très élastique et d'un blanc jaunâtre. Purifiée de la même manière que le cartilage des côtes, et desséchée à  $100^{\circ}$ , elle laisse, lorsqu'on la brûle, 17 p. cent de cendres. Son analyse fournit des résultats bien différents des précédents, savoir :

	I.	II.	Par le calcul.
Carbone.	53,750	53,393	53,91
Hydrogène.	7,679	6,973	6,96
Azote.	15,360	15,360	15,60
Oxygène.	23,811	24,274	23,53
	100,000	100,000	100,00

La matière de la membrane moyenne des artères est donc représentée par la formule  $C_{48}H_{38}N_6O_{16}$ , qui équivaut à 1 équiv. de protéine, plus 2 équiv. d'eau (Scherer).

*Matière cornée membraneuse, matière cornée compacte.* — Cette substance est un produit de l'organisme qui n'est point sujet à l'absorption; il diffère en cela de tous les autres que nous avons examinés jusqu'ici.

La matière cornée membraneuse constitue l'épiderme en particulier, et aussi l'épithélium dans ses différents modes de formation : l'épithélium qui forme la surface interne des vaisseaux sanguins et lymphatiques, la surface interne de beaucoup de cavités muqueuses, séreuses, etc.; l'épithélium qui forme la surface du canal intestinal, ainsi que celle des conduits de la plupart des glandes; l'épithélium qui forme la surface de la membrane muqueuse des organes de la respiration, etc.

La matière cornée compacte constitue les cheveux, les cornes, les ongles, etc.

I. L'analyse de M. Scherer de la matière cornée membra-

neuse a été faite sur l'épiderme de la plante du pied. Elle avait été d'abord bien lavée à l'eau, puis bouillie dans l'alcool et l'éther. Desséchée à 100°, puis brûlée, elle a laissé 1 p. cent de cendres terreuses. Voici le résultat de deux analyses.

	1.	2.
Carbone. . . . .	51,036	50,752
Hydrogène . . . . .	6,801	6,761
Azote. . . . .	17,225	17,225
Oxigène . . . . .	24,938	25,261
Soufre. . . . .		
	100,000	100,000

II. *Matière cornée compacte.* On a coupé des poils par petits morceaux, on les a bien lavés à l'eau, puis on les a fait bouillir dans l'alcool et ensuite dans l'éther. Le poil de la barbe, ainsi traité et desséché à 100°, a laissé 0,72 p. cent de cendres; les cheveux blonds en ont laissé 0,3 p. cent; les cheveux noirs d'un Mexicain, 2 p. cent; la substance des ongles, 0,5 p. cent. Toutes ces substances ont été analysées, et l'on est arrivé à des résultats qui prouvent qu'elles contiennent toutes le même principe. Voici quels sont ces résultats :

	Cheveux.	Corne.	Ongles.	Laine.
Carbone. . . . .	50,652	51,540	51,089	50,653
Hydrogène. . . . .	6,769	6,799	6,824	7,029
Azote. . . . .	17,936	17,284	16,901	17,710
Oxigène. . . . .	24,643	24,397	25,186	24,608
Soufre. . . . .				
	100,000	100,000	100,000	100,000

M. Scherer a déduit la formule  $C_{48}H_{39}N_7O_{17}$  de ces résultats analytiques, afin d'exprimer le rapport des substances que nous venons d'examiner à la protéine. Cette formule contient les éléments de la protéine, plus 1 équiv. d'ammoniaque et 3 équiv. d'oxigène.

La corne, les poils, la laine et d'autres substances cornées se dissolvent dans les solutions alcalines, avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un peu d'acide acétique. Lorsqu'on neutralise la solution alcaline avec de l'acide acétique, il se produit de l'effervescence due à de l'hydrogène sulfuré, et il se précipite une substance soluble dans un excès d'acide acétique, et qui possède les propriétés et la composition de la protéine. Lorsqu'on précipite la solution par des additions successives d'acide acétique, les dernières quantités forment un précipité blanc-jaunâtre qui diffère du premier.

Les analyses de la protéine et de l'autre substance des poils donnent les résultats suivants :

	Protéine des poils.	Autre substance des poils.
Carbone. . . . .	55,150	53,516
Hydrogène . . . . .	7,197	7,168
Azote. . . . .	15,727	14,801
Oxigène . . . . .	21,926	24,515
	100,000	100,000

Cette dernière matière présente une composition analogue à celle de la membrane qui enveloppe l'albumine de l'œuf.

*Plumes.* — On a supposé jusqu'ici que la matière des plumes était de la même nature que la corne ; mais M. Scherer trouve que sa composition la rapproche plutôt de la seconde substance dérivée des cheveux et des matières cornées.

	Plumes.	Par le calcul.
Carbone. . . . .	52,427	52,457
Hydrogène . . . . .	7,213	6,958
Azote. . . . .	17,893	17,719
Oxigène . . . . .	22,467	22,866
	100,000	100,000

On a établi la composition calculée en adoptant la formule  $C_{48}H_{39}N_7O_{16}$ , qui représente les plumes comme contenant 1 équiv. d'oxigène de moins que la corne.

*Pigment noir de l'œil.* — M. Scherer a séparé parfaitement cette matière de la choroïde, dans l'eau distillée, au moyen d'un pinceau de cheveux; puis il a filtré le liquide contenant la matière noire en suspension, à travers un linge, afin de séparer de petites portions de membrane; ensuite il a évaporé le liquide, filtré à siccité, et enfin il a purifié le résidu par l'alcool et l'éther bouillants.

	Pigment noir.
Carbone. . . . .	58,672
Hydrogène . . . . .	5,972
Azote. . . . .	13,768
Oxigène . . . . .	21,598
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100,000

On voit que le pigment noir renferme beaucoup plus de carbone que les substances précédentes.

#### SECTION IV:

##### **Sécrétions qui concourent à l'acte de la digestion.**

*Salive.* — Ce liquide est sécrété par les glandes salivaires; il renferme du mucus et de très petits globules transparents visibles au microscope. La salive laisse 1 p. cent d'une matière solide, dans laquelle on trouve du mucus, plusieurs sels de potasse, particulièrement du chlorure de potassium, et enfin une substance animale particulière à laquelle on a donné le nom de *matière salivaire*.

Cette matière est soluble dans l'eau, ne se coagule point par l'ébullition, et n'est point précipitée par les sels métalliques. On trouve quelquefois dans les conduits salivaires du cheval et de l'âne des concrétions qui sont formées principalement de carbonate et de phosphate de chaux. La salive de l'homme et de la brebis renferme, en général, une trace de sulfo-cyanure de potassium; la salive de brebis contient une quantité suffisante de carbonate de soude pour faire effervescence avec un acide.

*Suc gastrique.* — Il renferme ce principe particulier, la pepsine, que nous avons étudié ( p. 439 ). Lorsqu'on le retire d'un estomac vide, c'est un liquide transparent d'une saveur saline, neutre; mais pendant l'acte de la digestion, il est acide par la présence de l'acide hydrochlorique.

*Suc pancréatique.* — Ce liquide est sécrété par le pancréas, et conduit dans le duodénum, cette portion des intestins grêles la plus rapprochée de l'estomac, où il se mêle au chyme. Il contient de l'albumine en solution, et aussi une matière analogue à la caséine; les sels qu'il renferme sont à peu près les mêmes que ceux de la salive; il a une réaction acide très prononcée.

