

Avec une *solution d'indigo*, les chlorates se comportent comme les nitrates.

Sont caractéristiques pour les chlorates : la déflagration sur les charbons rouges, le dégagement du gaz hypochlorique par l'acide sulfurique et la formation des chlorures par la calcination. La manière la plus sûre de découvrir les chlorates consiste à calciner au rouge la matière qu'on examine, et à faire sur le résidu les réactions qui caractérisent les chlorures.

Tous les chlorates sont des produits artificiels. Le chlorate de potasse est particulièrement employé dans les laboratoires de chimie pour la préparation de l'oxygène.

B. *Acides organiques.*

324. Les acides organiques pris en considération dans ce livre peuvent être divisés en deux groupes :

PREMIER GROUPE : Acides pouvant être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu. Il comprend : les *acides cyanhydrique, acétique, formique et benzoïque.*

DEUXIÈME GROUPE : Acides ne pouvant pas être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu. Il comprend : les *acides oxalique, tartrique, citrique et malique.*

PREMIER GROUPE.

Acides pouvant être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu.

Acides cyanhydrique, acétique, formique, benzoïque.

ACIDE CYANHYDRIQUE

325. L'acide cyanhydrique (HC^2N ou HCy) forme un liquide très volatil et incolore, dont la vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleuâtre. Il possède une odeur rappelant celle des amandes amères, et constitue un poison extrêmement violent. Il se décompose promptement à l'état de pureté en déposant une matière brune. L'acide étendu d'eau ou d'alcool est plus stable.

Les cyanurés alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; ils ne se décomposent pas par la *chaleur* hors du contact de l'air. Les autres cyanures sont insolubles dans l'eau, et se décomposent par la chaleur en donnant du métal ou du carbure.

Si l'on fait fondre l'*oxyde de plomb, de cuivre, d'antimoine, d'étain*, etc., avec un cyanure alcalin, ces oxydes se réduisent à l'état métallique.

Avec les *acides minéraux*, notamment avec l'acide sulfurique, la plupart des cyanures dégagent de l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur d'amandes amères.

Beaucoup de cyanures métalliques sont difficilement décomposés par les *acides minéraux*, les acides chlorhydrique et sulfhydrique exceptés; ils se dissolvent par contre dans les cyanures alcalins.

Le *nitrate d'argent* donne dans la solution des cyanures un précipité blanc de cyanure d'argent (AgCy), soluble dans le cyanure de potassium, peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, se décomposant par la chaleur rouge en gaz cyanogène (brûlant avec une flamme pourpre) et en argent métallique.

Lorsqu'on mélange un cyanure alcalin avec du *sulfate ferroso-ferrique*, puis avec de l'acide chlorhydrique, la liqueur est colorée par du bleu de Prusse. Pour reconnaître par cette réaction l'acide cyanhydrique libre, il faut préalablement ajouter de la potasse à la liqueur.

Les réactions précédentes ne sont pas applicables au *cyanure de mercure*. Pour obtenir avec ce sel les réactions des cyanures, il faut d'abord en séparer le mercure. La réaction du bleu de Prusse se produit si l'on ajoute au cyanure de mercure de l'acide chlorhydrique, et du fer métallique qui précipite le mercure : on y verse ensuite de la potasse, puis de l'acide chlorhydrique, qui dissout le précipité d'oxyde ferroso-ferrique, en laissant le bleu de Prusse en suspension dans le liquide.

Lorsqu'on ajoute un excès de potasse à une solution d'acide cyanhydrique, puis de l'oxyde de mercure en poudre fine, celui-ci se dissout aussi aisément que dans l'acide cyanhydrique libre.

Les *cyanures doubles* ne donnent pas non plus toutes les réactions des cyanures simples; toutefois ils dégagent de l'acide cyanhydrique quand on les distille avec l'acide sulfurique.

Le *ferrocyanure de potassium* ($2\text{CyFe}, 4\text{CyK}$) précipite les sels de fer au maximum en bleu foncé, les sels de cuivre en marron, les sels de fer au minimum en blanc, bleuis-

sant à l'air. Il n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le dégagement de l'acide cyanhydrique par les acides minéraux et la formation du bleu de Prusse par les sels de fer sont caractéristiques pour les cyanures.

Tous les cyanures sont des produits artificiels. Le cyanure de potassium et le ferrocyanure de potassium sont les cyanures les plus employés dans les arts et dans les laboratoires de chimie.

ACIDE ACÉTIQUE

326. L'acide acétique hydraté ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3, \text{HO}$) se présente sous la forme de cristaux incolores, feuilletés et transparents, qui fondent à 17° en un liquide incolore, très acide et d'une forte odeur piquante. La chaleur le volatilise entièrement (à 120°) sans le décomposer; sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleue. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool.

L'acide acétique anhydre ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$) est un liquide incolore, bouillant à $137^\circ,5$, et d'une odeur très forte qui excite le larmolement; versé dans l'eau, il tombe au fond et ne s'y dissout que par l'agitation ou si l'on chauffe légèrement le liquide.

La plupart des acétates sont solubles dans l'eau et l'alcool; la plupart sont même fort solubles dans l'eau.

La *chaleur* rouge les décompose en donnant, entre autres produits, de l'acide acétique et de l'acétone, et en laissant du métal, de l'oxyde, ou du carbonate mélangé de charbon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, les acétates

dégagent de l'acide acétique, reconnaissable à son odeur piquante; chauffés avec de l'acide sulfurique concentré et de l'acool, ils dégagent de l'éther acétique reconnaissable à son odeur agréable.

