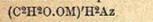


trinaire, c'est l'oxyde alcoolique qu'on élimine, le résidu (C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>.CO.OH) renferme encore un hydrogène remplaçable par le mé- tant; il fonctionne comme un acide monoatomique, et, comme il ne change pas de constitu- tion en entrant dans l'ammoniaque, il donne une amide douée de propriétés acides. A l'acide glycolique correspondent donc deux monomères isomères, l'une neutre et l'autre acide monobasique. C'est cette dernière qui a reçu le nom de glycolle.

Mais, en même temps qu'il renferme le résidu acide de l'acide glycolique, et que, sous ce rapport, il peut être considéré comme un acide, il dérive de l'ammoniaque, dont il con- serve le type, et, sous ce rapport, il peut être considéré comme une base. Nous avons vu, en effet, que le glycolle peut échanger l'hydrogène de son résidu glycolique contre ceux des métaux, à la manière des acides, lorsqu'on le fait agir sur les oxydes métalliques, et qu'il peut s'unir avec les acides et avec les sels neutres à la manière de l'ammoniaque. Nous allons maintenant étudier ces divers composés.

— VI. COMPOSÉS MÉTALLIQUES DU GLYCOLLE. Syn. Glycolammes, oxyacétammes. La formule générale de ces corps est

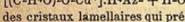


ou le double si le métal est diatomique et par cela même capable de sonder en une molécule de glycolle.

— Sel potassique. On l'obtient en évaporant au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, une dissolution de glycolle dans la potasse caustique, et on le précipite par l'acide acétique, que l'on doit laver rapidement à l'alcool. Sa réaction est alcaline.

— Sel barytique. Pour le préparer, on broie le glycolle avec de l'hydrate de baryte; on ajoute de l'eau en quantité suffisante, et on laisse le liquide s'évaporer. Le sel se dépose alors à l'état cristallin.

Les autres sels s'obtiennent en chauffant les acides correspondants avec une solution de glycolle. Celui de cadmium



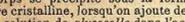
donne des cristaux lamellaires qui présentent l'éclat soyeux. Le sel de cuivre, dont la formule est la même que celle du sel de cadmium, se précipite lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution de sulfate de cuivre additionnée de potasse et de glycolle. Il se présente sous la forme de cristaux bleus, fort solubles dans l'eau et indissolubles par l'anhydride carbonique. A 100°, il perd son eau de cristallisation et devient vert. Le sel de plomb est anhydre; il forme des aiguilles incolores que l'anhydride carbonique décompose. L'alcool le précipite également de sa solution aqueuse en aiguilles incolores, qui ont quelque ressemblance avec le cyanure de mercure. Le glycolamte mercurique a la même formule que le sel de cadmium; il forme de petits cristaux qui se dissolvent dans l'eau et sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ses cristaux appartiennent au système trimétrique.

— Sulfate de glycolle, ou acide sulfosaccharique C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>AzO<sup>2</sup>.SH<sup>2</sup>O<sup>4</sup>(7). On le prépare en dissolvant le glycolle dans l'acide sulfurique, par conséquent, deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides, et de l'éther. Suivant Nickles, ses cristaux appartiennent au système trimétrique.

On n'a pas encore déterminé d'une manière satisfaisante la composition de ce corps. Horsford a obtenu deux espèces de cristaux auxquels il a attribué des formules que l'on ne peut plus guère accepter. La formule que nous avons donnée ci-dessus a été proposée par Gerhardt. Horsford a également obtenu deux sulfates basiques dont la composition est douteuse.

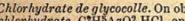
Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse de glycolle et de sulfate acide de potasse, il se précipite une combinaison de sulfate potassique et de glycolle, qui se présente sous la forme de prismes transparents.

— VIII. DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU GLYCOLLE. Ethyl-glycolle.



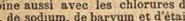
On obtient l'iodhydrate de cette base en chauffant dans des tubes scellés, pendant plusieurs jours, un mélange de glycolle et d'iode d'éthyle. Cet iodhydrate forme des cristaux rhombiques, qui donnent la base libre en petits cristaux dont la réaction est alcaline, lorsqu'on les décompose par l'oxyde d'argent. Avec les sels de platine, ils donnent un sel double.