#### Bile et concrétions biliaires.

La bile, qui est déposée dans la vésicule biliaire, arrive dans le duodénum, et se mêle avec le chyme dans l'acte de la digestion. C'est un fluide jaune-verdâtre, d'une odeur nauséabonde particulière, d'une saveur qui est d'abord douce, et ensuite amère et très désagréable. Suivant la dernière analyse de Berzélius, la bile renferme des substances très variées, dont les plus remarquables, qui s'y trouvent toutes à l'état de solution, sont : la biline, l'acide fellinique, l'acide cholinique, et la biliverdine. Elle renferme en outre des acides gras à l'état de sels, et enfin plusieurs autres corps gras, de la cholestérine, du mucus, une matière animale indéterminée, du sel commun, et les autres sels que l'on rencontre dans les liquides animaux. Il est extrêmement difficile de séparer ces substances, d'autant plus qu'elles ont une tendance remarquable à se modifier sous l'influence des réactifs.

La *biline*, ce principe constituant le plus important de la bile, peut être obtenue par le procédé suivant. (a) On sépare le mucus de la bile de bœuf au moyen d'un peu d'acide acétique; on filtre, puis on verse dans la liqueur filtrée de l'acétate de plomb. Il se précipite un composé jaune formé

de biliverdine, des acides oléique et margarique, et d'oxide de plomb. On sépare ce précipité par le filtre, et l'on ajoute au liquide filtré de l'acétate de plomb basique. Il se forme un précipité d'abord blanc, puis jaune, et qui prend l'aspect du plâtre. Ce précipité renferme une portion de biline; mais la plus grande partie de cette substance reste dissoute. On filtre, et l'on fait passer dans le liquide filtré un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau, et l'on évapore avec précaution jusqu'à siccité. La biline qu'on se procure ainsi contient de l'acétate de soude, et est en quelque sorte altérée par l'action de l'acide acétique libre pendant l'évaporation. C'est à la biline obtenue par le procédé que nous venons d'indiquer, que l'on a donné le nom de *sucré de bile* ou *picromel*.

(b) On évapore la bile de bœuf à siccité au bain-marie; on pulvérise le résidu, et on le fait digérer avec de l'éther anhydre, qui dissout les corps gras non combinés avec les bases. On fait alors digérer la masse dans l'alcool, qui ne dissout point le mucus, le sel commun, etc. On filtre; on ajoute au liquide filtré une dissolution de chlorure de baryum, et cela par petites portions à la fois, tant qu'il se forme un précipité vert. Ce précipité contient la biliverdine ou principe colorant. Le liquide que l'on en sépare par la filtration est traité par l'eau de baryte, que l'on ajoute peu à peu, tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité, se formant successivement, présente diverses colorations; il est d'abord gris foncé, puis jaune brunâtre, et enfin jaune. Il contient, outre la biliverdine, une matière orange qu'on n'a point examinée, et de l'acide margarique.

On évapore à siccité le liquide que l'on a séparé du dernier précipité par le filtre, après qu'on a précipité la baryte libre qu'il contient par l'acide carbonique; puis on fait digérer encore la masse avec l'alcool anhydre, qui ne dissout point le sel commun et le chlorure de baryum. On ajoute peu à peu à la solution alcoolique de l'acide sulfurique mélangé avec son



volume d'eau et étendu d'alcool, afin de précipiter les bases qu'elle renferme à l'état de sulfate. On filtre, et on précipite le liquide filtré par du carbonate de plomb nouvellement précipité, dans le but de séparer l'acide sulfurique et les acides gras; la majeure partie de l'alcool peut être chassée par la distillation. Le liquide que l'on a ainsi concentré est jeté sur un filtre pour séparer les précipités de sels de plomb, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter le plomb dissous; on filtre de nouveau, et on évapore à siccité au bain-marie. La matière transparente jaune, amère, qui reste, et qui a été désignée par Berzélius sous le nom de *matière amère*, est composée de biline et d'acide fellinique.

On dissout ce dernier produit dans l'eau, et on le fait digérer avec de l'oxide de plomb bien pulvérisé. Ce mélange prend l'aspect du plâtre, et il est formé de fellinate, de choline, de plomb et de biline, qui reste dissoute. On évapore la solution filtrée de biline à siccité, et, pour séparer les matières étrangères, on redissout la masse dans l'alcool, on la filtre, et on l'évapore à siccité; ce qui reste est de la biline (*Grundriss der Organischen chemie von Dr. T. Woehler*).

La biline est une masse translucide incolore, inodore, incristallisable, qui possède une saveur amère, et en quelque sorte douceâtre. Elle contient de l'azote, et se décompose par la chaleur avec formation de produits ammoniacaux. L'eau et l'alcool la dissolvent en toute proportion; elle est insoluble dans l'éther. Sa solution dans l'eau n'est point précipitée par les acides; le chlore ou les sels métalliques. La biline est une substance qui s'altère promptement; lorsqu'on la fait bouillir avec un alcali caustique, elle se décompose et se résout en acide cholique et en ammoniaque. Elle se décompose par l'action des acides en cinq substances différentes, savoir: l'ammoniaque, la taurine, les acides fellinique et cholinique, et la dislysine; cette décomposition peut se produire dans l'organisme.

Lorsque la biline est dissoute et qu'on la fait digérer avec de l'acide hydrochlorique dilué, elle laisse déposer une matière oléagineuse qui est formée de biline en combinaison avec les acides fellinique et cholinique. Par une digestion prolongée, cette matière se change en une masse qui a l'apparence de la résine, et qui est insoluble dans l'eau. La partie liquide contient alors de la taurine et du sel ammoniac, tandis que la masse résineuse renferme les acides fellinique, cholinique, et la dislysine. Les deux premiers produits peuvent être séparés de la masse résineuse par l'alcool froid.

La *dislysine* reste indissoute dans cette dernière opération. Elle se dissout, quoique avec quelque difficulté, dans l'alcool bouillant, et se précipite par l'évaporation et le refroidissement sous la forme d'une masse terreuse. Elle n'a pas été l'objet d'un examen plus approfondi.

La *taurine*,  $C_4H_7NO_{10}$ , a été découverte par Demarçay. C'est une substance neutre, incolore, d'une saveur douce, qui cristallise en prismes à six pans réguliers, terminés par des pyramides à quatre ou à six pans. Elle se fond par la chaleur, sans se décomposer. Elle est soluble dans 15  $\frac{1}{4}$  parties d'eau à 12° cent.; elle est insoluble dans l'alcool absolu, et se dissout dans les acides nitrique, sulfurique concentrés, sans se décomposer. Elle ne donne lieu à aucune réaction par les réactifs ordinaires. On peut préparer directement la taurine avec la bile; lorsqu'on a précipité le mucus par l'acide hydrochlorique, on fait bouillir la bile pendant longtemps avec un excès de cet acide; on sépare ensuite le liquide des acides résineux qui se sont précipités, on le concentre par l'évaporation, on le mêle avec de l'alcool, et on l'abandonne à lui-même. La taurine cristallise, mélangée avec du sel commun; on la purifie en la dissolvant dans l'eau bouillante et la faisant cristalliser. La taurine est le seul de ces produits qui ait été analysé.

L'acide *cholinique* peut être préparé directement avec la bile, en précipitant celle-ci par l'acétate de plomb, faisant

bouillir la solution filtrée avec de la potasse caustique tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, puis ajoutant de l'acide acétique.

L'acide cholique se sépare sous la forme de larges flocons blancs qui prennent bientôt une apparence cristalline.

L'acide cholique cristallise en belles aiguilles qui, rassemblées et comprimées, forment une masse d'un lustre soyeux, dont la saveur est à la fois douce et astringente; cet acide fond par la chaleur et brûle comme le gras. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels qui ont une saveur douce.

L'*acide fellinique* est contenu avec la biline et l'acide cholique dans le composé de plomb ayant l'aspect du plâtre qui se forme dans la préparation de la biline.

Il est aussi contenu dans la solution alcoolique de la masse résineuse produite par le traitement de la biline par l'acide hydrochlorique. On effectue la séparation de l'acide fellinique en saturant la solution alcoolique dont il vient d'être question avec de l'ammoniaque étendue, et concentrant par l'évaporation : le cholinat d'ammoniaque se dépose sous la forme d'une masse dure, tandis que le fellinat d'ammoniaque reste indissous. L'addition de l'acide hydrochlorique précipite l'acide fellinique en flocons blancs.

Après qu'il a été lavé et desséché, l'acide fellinique forme une masse blanche, terreuse, inodore et amère, qui fond sans se décomposer à 160°. Dans l'eau bouillante, il se fond et se dissout en très petite quantité; dans l'alcool, il se dissout aisément, et la solution a la saveur amère de la bile; il est soluble aussi dans l'éther. Les sels que cet acide forme avec les bases alcalines sont tous solubles, et dans l'eau et dans l'alcool; mais ils sont insolubles dans un excès d'alcali, et ils se précipitent alors sous la forme d'une substance qui a l'aspect du plâtre. Les sels que forme l'acide fellinique avec le plomb et la baryte ont le même aspect, et ils sont insolubles. Cet acide entre en combinaison avec la biline, et

forme un composé acide qui devrait être nommé *acide bifellinique*.

L'*acide cholinique* est séparé du sel ammoniacal dont il vient d'être question, par l'acide hydrochlorique, sous la forme de flocons blancs qui se transforment par la dessiccation en une masse qui peut facilement se pulvériser. L'acide cholinique se fond facilement dans l'eau chaude, mais il ne s'y dissout point; il se dissout facilement dans l'alcool.

La *biliverdine* se sépare de la combinaison qu'elle forme avec la baryte, au moyen de l'acide hydrochlorique dilué qui dissout la baryte; on purifie le résidu de biliverdine en le dissolvant dans l'alcool et le précipitant par l'eau. La biliverdine se présente sous forme d'une masse brune verdâtre, brillante, insoluble dans l'eau, qui se dissout facilement dans un alcali, et qui est précipitée de nouveau par l'addition d'un acide sous forme de flocons verts. La biliverdine se dissout dans l'acide hydrochlorique en le colorant en beau vert, et communique à l'acide acétique une teinte rouge. Ce principe de la bile ne contient point d'azote. La biliverdine de la bile de bœuf semble être identique avec la chlorophylle des plantes. Celle des animaux carnivores est différente, quoiqu'elle puisse contenir la même matière en combinaison avec une autre substance. La biliverdine semble être le principe colorant de la matière jaune des calculs biliaires que l'on trouve dans le bœuf, et qui fournit aux peintres une couleur belle et durable. Ces calculs se dissolvent dans la potasse caustique, en lui communiquant une teinte brune. Lorsqu'on sursature cette solution avec de l'acide nitrique, elle devient d'abord verte; puis successivement, et avec rapidité, bleue, violette, rouge, et enfin jaune.

*Cholestérine*,  $C_{37}H_{32}O$ . — C'est une substance cristallisable que l'on peut retirer, au moyen de l'éther, de la bile épaissie; c'est aussi un principe constituant du cerveau et des nerfs. Elle est contenue en plus grande proportion dans les calculs urinaires de l'homme, qui, en général, sont formés de cette

substance combinée avec une portion de la matière jaune colorante de la bile. La cholestérine peut être obtenue en faisant digérer ces concrétions dans une solution de potasse ; on dissout ainsi promptement la matière colorante, et la cholestérine reste en résidu. On peut aussi traiter les calculs par de l'alcool bouillant, dans lequel la matière colorante est insoluble.

La cholestérine cristallise d'une solution alcoolique en petites lames incolores d'un lustre de perle ; elle est insoluble dans l'eau, insipide, fond à 137° cent., et cristallise par le refroidissement. Si on la chauffe fortement à l'abri du contact de l'air, elle se sublime et se condense en lames. Elle est à peine soluble dans l'alcool froid, et n'est point altérée par les alcalis caustiques.

La bile semble agir, en général, comme un stimulant du canal intestinal, et favoriser la séparation du chyme en chyle et en matière fécale, en se combinant avec celle-ci.

*Chyle.* — Ce fluide est absorbé par les vaisseaux chylifères pendant l'acte de la digestion. Tel qu'on le retire du canal thoracique d'un mammifère, c'est un liquide laiteux, dans lequel on remarque deux espèces de globules au microscope. Ce liquide a déjà une ressemblance très grande avec le sang ; il se coagule promptement ; les caillots rougissent à l'air et contiennent de la fibrine. Le sérum qui le sépare est composé, avec les substances animales peu étudiées et les sels, principalement d'albumine et de gras, qui vient le dernier à la surface, et constitue sans doute l'une des deux espèces de globules du chyle.

*Excréments.* — Les excréments de l'homme contiennent ordinairement à peu près 25 p. cent d'une matière solide dont la nature change nécessairement avec la nature des aliments. Outre la partie indigestible de la nourriture, les excréments contiennent du mucus, une matière extractive indéterminée, du gras, des sels, et la totalité des principes constituants de la bile à laquelle ils doivent leur couleur.

100 parties d'excréments secs donnent ; par l'incinération ; 15 parties de cendres, qui sont composées principalement de phosphate de chaux et de magnésie. La valeur des excréments des fosses, comme engrais, est attribuée principalement à ces sels et aux sels ammoniacaux de l'urine.

## SECTION V.

### **Liquides des surfaces séreuses et muqueuses, et matière purulente.**

*Lymphe.* — Le liquide qui mouille la surface de la membrane cellulaire est principalement de l'eau, mais qui contient une quantité sensible de sel commun et d'albumine, et qui, lorsqu'on la concentre, laisse une trace d'alcali suffisante pour réagir sur les papiers colorés.

Le liquide sécrété par les membranes séreuses, telles que le péricarde, la plèvre, le péritoine, ressemble à la lymphe ; mais il contient jusqu'à 7 ou 8 p. cent d'albumine et de sels, et exerce sur les papiers colorés une réaction alcaline prononcée qui est due à la présence du carbonate de soude. Le liquide amniotique et celui des hydatides ont une même composition. Le liquide des sucs hydropiques contient en outre de l'urée et de la cholestérine qui s'y trouve suspendue en belles lamies. Tous ces liquides se troublent ou se coagulent lorsqu'on les fait bouillir ou lorsqu'on y verse de l'acide nitrique.