— Diméthyl-glycolle



Cette base est isomérique avec la précédente. On obtient son iodhydrate par le même procédé que l'iodhydrate d'éthyl-glycolle, en substituant, dans cette préparation, l'iode de méthyle à l'iode d'éthyle. Il se forme en même temps un second iodhydrate, probablement l'iodhydrate de monométhyl-glycolle, que l'on sépare facilement, parce qu'il cristallise le premier. L'iodhydrate de diméthyl-glycolle cristallise en prismes rhombiques transparents.

IX. APPENDICE AU GLYCOLLE. Sous cette rubrique, nous étudierons une amide glycolique secondaire et une amide glycolique tertiaire, qui ont été découvertes par M. Heintz, et connues sous les noms d'acide diglycolamite et d'acide triglycolamite. Ces acides se produisent en même temps que le glycolle, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'acide chloracétique. Les réactions sont les suivantes:



— Azotate de glycolle, ou acide nitrosac-

charique C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>AzO<sup>2</sup>.AzO<sup>2</sup>H. On le prépare en évaporant avec le plus grand soin une solution de glycolle dans l'acide azotique étendu. Il donne des cristaux que l'on peut purifier par cristallisation, et qui appartiennent au système trimétrique. Ces cristaux ont une saveur sucrée et, en même temps, une acidité qui rappelle le goût de l'acide tartarique. Lorsqu'on les chauffe, ils fondent et se boursouflent beaucoup, et exhibent un odeur piquante. Leurs solutions sont sans action sur les sels des métaux terreux et des métaux pesants. Elles dissolvent le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. En évaporant une solution de 2 molécules de glycolle dans une molécule d'acide azotique, Dessaignes a obtenu un azotate basique (C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>AzO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>.AzH<sup>3</sup>O<sup>2</sup>, sous la forme de cristaux qui ressemblent considérablement à l'urée.

Les azotates métalliques forment, avec le glycolle, des composés que l'on obtient en saturant l'azotate de glycolle par les bases. Le sel de potassium et le sel de calcium cristallisent en aiguilles très-courtes, peu solubles dans l'alcool. Le sel de magnésium est incristallisable et déliquescant. Le sel de plomb est incristallisable et commode. Le sel de zinc est cristallisable; on peut l'obtenir par la dissolution du métal dans l'azotate de glycolle. Le sel de cuivre s'obtient en dissolvant le glycolle de cuivre dans l'acide azotique. Il cristallise en aiguilles bleues, qui perdent leur eau de cristallisation et deviennent vertes à 150°. Il se décompose avec explosion, entre 130° et 135°. Le sel d'argent cristallise en aiguilles qui absorbent l'humidité atmosphérique et s'altèrent rapidement lorsqu'on les expose à l'action des rayons directs du soleil.

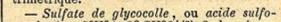
— Oxalate de glycolle. On le prépare en faisant bouillir l'acide hippurique avec une solution concentrée d'acide oxalique. Le liquide, en se refroidissant, laisse déposer d'abord de l'acide benzoïque, puis l'oxalate de glycolle. Ce sel cristallise dans le système trimétrique.

— Sulfate de glycolle, ou acide sulfosaccharique C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>AzO<sup>2</sup>.SH<sup>2</sup>O<sup>4</sup>(7). On le prépare en dissolvant le glycolle dans l'acide sulfurique, par conséquent, deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides, et de l'éther. Suivant Nickles, ses cristaux appartiennent au système trimétrique.

On n'a pas encore déterminé d'une manière satisfaisante la composition de ce corps. Horsford a obtenu deux espèces de cristaux auxquels il a attribué des formules que l'on ne peut plus guère accepter. La formule que nous avons donnée ci-dessus a été proposée par Gerhardt. Horsford a également obtenu deux sulfates basiques dont la composition est douteuse.

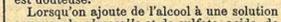
Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse de glycolle et de sulfate acide de potasse, il se précipite une combinaison de sulfate potassique et de glycolle, qui se présente sous la forme de prismes transparents.

— VIII. DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU GLYCOLLE. Ethyl-glycolle.



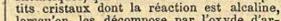
On obtient l'iodhydrate de cette base en chauffant dans des tubes scellés, pendant plusieurs jours, un mélange de glycolle et d'iode d'éthyle. Cet iodhydrate forme des cristaux rhombiques, qui donnent la base libre en petits cristaux dont la réaction est alcaline, lorsqu'on les décompose par l'oxyde d'argent. Avec les sels de platine, ils donnent un sel double.

— Diméthyl-glycolle



Cette base est isomérique avec la précédente. On obtient son iodhydrate par le même procédé que l'iodhydrate d'éthyl-glycolle, en substituant, dans cette préparation, l'iode de méthyle à l'iode d'éthyle. Il se forme en même temps un second iodhydrate, probablement l'iodhydrate de monométhyl-glycolle, que l'on sépare facilement, parce qu'il cristallise le premier. L'iodhydrate de diméthyl-glycolle cristallise en prismes rhombiques transparents.

IX. APPENDICE AU GLYCOLLE. Sous cette rubrique, nous étudierons une amide glycolique secondaire et une amide glycolique tertiaire, qui ont été découvertes par M. Heintz, et connues sous les noms d'acide diglycolamite et d'acide triglycolamite. Ces acides se produisent en même temps que le glycolle, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'acide chloracétique. Les réactions sont les suivantes:

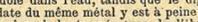


— Azotate de glycolle, ou acide nitrosac-

3C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>.Cl + 4AzH<sup>3</sup> = 3AzH<sup>4</sup>.Cl + (C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>)<sup>3</sup>.Az

Pour séparer ces divers acides, on fait bouillir, avec de l'hydride de plomb, la solution qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'acide chloracétique, après en avoir, au préalable, précipité la plus grande partie du sel ammoniac par l'alcool. Il se forme ainsi un précipité qui est un mélange d'oxychlorure et de triglycolamite de plomb (dont on peut séparer l'acide triglycolamite au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré), tandis que la liqueur restant en solution le diglycolamite et le monoglycolamite (glycolle) de plomb. On décompose ces sels par l'hydrogène sulfuré, de manière à mettre en liberté les acides mono-diglycolamiques; on filtre la liqueur et on la fait bouillir avec du carbonate de zinc récemment précipité. Les deux acides se convertissent en sels de zinc, qui sont très-facilement à séparer l'un de l'autre. Le glycolate de zinc est, en effet, très-soluble dans l'eau, tandis que le diglycolamite de même métal y est à peine soluble, même à la température d'ébullition.

Les acides di et triglycolamite à l'état de liberté sont, l'un et l'autre, des corps solides, cristallisables, moins solubles dans l'eau que le glycolle, insolubles dans l'alcool et l'éther. Leur composition et leur mode de formation démontrent qu'ils sont au glycolle ce que la di et la triéthylamine sont à l'éthylamine. On peut, en effet, formuler ces trois composés :

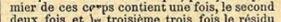


et (C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O.OH)<sup>3</sup>Az.

Ces formules montrent que le glycolle est un acide monobasique, et que le diglycolamite un acide bibasique et l'acide triglycolamite un acide tribasique, puisque le premier de ces corps contient une fois, le second deux fois et le troisième trois fois le résidu monatomique acide monobasique de l'acide glycolle. L'acide diglycolamite forme, par conséquent, deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides, et de l'éther. Suivant Nickles, ses cristaux appartiennent au système trimétrique.

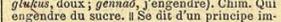
On n'a pas encore déterminé d'une manière satisfaisante la composition de ce corps. Horsford a obtenu deux espèces de cristaux auxquels il a attribué des formules que l'on ne peut plus guère accepter. La formule que nous avons donnée ci-dessus a été proposée par Gerhardt. Horsford a également obtenu deux sulfates basiques dont la composition est douteuse.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse de glycolle et de sulfate acide de potasse, il se précipite une combinaison de sulfate potassique et de glycolle, qui se présente sous la forme de prismes transparents.



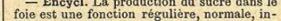
On obtient l'iodhydrate de cette base en chauffant dans des tubes scellés, pendant plusieurs jours, un mélange de glycolle et d'iode d'éthyle. Cet iodhydrate forme des cristaux rhombiques, qui donnent la base libre en petits cristaux dont la réaction est alcaline, lorsqu'on les décompose par l'oxyde d'argent. Avec les sels de platine, ils donnent un sel double.

— Diméthyl-glycolle



Cette base est isomérique avec la précédente. On obtient son iodhydrate par le même procédé que l'iodhydrate d'éthyl-glycolle, en substituant, dans cette préparation, l'iode de méthyle à l'iode d'éthyle. Il se forme en même temps un second iodhydrate, probablement l'iodhydrate de monométhyl-glycolle, que l'on sépare facilement, parce qu'il cristallise le premier. L'iodhydrate de diméthyl-glycolle cristallise en prismes rhombiques transparents.