*Mucus.* — C'est le liquide sécrété par les surfaces muqueuses, telles que les narines. Le mucus des narines contient ordinairement à peu près 93 p. cent d'eau, 5 p. cent de mucus, une trace d'albumine, et les sels ordinaires.

Le mucus est insoluble dans l'eau, mais il s'y gonfle de manière à donner un liquide visqueux, si bien qu'il semble se dissoudre. Il se resserre lorsqu'on le plonge dans l'acide acétique concentré. Lorsqu'il est sec, il possède une couleur jaune. Il se dissout dans une solution alcaline, en donnant

un liquide clair. Le mucus contient de l'azote, mais on ne sait point quelle est sa composition.

*Pus.* — Le liquide sécrété par une surface enflammée et ulcérée se nomme pus. Celui qui se forme sur une plaie qui se ferme est blanc, jaunâtre, et possède la consistance de la crème; il est formé de globules blancs et opaques qui flottent dans un liquide transparent. Il est insoluble dans l'eau, mais il forme une émulsion avec ce liquide, et lorsqu'on abandonne celle-ci au repos, les globules qui se rassemblent au fond du vase y forment un sédiment jaune, et le liquide qui recouvre le précipité devient limpide et incolore.

Le pus contient à peu près 86 p. cent de matière solide. Il est coagulé par la chaleur et par l'alcool. On a trouvé dans le pus, outre deux principes albumineux, plusieurs corps gras, de la cholestérine, des sels, et des matières extractives indéterminées. La matière des corpuscules du pus ressemble considérablement à la globuline du sang. Ces corpuscules sont solubles dans l'acide acétique, à l'exception d'un noyau excessivement ténu. Le sérum de pus contient de l'albumine et une autre substance, en plus grande quantité, à laquelle on a donné le nom de *pyine*. La solution de cette substance dans l'eau est précipitée par l'alcool, le tannin, l'acide acétique, et mieux encore par l'alun. Le ferrocyanure de potassium n'y produit aucun précipité; les précipités sont insolubles dans un excès de réactif.

Le mucus se distingue du pus par ses caractères extérieurs, par la forme différente de ses corpuscules microscopiques, et particulièrement par la propriété qu'il a de former avec une dissolution alcaline un liquide épais, visqueux et gélatineux, et avec l'acide acétique une émulsion, tandis que le mucus s'éclaircit par la dissolution alcaline, et donne avec l'acide acétique une matière floconneuse qui se rassemble en masse.

## SECTION VI.

**Sang, lait, urine.**

*Sang.* — La constitution du sang a déjà été donnée, lorsque nous avons parlé des principaux éléments des caillots : la fibrine, l'hématoline et la globuline, et de l'albumine qui entre dans la partie liquide.

Dans le tableau suivant se trouvent consignés les résultats de deux analyses du sang humain, faites avec soin par M. Lecanu. (*Ann. de chim.*, t. VIII, p. 308.)

	Sang humain.	
Eau. . . . .	780,145	785,590
Fibrine. . . . .	2,100	3,565
Matière colorante (hématosine et globuline). . . . .	133,000	119,626
Albumine. . . . .	65,090	69,415
Matière grasse cristalline. . . . .	2,430	4,300
Matière oléagineuse. . . . .	1,310	2,270
Matière extractive soluble dans l'eau et l'alcool. . . . .	1,790	1,920
Albumine combinée avec la soude. . . . .	1,265	2,010
Chlorure de sodium. . . . .	}	}
— de potassium. . . . .		
Carbonates } Phosphates } de potasse et de soude. Sulfates }	8,370	7,304
Carbonates de chaux et de magnésie. Phosphates de chaux, de magnésie et de fer. . . . .	}	}
Peroxide de fer. . . . .		
Perte. . . . .	2,100	1,414
	2,400	2,586
	100,000	100,000

*Lait.* — L'histoire de ce fluide a été donnée en partie



lorsque nous avons traité de ses principes constituants, la caséine, le sucre de lait, et les acides du beurre. Il contient de 10 à 13 p. cent de matière solide; le reste est de l'eau. Il n'est point coagulé par la chaleur, mais la présure de veau et tous les liquides acides le coagulent promptement. Quand on le chauffe, il se forme à la surface une pellicule de caséine. Le beurre de lait est composé de margarine, d'oléine et de butyrine (p. 334).

Le lait peut subir la fermentation vineuse, quoique très lentement, et seulement après qu'il contient de l'acide lactique; il est probable qu'alors cet acide convertit le sucre de lait en sucre de raisin avant que la fermentation ne s'établisse.

MM. O. Henry et A. Chevallier ont examiné comparative-ment la composition du lait de femme, de vache et d'ânesse; voici quels sont leurs résultats :

	LAIT ORDINAIRE.		
	Femme.	Ânesse.	Vache.
Fromage. . . . .	1,52	1,82	4,48
Beurre. . . . .	3,55	0,11	3,13
Sucre de lait. . . . .	6,50	6,08	4,77
Sels (ou matière muqueuse). . . . .	0,45	0,34	0,60
Eau. . . . .	87,98	91,65	87,02
	100,00	100,00	100,00

*Urine.* — Ce liquide est séparé du sang artériel par les reins. La densité moyenne de l'urine de l'homme sain est de 1,125, mais cette densité peut s'élever jusqu'à 1,030; elle est acide par la présence de l'acide lactique. Par le repos, elle laisse déposer du mucus, et, après un certain temps, elle devient alcaline par la formation du carbonate d'ammoniaque. Ce sel est produit par l'urée, à l'aide d'un ferment qui se trouve renfermé dans l'urine en certaine quantité. L'urine, dans son état ordinaire, contient de 7 à 8 p. cent de matière solide; le reste est de l'eau. Les principes consti-

tuants caractéristiques sont : l'urée (p. 392), et l'acide urique (p. 403); la première est libre ou combinée avec l'acide lactique. Ce dernier est dans un état de combinaison inconnu.

Outre les principes salins que l'on rencontre ordinairement dans les sécrétions, l'urine peut contenir en solution des corps variés séparés par les reins du sang. Beaucoup de sels, tels que le nitrate de potasse, le ferrocyanure de potassium, passent dans le sang et se retrouvent dans l'urine sans avoir subi d'altération; il en est de même des acides organique, tartrique, oxalique, etc., lorsqu'ils sont libres. Mais les sels de ces mêmes acides reparaissent dans l'urine, à l'état de carbonates, et rendent l'urine alcaline.

M. Lecanu a déterminé la proportion de ces substances dans l'urine de l'homme et de la femme à différents âges; il a obtenu des résultats qu'il a déduits d'une série de 120 analyses.

Il trouve que la quantité d'urée qui passe dans 24 heures en grammes, est de :

	Minimum.	Moyenne.	Maximum.
Par homme. . . . .	23,155	28,0525	33,055
Par femme. . . . .	9,926	19,1165	28,307
Par vieillard (84 à 86 ans).	3,956	8,1105	19,116
Par enfant de 8 ans. . .	10,478	13,4710	16,464
Par enfant de 4 ans. . .	3,710	4,5050	5,300

La quantité d'acide urique rejetée au-dehors, comme celle d'urée, est sensiblement la même pour le même individu et pour le même temps, mais elle varie beaucoup chez les différents individus. On a trouvé que cette différence est, dans 24 heures, de 0,362 à 1,343 chez les adultes mâles, de 0,229 à 0,652 chez les vieillards, de 0,394 à 0,907 chez les femmes, et de 1,198 à 0,32 chez les enfants. (*Journal de pharmacie*, XXV, 681 et 746.)