IX. APPENDICE AU GLYCOLLE. Sous cette rubrique, nous étudierons une amide glycolique secondaire et une amide glycolique tertiaire, qui ont été découvertes par M. Heintz, et connues sous les noms d'acide diglycolamite et d'acide triglycolamite. Ces acides se produisent en même temps que le glycolle, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'acide chloracétique. Les réactions sont les suivantes:



— Azotate de glycolle, ou acide nitrosac-

veines générales. Il arrive dans le sang à l'état de glucose, exactement comme s'il avait subi l'influence du sac gastrique. La formation du sucre dans le foie est dans une étroite dépendance du système nerveux, comme toutes les autres sécrétions, du reste. Lorsqu'on coupe les nerfs vagues au-dessus des filets qu'ils fournissent aux poumons, on fait cesser la sécrétion du sucre du foie. L'effet inverse est produit, c'est-à-dire que la sécrétion est augmentée, lorsqu'on excite, par le galvanisme ou par une piqûre, la moelle allongée, au-dessus de l'origine des nerfs vagues. Dans ce dernier cas, le sucre, accumulé en excès dans l'organisme, est expulsé par l'excrétion urinaire. C'est ce qu'on appelle le diabète artificiel.

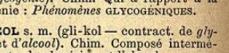
Toutes les fois qu'une circonstance morbide vient rompre l'équilibre qui existe entre la production et la destruction physiologique du sucre, et que, par suite, la production est supérieure à la destruction, l'excès de matière sucrée s'accumule dans le sang pour être expulsé par les urines. Tel est le cas de la glycose ou du diabète sucré.

La fonction glycogénique du foie est une des fonctions les plus importantes de l'économie vivante. Elle donne le secret de transformations nombreuses qui, avant Cl. Bernard, déconcertaient le physiologiste. Elle a montré que l'organisme animal est capable, comme l'organisme végétal, de créer du sucre de toutes pièces. Elle a éclairé aussi, et d'un jour singulier, la pathologie des affections hépatiques et dévoilé des liens inconnus entre les sécrétions et le système nerveux. Il n'y a pas de cas où l'intervention régulière de cet agent puissant du travail vital soit plus nette et mieux accusée que dans la glycogénie.

— Glycogène adj. (glic-jé-ni-que — rad. glycogénie). Chim. Qui a rapport à la glycogénie : Phénomènes glycogéniques.

— Glycol s. m. (glic-kol — contract. de glycerine et d'alcool). Chim. Composés intermédiaires entre la glycérine et l'alcool.

— Encycl. I. DÉFINITION. Les glycols, comme les alcools ordinaires, dérivent des hydrocarbures, par les substitutions de l'oxygène à l'hydrogène; seulement, au lieu d'un seul oxydant substitué, ils en renferment deux:



Monochlorhydrine. Hydrogène. Acide chlorhydrique.

— Troisième procédé. On traite les hydrocarbures diatomiques par l'acide hypochlorique; une molécule de cet acide se fixe sur l'hydrocarbure, et il se produit une chlorhydrine ou éther monochlorhydrinique d'un glycol. Cet éther chlorhydrinique et l'acétate d'argent, donne du chlorure d'argent et un éther monoacétique; enfin, cet éther saponifié par la potasse fournit de l'acétate de potasse et le glycol cherché.

10 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> + H<sup>2</sup> O = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH Cl

Ethylène. Acide chlorhydrique. Monochlorhydrine éthylénique.

20 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> Cl + Ag<sup>2</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH + 2H<sup>2</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O

Monochlorhydrine éthylénique. Acétate d'argent. Ether monoacétique Eau. Eau. Glycol. Acide acétique.

30 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH + K.OH = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH + HCl

Monochlorhydrine éthylénique. Potasse. Glycol. Acide chlorhydrique.

— III. PROPRIÉTÉS. Les propriétés des glycols placent ces corps entre les alcools et les glycérines; leur saveur est sucrée comme celle des glycérines; leur solubilité dans l'eau, plus grande que celle des alcools, est moins grande que celle des alcools triatomiques, etc. Mais le fait le plus saillant de leur histoire, au point de vue de leurs caractères physiques, c'est qu'ils font tout à fait exception à la loi de Kopp sur les points d'ébullition; d'après cette loi, les homologues ont des points d'ébullition qui s'élèvent de 150 environ par chaque addition de CH<sup>2</sup>. Cette loi présentait sans doute des exceptions notables, en ce sens que le chiffre CH<sup>2</sup> est loin d'être une valeur absolument constante, mais toujours le point d'ébullition s'élevait à mesure que l'on s'élevait dans la série homologique; jamais on ne l'avait vu s'abaisser à mesure que la complication moléculaire augmentait. Ce phénomène s'est produit avec les glycols. Le glycol éthylénique CH<sup>2</sup>O<sup>2</sup> bout plus haut que le propyl-glycol C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>, et, dans le même ordre, le butyl-glycol C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>O<sup>2</sup>, et, enfin, le butyl-glycol est moins volatil que l'amyli-glycol C<sup>5</sup>H<sup>11</sup>O<sup>2</sup>. Toutefois, à partir de l'amyli-glycol, l'exception cesse et le point d'ébullition recommence à s'élever avec la complication moléculaire. Parmi les glycols qui répondent à la formule C<sup>2</sup>H<sup>4</sup><sup>n</sup> + H<sup>2</sup> = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.B<sup>2</sup>.

10 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> + H<sup>2</sup> = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.B<sup>2</sup>.

Ethylène. Brome. Bromure d'éthylène.

20 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.B<sup>2</sup> + 2Ag<sup>2</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O = 2AgBr + (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>

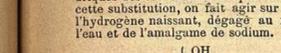
Bromure d'éthylène. Acétate d'argent. Bromure d'argent. Diacétate d'éthylène.

30 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup> + Ba<sup>2</sup>(OH)<sup>2</sup> = Ba<sup>2</sup>(OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O)<sup>n</sup> + (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>(OH)<sup>2</sup>

Diacétate d'éthylène. Baryte. Acétate de baryum. Glycol éthylénique.

Bien que les bromures qui servent à la préparation des glycols, et que l'on obtient par synthèse directe, soient isomères, et non point identiques, avec les produits de substitution formés en excès dans l'organisme, ils fournissent les hydrocarbures saturés, ou, peut-être, dans certains cas, substituer ces bromures les uns autres. M. Caventou a obtenu le glycol ordinaire en employant du bromure d'éthyle bromé (hydrure d'éthyle bromé) au lieu de bromure d'éthylène, et, plus récemment, M. Maxwell Simpson a préparé, au moyen du bromure d'éthylène, un acide succinique identique avec celui que fournit le bromure d'éthylène. Déjà, après les expériences de M. Caventou, il était à présumer que le bromure d'éthylène se transforme d'abord en bromure d'éthylène, pour fournir ensuite le glycol. Cette opinion est venue plus probable encore depuis les travaux de M. Simpson. En effet, on connaît un acide succinique qui est isomère avec l'acide ordinaire. Cet acide présente exactement la constitution que devrait présenter celui que l'on prépare au moyen du bromure d'éthylène; il est donc très-probable, puisque cet acide succinique peut exister, qu'il se serait formé au moyen de bromure d'éthylène (hydrure d'éthyle bromé), si celui-ci ne s'était converti, dans la réaction, en bromure d'éthylène.

Deuxième procédé. On substitue l'hydrogène au chlore dans les éthers monochlorhydriniques des alcools triatomiques. Pour opérer cette substitution, on fait agir sur les éthers l'hydrogène naissant au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium.



Monochlorhydrine éthylénique. Hydrogène. Acide chlorhydrique.

— Troisième procédé. On traite les hydrocarbures diatomiques par l'acide hypochlorique; une molécule de cet acide se fixe sur l'hydrocarbure, et il se produit une chlorhydrine ou éther monochlorhydrinique d'un glycol. Cet éther chlorhydrinique et l'acétate d'argent, donne du chlorure d'argent et un éther monoacétique; enfin, cet éther saponifié par la potasse fournit de l'acétate de potasse et le glycol cherché.

10 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> + H<sup>2</sup> O = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH Cl

Ethylène. Acide chlorhydrique. Monochlorhydrine éthylénique.

20 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> Cl + Ag<sup>2</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH + 2H<sup>2</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O

Monochlorhydrine éthylénique. Acétate d'argent. Ether monoacétique Eau. Eau. Glycol. Acide acétique.

30 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH + K.OH = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> OH + HCl

Monochlorhydrine éthylénique. Potasse. Glycol. Acide chlorhydrique.