Suivant Berzélius, 1,000 parties d'urine dans son état ordinaire contiennent :

Eau. . . . .	933,00
Urée. . . . .	30,10
Acide urique. . . . .	1,00
Acide lactique libre, lactate d'ammoniaque et matière animale qu'on ne peut séparer. . . . .	17,14
Mucus de la vessie. . . . .	0,32
Sulfate de potasse. . . . .	3,71
Sulfate de soude. . . . .	3,16
Phosphate de soude. . . . .	2,94
Phosphate d'ammoniaque. . . . .	1,65
Chlorure de sodium. . . . .	4,45
Hydrochlorate d'ammoniaque. . . . .	1,50
Matières terreuses avec une trace de fluatate de chaux. . . . .	1,00
Terre siliceuse. . . . .	0,03

#### Concrétions urinaires.

Il y a plusieurs espèces de calculs urinaires.

1. *L'oxide xanthique* constitue un calcul très rare, découvert par le docteur Marcet. Ce calcul a une surface d'un brun clair et brillant; sa cassure est lamelleuse et couleur de chair, foncée ou brune. Il devient résineux par la friction.

Il se distingue par la propriété qu'il possède d'être entièrement soluble dans la potasse caustique, et d'être précipité de cette solution par l'acide carbonique. Le précipité est blanc; il s'agglutine par la dessiccation, et forme une masse jaune pâle qui prend l'aspect de la cire par la friction. L'oxide xanthique est soluble dans les carbonates alcalins, et aussi dans l'acide nitrique, sans produire d'effervescence. Sa composition est exprimée par la formule  $C_5 N_2 H_2 O_2$ .

2. *Oxide cystique*. — Il constitue un calcul que l'on rencontre rarement, et qui a été découvert par le docteur Wollaston. Il semble former, lorsqu'on vient à le briser, une masse cristallisée confusément, et qui possède l'aspect de la cire. L'oxide cystique se reconnaît par la propriété qu'il a

de se dissoudre dans la potasse caustique; et d'être précipité de cette dissolution par l'acide acétique en lames hexagonales. Il est soluble aussi dans l'ammoniaque. Les acides minéraux le dissolvent avec facilité et forment avec lui des composés cristallins. Le composé que forme l'acide hydrochlorique est anhydre, et contient 1 équiv. d'oxide cystique. Le nitrate contient 2 équiv. d'eau; dont l'un est chassé par une température de 40° environ. La solution d'oxide cystique dans un alcali ou un carbonate alcalin est décomposée par la chaleur; il se dégage d'abord de l'ammoniaque, et puis, si l'on continue à évaporer, il y a production d'un gaz combustible qui a l'odeur du sulfure de carbone. Ce calcul contient du soufre, et est représenté par la formule:  $C_5NH_3O_4S_2$  (Taulow).

3. *Calculs d'oxalate de chaux, ou calcul mural.* — Ces calculs sont colorés à leur surface en gris ou en brun foncé. Cette matière se distingue facilement par cette propriété qu'elle a de ne se dissoudre dans l'acide acétique que lorsqu'elle a été chauffée au rouge sombre à la flamme de la lampe à esprit de vin. Alors la dissolution s'opère avec effervescence, l'oxalate de chaux ayant été converti en carbonate. La composition de l'oxalate de chaux cristallisé est  $CaO, C_2O_3 + 2HO$ .

3. *Calculs de phosphate de chaux.* — Leur surface est colorée en brun; elle est tout-à-fait douce au toucher, et tellement unie, qu'elle semble polie. Ils sont compactes, et lorsqu'on les scie en travers, on les trouve formés de lames très régulières. Ces calculs, après avoir été pulvérisés, se dissolvent sans difficulté dans les acides nitrique dilué et hydrochlorique, mais non dans l'acide acétique, et dans une solution de potasse caustique. Ils résistent à l'action du chalumeau. La composition du phosphate de chaux de ces calculs est exprimée par la formule  $8CaO, HO + 3PO$ .

5. *Calculs de phosphate ammoniaco-magnésien.* — C'est ce phosphate qui se précipite en cristaux grenus lorsqu'on

ajoute de l'acide phosphorique à une solution d'un sel de magnésie et d'ammoniaque. Ces calculs sont blancs et moins compactes que les précédents. On voit très souvent dans la masse des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. Ils laissent dégager de l'ammoniaque lorsqu'on les chauffe à  $100^{\circ}$ , et sont solubles dans l'acide acétique froid. Ils dégagent de l'ammoniaque lorsqu'on les fait digérer avec de la potasse caustique; mais ils ne se dissolvent point. Ils fondent au chalumeau en un globule vitreux blanc. La composition du phosphate ammoniaco-magnésien des calculs est  $2\text{MgO} \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{PO}_5 + 14\text{HO}$ .

6. *Calcul fusible*. — C'est un mélange des deux calculs précédents : on le rencontre communément dans les sujets vieux et épuisés; les calculs de cette espèce acquièrent souvent une grosseur considérable. Ils sont communément blancs et friables, et fondent facilement au chalumeau en un globule vitreux. Une partie du calcul fusible se dissout dans l'acide acétique, et l'autre dans l'acide hydrochlorique.

Les *calculs d'acide urique* sont peut-être les plus communs. Ils se présentent en général sous la forme d'une masse de forme ovoïde, composée de couches concentriques, dont le noyau souvent est un corps étranger. Lorsqu'on calcine ces calculs au chalumeau, ils s'évaporent peu à peu et laissent seulement une trace de cendres blanches. L'acide urique qui constitue ce genre de calculs est soluble dans une solution faible de potasse caustique, et il se précipite de cette solution lorsqu'on ajoute de l'acide hydrochlorique. Il se dissout avec effervescence dans l'acide nitrique moyennement concentré, et lorsqu'on évapore la solution à siccité, puis qu'on ajoute au résidu quelques gouttes d'ammoniaque, il donne la belle couleur rouge œillet qui indique la présence de la murexide (voy. *Acide urique*, p. 404). La formule de l'acide urique est  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ .

8. *L'urate d'ammoniaque* constitue un genre de calculs que l'on rencontre fort rarement, et qui possèdent les propriétés

de la dernière espèce, et de plus celle de dégager de l'ammoniaque lorsqu'on les dissout dans une solution faible et chaude de potasse caustique.

## SECTION VII.

### Parties solides des animaux.

**Os.** — Lorsqu'on fait digérer les os dans l'acide hydrochlorique, la partie terreuse se dissout, et la matière organique, le cartilage, reste et conserve la forme primitive de l'os. Cette matière, alors qu'elle est humidé, est flexible et élastique; par la dessiccation, elle se racornit, devient cassante, et conserve sa transparence. Elle se dissout entièrement dans l'eau bouillante, et donne ainsi une solution de gélatine (p. 445). L'eau chauffée au-dessus de  $100^{\circ}$ , sous une certaine pression, dissout entièrement la matière cartilagineuse des os, et laisse le phosphate de chaux.