— III. PROPRIÉTÉS. Les propriétés des glycols placent ces corps entre les alcools et les glycérines; leur saveur est sucrée comme celle des glycérines; leur solubilité dans l'eau, plus grande que celle des alcools, est moins grande que celle des alcools triatomiques, etc. Mais le fait le plus saillant de leur histoire, au point de vue de leurs caractères physiques, c'est qu'ils font tout à fait exception à la loi de Kopp sur les points d'ébullition; d'après cette loi, les homologues ont des points d'ébullition qui s'élèvent de 150 environ par chaque addition de CH<sup>2</sup>. Cette loi présentait sans doute des exceptions notables, en ce sens que le chiffre CH<sup>2</sup> est loin d'être une valeur absolument constante, mais toujours le point d'ébullition s'élevait à mesure que l'on s'élevait dans la série homologique; jamais on ne l'avait vu s'abaisser à mesure que la complication moléculaire augmentait. Ce phénomène s'est produit avec les glycols. Le glycol éthylénique CH<sup>2</sup>O<sup>2</sup> bout plus haut que le propyl-glycol C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>, et, dans le même ordre, le butyl-glycol C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>O<sup>2</sup>, et, enfin, le butyl-glycol est moins volatil que l'amyli-glycol C<sup>5</sup>H<sup>11</sup>O<sup>2</sup>. Toutefois, à partir de l'amyli-glycol, l'exception cesse et le point d'ébullition recommence à s'élever avec la complication moléculaire. Parmi les glycols qui répondent à la formule C<sup>2</sup>H<sup>4</sup><sup>n</sup> + H<sup>2</sup> = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.B<sup>2</sup>.

10 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup> + H<sup>2</sup> = (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.B<sup>2</sup>.

Ethylène. Brome. Bromure d'éthylène.

20 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.B<sup>2</sup> + 2Ag<sup>2</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O = 2AgBr + (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>

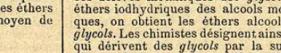
Bromure d'éthylène. Acétate d'argent. Bromure d'argent. Diacétate d'éthylène.

30 (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>.OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup> + Ba<sup>2</sup>(OH)<sup>2</sup> = Ba<sup>2</sup>(OC<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O)<sup>n</sup> + (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>)<sup>n</sup>(OH)<sup>2</sup>

Diacétate d'éthylène. Baryte. Acétate de baryum. Glycol éthylénique.

Bien que les bromures qui servent à la préparation des glycols, et que l'on obtient par synthèse directe, soient isomères, et non point identiques, avec les produits de substitution formés en excès dans l'organisme, ils fournissent les hydrocarbures saturés, ou, peut-être, dans certains cas, substituer ces bromures les uns autres. M. Caventou a obtenu le glycol ordinaire en employant du bromure d'éthyle bromé (hydrure d'éthyle bromé) au lieu de bromure d'éthylène, et, plus récemment, M. Maxwell Simpson a préparé, au moyen du bromure d'éthylène, un acide succinique identique avec celui que fournit le bromure d'éthylène. Déjà, après les expériences de M. Caventou, il était à présumer que le bromure d'éthylène se transforme d'abord en bromure d'éthylène, pour fournir ensuite le glycol. Cette opinion est venue plus probable encore depuis les travaux de M. Simpson. En effet, on connaît un acide succinique qui est isomère avec l'acide ordinaire. Cet acide présente exactement la constitution que devrait présenter celui que l'on prépare au moyen du bromure d'éthylène; il est donc très-probable, puisque cet acide succinique peut exister, qu'il se serait formé au moyen de bromure d'éthylène (hydrure d'éthyle bromé), si celui-ci ne s'était converti, dans la réaction, en bromure d'éthylène.

Deuxième procédé. On substitue l'hydrogène au chlore dans les éthers monochlorhydriniques des alcools triatomiques. Pour opérer cette substitution, on fait agir sur les éthers l'hydrogène naissant au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium.



Monochlorhydrine éthylénique. Hydrogène. Acide chlorhydrique.

— Troisième procédé. On traite les hydrocarbures diatomiques par l'acide hypochlorique; une molécule de cet acide se fixe sur l'hydrocarbure, et il se produit une chlorhydrine ou éther monochlorhydrinique d'un glycol. Cet éther chlorhydrinique et l'acétate d'argent, donne du chlorure d'argent et un éther monoacétique; enfin, cet éther saponifié par la potasse fournit de l'acétate de potasse et le glycol cherché.

1