Lorsque les os sont distillés à vase clos, ils cèdent de l'ammoniaque, des produits gras volatils, et laissent un phosphate de chaux noir, renfermant 8 ou 10 p. cent de charbon, qui est dans un grand état de division, et qui possède un pouvoir décolorant très intense. Ce mélange est connu sous le nom de charbon animal et de noir d'os ou d'ivoire. Les os incinérés au contact de l'air laissent un phosphate de chaux blanc. Le phosphate de chaux des os contient huit proportions de chaux pour trois d'acide phosphorique ou  $8\text{CaO} + 3\text{PO}_5$ . Il est sans doute composé de deux phosphates tribasiques de chaux, savoir :  $2\text{CaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 2(3\text{CaO}, \text{PO}_5)$ ; car il contient 1 équiv. d'eau avant la calcination. La proportion du cartilage au phosphate varie; la capsule humaine contient  $54\frac{1}{2}$  p. cent de phosphate, l'os temporal  $63\frac{1}{2}$  p. cent; les os humains bien desséchés semblent contenir 11 p. cent de carbonate de chaux, quantité trois fois plus grande que celle renfermée dans les os du bœuf. On trouve aussi accidentellement du fluorure de cal-

cium dans les os, suivant les observations du docteur Rec. Ce sel existe dans les os fossiles; les os humains trouvés à Herculanium en renferment une quantité considérable. On a trouvé que, dans les os rachitiques, la proportion de phosphate est moindre; elle est de 14 p. cent. M. Valentin s'est assuré par l'analyse que les formations osseuses morbides contiennent plus de carbonate de chaux que l'os sain sur lequel elles se forment, et qu'au contraire les caries contiennent une quantité de carbonate de chaux plus petite que l'os sain.

Les *dents* sont formées des mêmes matériaux que les os; mais elles contiennent moins de cartilages, à peu près 64 p. cent de phosphate de chaux, 6 p. cent de carbonate de chaux, et 28 p. cent de cartilage. L'ivoire de la dent ne contient point de cartilage; il renferme 88 p. cent de phosphate de chaux, une trace de fluorure de calcium, et 10 p. cent de carbonatés de chaux et de magnésie. Les cornes du daim ont la même composition que les os.

*Peau.* — L'épiderme est une enveloppe formée de matière cornée (p. 451), dépourvue de vaisseaux sanguins; la partie muqueuse (corps muqueux de Malpighi) placée entre l'épiderme et la peau proprement dite, semble être formée de la matière de l'épiderme non durcie; le chorion ou la peau proprement dite est complètement décomposée par une digestion dans l'eau bouillante et se transforme en gélatine (p. 445). La composition et les caractères particuliers de la matière organique dans les *ongles*, les *griffes*, les *sabots*, le *poil*, la *laine*, et les *plumes*, ont déjà été donnés (p. 451-452). Toutes ces substances contiennent de  $\frac{1}{2}$  à 2 p. cent de phosphate de chaux.

*Transpiration humaine.* — La sueur a une réaction acide que l'on attribue à la présence de l'acide acétique, et comme elle agit sur les couleurs des toiles peintes, on pense qu'elle peut renfermer accidentellement de l'acide formique. Elle contient de  $\frac{1}{2}$  à 1  $\frac{1}{2}$  p. cent de matière solide, une matière

animale indéterminée, du sel ammoniac, du lactate d'ammoniaque, du chlorure de sodium, et les autres sels ordinaires des liquides animaux.

*Muscles.* — Les liens fibreux et les fibres musculaires sont formés essentiellement de fibrine (p. 431), et en outre de plusieurs autres substances dont la nature n'est connue qu'imparfaitement. La chair fortement desséchée laisse à peu près 23 p. cent de matière solide; le complément est de l'eau : l'eau enlève 6 p. cent à la masse desséchée, et environ 17 p. cent à la viande fraîche bouchée. Ce dernier extrait de viande est en partie soluble dans l'alcool, et en partie insoluble. C'est un mélange de sels et de plusieurs substances organiques dont la nature est encore inconnue. Ces matières extractives, indéterminées, se présentent dans l'urine et dans la plupart des liquides animaux. C'est à l'une d'elles, soluble dans l'eau et l'alcool, à l'*osmazome*, que la viande rôtie doit son odeur. Au reste, cette matière ne présente point les caractères qui distinguent une substance pure.

La fibrine, chez tous les animaux, est semblable, car Liébig trouve que la chair du bœuf, du daim, de la merluche, du brochet, présente la même composition. La composition des *ligaments*, du *cartilage*, des *tendons*, etc.; a déjà été donnée (p. 445).

*Gras.* — Le gras de l'homme semble ne contenir que de l'oléine (p. 348) et de la margarine (p. 340), et point de stéarine. L'*axonge*, ou le gras fondu du bœuf et du mouton, au contraire, est formé pour la plus grande partie de stéarine (p. 344) et d'un peu d'oléine. Il fournit d'excellents *savons* durs que l'on prépare comme il suit : on fait bouillir le suif avec une solution de soude caustique faible d'abord, et dont on augmente la force peu à peu; le savon vient flotter à la surface de la liqueur alcaline dans laquelle il est insoluble, et la glycérine qui a été déplacée par la soude se dissout dans l'eau; on prépare l'*emplâtre diachylon* en faisant bouillir 9 parties d'huile d'olive, un peu d'eau, et 5 parties



de litharge réduite en poudre; il se forme un composé plastique des acides oléique et margarique et d'oxide de plomb. Le *lard* du cochon contient plus d'oléine que l'axonge et est plus doux; probablement il contient comme le gras de l'homme de la margarine, quoiqu'il renferme évidemment de la stéarine.

*Cerveau et nerfs.* — La substance du cerveau a été examinée par plusieurs chimistes, et récemment par M. Fremy. Le cerveau de l'homme contient 7 parties d'albumine, 5 parties de matière grasse et 80 parties d'eau. La portion albumineuse est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, après qu'elle a été coagulée par la chaleur. La matière grasse du cerveau a d'abord fixé l'attention; outre les substances grasses ordinaires, elle contient deux acides particuliers et de la cholestérine.

1. *Acide cérébrique.* — Lorsqu'il est purifié, il est blanc, et se présente sous forme de grains cristallins. Il se dissout sans résidu dans l'alcool bouillant, est presque insoluble dans l'éther froid, et plus soluble dans l'éther bouillant. Il possède cette propriété remarquable de se gonfler comme l'amidon dans l'eau bouillante; mais il semble être insoluble dans ce liquide. Il entre en fusion à une température presque assez élevée pour le décomposer et déterminer son inflammation. Il ne contient point de soufre; on n'y trouve qu'un peu de phosphore. D'après l'analyse de Fremy, il renferme 66 p. cent de carbone, 10,6 d'hydrogène, 2,3 d'azote, 0,9 de phosphore, et 19,5 d'oxigène.

2. *Acide oléophosphorique.* — Cet acide se sépare du précédent par sa solubilité dans l'éther; il est accompagné par l'oléine et la cholestérine que l'on peut séparer au moyen de l'alcool et l'éther. L'acide oléophosphorique est visqueux, insoluble dans l'alcool froid et l'éther, et se dissout facilement dans l'alcool bouillant; au contact de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque, il donne immédiatement un savon. Il forme des composés insolubles dans l'eau avec les autres

bases. M. Fremy a observé une transformation remarquable de l'acide oléophosphorique : lorsqu'on fait bouillir cet acide pendant longtemps avec de l'eau ou de l'alcool, il passe peu à peu de l'état visqueux à celui d'une huile fluide qui est de l'*oléine*, et la liqueur renferme de l'acide phosphorique. Cette décomposition se fait très rapidement lorsque la liqueur est légèrement acide. M. Fremy a fait de vains efforts pour unir directement l'*oléine* et l'acide phosphorique ; il pense néanmoins que l'acide en question renferme ces deux derniers corps, et qu'il est analogue au composé d'acide sulfurique et d'*oléine* ou acide sulfoléique ( p. 352 ).

M. Fremy a donné un procédé pour extraire la cholestérine (p. 460) du cerveau en quantité considérable.

Les éléments du cerveau de l'homme, énumérés par Fremy, sont : 1° l'acide cérébrique, libre ou combiné avec la soude ou avec le phosphate de chaux ; 2° l'acide oléophosphorique ; 3° l'*oléine* et la margarique ; 4° une petite quantité des acides oléique et margarique ; 5° la cholestérine ; 6° l'eau et la matière albumineuse. Ces résultats sont tout-à-fait différents de ceux obtenus en premier lieu par M. Couerbe, dont la méthode d'analyse semble être défectueuse.

Fremy trouve une quantité considérable de matière cérébrale dans la moelle épinière, et des quantités très appréciables dans certains nerfs.

*De l'œil.* — La *sclérotique* se dissout dans l'eau par une longue ébullition comme le chorion, et se transforme alors en gélatine. On croit qu'elle ne renferme point de fibrine. La *cornée* est composée de fibres cartilagineuses, et par conséquent contient de la chondrine, et en outre une petite quantité de fibrine et d'albumine. Le *pigment noir* (p. 453) a une ressemblance considérable avec l'hématosine. Les humeurs *vitreuses* et *aqueuses* consistent en eau renfermant  $1 \frac{1}{2}$  p. cent de sel commun, un peu d'albumine, et une matière animale indéterminée. La substance du *cristallin* jouit des mêmes propriétés que la globuline du sang, et peut être représentée

comme un composé de 15 équiv. de protéine et d'un équiv. de soufre. Lorsqu'on le triture sous l'eau, la plus grande partie du cristallin se dissout. La solution se coagule par la chaleur et forme une masse granulaire et cohérente. Le cristallin se coagule de même lorsqu'on le met en contact avec de l'eau chaude, de l'alcool ou un acide.

FIN.

## ERRATA.

Le Dr Graham appelle *atome* ce que les chimistes français ont l'habitude de désigner sous le nom d'*équivalent*; pour lui ces deux mots ont la même signification, et les mêmes valeurs numériques s'appliquent à l'un et à l'autre. Toutefois, et bien que j'aie d'abord reproduit l'expression de l'auteur anglais, j'ai jugé plus convenable par la suite d'employer le mot *équivalent*.

Le lecteur est prié de faire les corrections suivantes :

Pages. Lignes.

80, 15 : — HO; *lisez* : — HO.

102, avant-dernière : de ce sel l'acide double; *lisez* : l'acide de ce sel double.

103, 23 : le composé. La base d'éther, etc.; *lisez* : le composé à base d'éther, etc.

122, 11° du 2° alinéa : s'il n'y a pas d'acide, etc.; *lisez* : s'il y a de l'acide, etc.

128, 3° du 2° alinéa : 2 atomes équivalents; *lisez* : 2 équivalents.

134, dernière du 1<sup>er</sup> alinéa : (p. 772); *lisez* : (p. 106).

135, dernière du 2° alinéa, au lieu de ce signe : =; *lisez* : à.

193, 1<sup>re</sup> du 1<sup>er</sup> alinéa : lo; *lisez* : la.

# TABLE DES MATIÈRES.

<b>CHAPITRE PREMIER. — CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.</b> .....	1
<b>SECTION I. — Composition des substances organiques et méthode d'analyse.</b> .....	2
Modifications des composés organiques produites par des procédés artificiels.....	12
Action de l'oxigène. — Érémacausie.....	17
Action du chlore, sa substitution à l'hydrogène, types chimiques.....	22
Gaz oléfiant et ses dérivés produits par l'action du chlore.....	24
Éther hydrochlorique (chlorure d'éthyle), corps qui en dérivent par l'action du chlore.....	<i>ib.</i>
Éther oxalique et composés qui en dérivent.....	26
Éther chloroxalique et composés qui en dérivent.....	<i>ib.</i>
<b>SECTION II. — Transformation des substances organiques.</b> .....	30
Action des ferments.....	<i>ib.</i>
Théorie moléculaire des composés organiques.....	36
<b>CHAPITRE II. — AMMONIAQUE ET AUTRES COMPOSÉS DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGÈNE.</b> .....	47
Amide.....	<i>ib.</i>
Ammoniaque.....	50
Préparation de l'ammoniaque.....	51
Ammonium.....	56
<b>CHAPITRE III. — SECTION I. — Substances amylacées et saccharines.</b>	62
Amidon.....	<i>ib.</i>
Sucres.....	75
Sucre de canne ou sucre ordinaire.....	<i>ib.</i>
Sucre de raisin.....	82
Sucre de lait ou lactine.....	85
Sucre de champignons.....	87
Sucre insipide.....	88
Sucre de réglisse.....	<i>ib.</i>
Sucre de manne ou mannite.....	<i>ib.</i>
Gomme.....	89
Ligneux.....	90
<b>SECTION II. — Produits de la fermentation du sucre.</b> .....	92
Série des composés de l'éthyle.....	<i>ib.</i>
Hydrate d'oxide d'éthyle ou alcool.....	<i>ib.</i>
Oxide d'éthyle ou éther.....	96

Chlorure d'éthyle ou éther hydrochlorique.....	99
Hydrosulfate de sulfure d'éthyle ou mercaptan.....	100
Sels d'oxide d'éthyle ou sels d'éther.....	102
Sulfate acide d'oxide d'éthyle ou sulfate d'oxide d'éthyle et d'eau.....	103
Transformation des corps contenant l'éthyle.....	114
SECTION III. — Série des composés de l'acétyle.....	116
Hydrate d'oxide d'acétyle ou aldéhyde.....	117
Acide acéteux ou acide aldéhydique.....	119
Acide acétique.....	<i>ib.</i>
Acétates de cuivre.....	126
SECTION IV. — Produits de l'action du chlore, du brome et de l'iode sur l'éthyle, l'acétyle et les composés de l'éther.....	127
Chloral.....	129
SECTION V. — Congénères de l'alcool d'une constitution incertaine.....	134
SECTION VI. — Produits de l'action de la chaleur sur l'acide acétique des acétates.....	138
Acétone.....	<i>ib.</i>
SECTION VII. — Composés arséniés dérivés de l'acétyle.....	142
Cacodyle.....	145
SECTION VIII. — De la relation qui existe entre les séries de composés que forment l'ammonium et l'éthyle.....	148
SECTION IX. — Fermentation visqueuse et lactique.....	152
Acide lactique.....	153
SECTION X. — Huile de pomme de terre et corps qui en dérivent.....	156
Série des composés de l'amyle.....	<i>ib.</i>
Hydrate d'oxide d'amyle, huile de pommes de terre.....	158
SECTION XI. — Huile éthérée des vins.....	163
CHAPITRE IV. — PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DU BOIS.....	165
SECTION I. — Série des composés du méthyle.....	<i>ib.</i>
Oxide de méthyle.....	166
Hydrate d'oxide de méthyle, ou esprit de bois.....	<i>ib.</i>
Sels oxigénés de méthyle.....	169
Composés de l'oxide de méthyle d'une constitution incertaine.....	172
Produits de la décomposition du méthyl : et de ses dérivés.....	173
SECTION II. — Série des composés du formyle.....	174
Composés d'hydrate d'oxide de formyle avec l'oxide de méthyle, ou méthylal.....	<i>ib.</i>
Acide formique.....	175
Combinaison du formyle avec le chlore, le brome et l'iode ..	181
SECTION III. — Produits de la distillation du bois ayant quelques rapports avec l'oxide de méthyle.....	186
SECTION IV. — Autres produits de la distillation du bois contenus dans le goudron.....	189
SECTION V. — Produits de la distillation du charbon de terre.....	192

Naphtaline.....	193
SECTION VI. — Bitume.....	199
CHAPITRE V. — AMYGDALINE ET CORPS QUI SE FORMENT PAR SA DÉCOM- POSITION.....	200
SECTION I. — Amygdaline.....	<i>ib.</i>
Acide amygdalique.....	201
SECTION II. — Série des combinaisons du benzoïle.....	202
Acide benzoïque.....	203
Hydruie de benzoïle, ou essence (huile essentielle) d'amandes amères.....	205
Acide hippurique.....	209
Produits de la décomposition des composés du benzoïle.....	211
Benzole.....	213
Produits de la décomposition de l'hydruie de benzoïle.....	216
Composés isomériques du benzoïle.....	218
Synaptase.....	220
CHAPITRE VI. — ESSENCE DE CANNELLE ET CORPS QUI EN DÉRIVENT.....	223
Série des composés du cinnamyle.....	<i>ib.</i>
CHAPITRE VII. — SECTION I. — Salicine.....	227
SECTION II. — Série des combinaisons du salycile.....	229
CHAPITRE VIII. — PHLORIZINÉ ET CORPS QUI EN DÉRIVENT.....	234
CHAPITRE IX. — GLYCÉRINE.....	236
CHAPITRE X. — ÉTHAL ET SÉRIE DES COMPOSÉS DU CÉTYLE.....	239
CHAPITRE XI. — AUTRES SUBSTANCES INDIFFÉRENTES.....	241
Classe I. — Principes constituants ordinaires des plantes.....	<i>ib.</i>
SECTION I. — Pecline.....	<i>ib.</i>
SECTION II. — Huiles volatiles ou essentielles et résines.....	243
A. Huiles essentielles qui ne renferment point d'oxigène.....	247
Essence de térébenthine.....	<i>ib.</i>
Colophane ou résine de térébenthine.....	251
B. Huiles essentielles qui renferment de l'oxigène.....	257
Camphre.....	263
C. Huiles essentielles qui renferment du soufre.....	267
Résine.....	270
Vernis résineux.....	272
Gommes-résines.....	273
Chlorophylle.....	274
Classe II. — Principes constituants de plantes particulières ou de familles végétales.....	275
Piperine.....	<i>ib.</i>
Asparagine.....	<i>ib.</i>
Santonine.....	276
Esculine.....	277
Picrotoxine.....	<i>ib.</i>

Authiarine .....	277
Caféine.....	278
Albumine végétale et légumine.....	279
Matières colorantes neutres.....	280
Indigo.....	<i>ib.</i>
Principes colorants de l'orseille et du tournesol.....	289
Matière colorante de la garance.....	295
Carthamine.....	299
Hématoxyline.....	<i>ib.</i>
Brésiline.....	300
Berbérine.....	301
Quercitrin.....	302
<b>CHAPITRE XII. — ACIDES.....</b>	<b>303</b>
SECTION I. — Acides dans lesquels on soupçonne l'existence de l'oxide de carbone.....	<i>ib.</i>
Acide oxalique.....	<i>ib.</i>
Acide rhodizonique .....	307
Acide croconique.....	308
Acide mellitique.....	309
SECTION II. — Acide méconique et ses congénères.....	311
SECTION III. — Acides tannique et corps qui en dérivent.....	313
Acide gallique.....	315
SECTION IV. — Acide citrique, et produits qui résultent de sa décomposition.....	319
SECTION V. — Acides tartrique et paratartrique, et produits de leur décomposition.....	322
Acide tartrique.....	<i>ib.</i>
Acide paratartrique (racémique).....	328
SECTION VI. — Acide malique.....	330
SECTION VII. — Acide quinique.....	332
SECTION VIII. — Acides volatils du beurre.....	334
SECTION IX. — Acides gras du beurre de cacao, du beurre de muscade et de l'huile de palme.....	336
Acide margarique et stéarique.....	339
Produits de la distillation sèche des acides margarique et stéarique.....	343
Produits acides de l'action de l'acide nitrique sur les acides margarique et stéarique.....	344
SECTION X. — Acide oléique et acides congénères.....	347
Acides de l'huile de ricin.....	351
Acides formés par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles grasses.....	352
Acroléine.....	354
<b>CHAPITRE XIII. — ALCALIS VÉGÉTAUX.....</b>	<b><i>ib.</i></b>

Morphine et autres bases de l'opium.....	362
Quinine et cinchonine.....	365
Strychnine et brucine.....	367
Vératrine.....	368
Conicine.....	<i>ib.</i>
CHAPITRE XIV. — CYANOGENÈ ET SES COMPOSÉS.....	370
Acide hydrocyanique.....	374
Cyanures doubles.....	384
Combinaisons oxygénées du cyanogène.....	390
Acide fulminique.....	394
Acide cyanurique.....	396
Sulfocyanogène.....	398
Produits de la décomposition du sulfocyanogène.....	399
Acide urique et produits de sa décomposition.....	403
Acide urique.....	404
Allantoïne.....	405
Alloxane.....	407
Alloxatine.....	411
Murexide.....	413
CHAPITRE XV. — SECTION I. — Des changements chimiques qui s'opèrent dans les plantes et les animaux.....	415
SECTION II. — Modifications de la protéine : albumine, fibrine, caséine.....	429
Albumine.....	<i>ib.</i>
Fibrine.....	431
Protéine.....	433
Caséine.....	436
SECTION III. — Pepsine, globuline, hématosine, gélatine, chon- drine.....	438
Pepsine.....	<i>ib.</i>
Hématosine.....	443
Globuline.....	444
Gélatine.....	445
Chondrine.....	450
SECTION IV. — Sécrétions qui concourent à l'acte de la digestion.....	454
Bile et concrétion biliaires.....	455
SECTION V. — Liquides des surfaces séreuses et muqueuses, et matière purulente.....	462
SECTION VI. — Sang, lait, urine.....	464
Concrétions urinaires.....	467
SECTION VII. — Parties solides des animaux.....	470