Chauffés avec de l'*acide arsénieux* et un alcali caustique fixé en poudre bien desséchée, les acétates dégagent du cacodyle (arséniure de méthyle), remarquable par son odeur repoussante.

Le *perchlorure de fer*, mélangé avec un acétate neutre, prend une teinte rouge foncé; l'acide acétique libre ne donne pas cette réaction.

Le *nitrate d'argent* produit, dans les acétates neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate d'argent ($C^2H^3O^3, AgO$), peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

Le *protonitrate de mercure* produit, dans l'acide acétique et dans les acides neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate de mercure ($C^2H^3O^3, Hg^2O$), que l'eau bouillante décompose en partie en séparant du mercure métallique.

Quand on distille un acétate avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on met la liqueur distillée en digestion avec un excès d'*oxyde de plomb*, on obtient une solution de sous-acétate à réaction alcaline.

Sont caractéristiques pour les acétates : l'odeur et la volatilité de l'acide acétique qu'on en expulse par l'acide sulfurique, les réactions du perchlorure de fer et de l'acide arsénieux.

Tous les acétates sont des produits factices : l'acétate de plomb (*sel de Saturne*), l'acétate et le sous-acétate de cuivre (*verdet, vert-de-gris*), sont employés dans la teinture.

ACIDE FORMIQUE

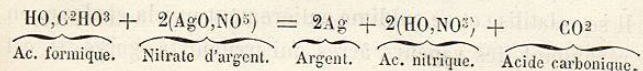
327. L'acide formique (C^2HO^3, HO) est un liquide incolore d'une odeur extrêmement piquante, semblable à celle des fourmis qu'on irrite. Il est très corrosif, et produit sur la peau de véritables brûlures. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il est volatil sans décomposition, et bout à 100° ; sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

Les formiates sont solubles dans l'eau.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, ils dégagent de l'acide formique, reconnaissable à son odeur. Lorsqu'on chauffe l'acide formique ou un formiate avec de l'acide sulfurique concentré, il se décompose sans noircir, en dégageant du gaz oxyde de carbone qui, allumé, brûle avec une flamme bleue. Cette réaction se conçoit si l'on considère que l'acide formique renferme les éléments de l'oxyde de carbone et de l'eau :



Le *nitrate d'argent* ne précipite pas l'acide formique libre, et ne précipite les formiates à base d'alcali qu'en solution concentrée. Le précipité, d'abord blanc et cristallin, se réduit rapidement à l'état métallique; à chaud, cette réduction s'opère immédiatement; elle a lieu aussi si l'on chauffe avec le nitrate d'argent l'acide formique libre, même en solution étendue. L'acide formique, dans cette réaction, s'oxyde, et passe à l'état d'acide carbonique:



Le *nitrate de mercure* ne précipite pas l'acide formique libre; mais, dans les solutions concentrées des formiates à base d'alcali, il produit un précipité blanc, peu soluble, de formiate de mercure; celui-ci devient gris au bout de quelque temps, en mettant en liberté du mercure métallique. Cette réduction s'opère immédiatement à chaud, même dans des liqueurs étendues.

Le *bichlorure de mercure*, étant chauffé avec l'acide formique, se réduit en donnant un précipité de protochlorure de mercure; si la liqueur est portée à l'ébullition, il se produit du mercure métallique.

Le *perchlorure de fer* colore en rouge foncé la solution des formiates neutres; lorsqu'on fait bouillir la liqueur, presque tout le fer se précipite à l'état de sous-sel.

Est caractéristique pour l'acide formique: la réduction qu'il fait éprouver aux sels d'argent et de mercure.

L'acide formique se produit dans une foule de réactions, notamment par l'oxydation des matières organiques (fécule, sucre, gomme), au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Il est sécrété par les fourmis, qui le projettent lorsqu'on les irrite; il entre également dans la composition de la liqueur caustique qui est contenue dans les poils des chenilles et d'autres insectes.

ACIDE BENZOÏQUE

328. L'acide benzoïque ($C^{11}H^5O^3, HO$) se présente sous la forme de paillettes incolores et brillantes; celui du commerce présente généralement une légère odeur de benjoin. Il se volatilise et se sublime entièrement par la chaleur, en répandant des vapeurs âcres qui irritent la gorge. Il est

très peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Les benzoates à base d'alcali ou de terre alcaline sont solubles dans l'eau; lorsqu'on ajoute un acide minéral à leur solution aqueuse, l'acide benzoïque se précipite à l'état cristallin.

L'*acétate de plomb* ne précipite pas immédiatement l'acide benzoïque libre, mais il précipite des flocons blancs dans la solution des benzoates à base d'alcali.

Le *nitrate d'argent* la précipite en blanc caillebotté; le précipité est soluble dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement en paillettes.

Le *perchlorure de fer* précipite en jaune clair la solution des benzoates.

La facilité avec laquelle l'acide benzoïque se sublime caractérise nettement ce corps.

L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans certaines résines, telles que le benjoin, le sang-dragon, le baume de Tolu, etc. On le trouve aussi dans le castoréum, ainsi que dans l'urine putréfiée de l'homme et des animaux. Il se produit dans un grand nombre de transformations chimiques, notamment par l'oxydation de l'essence d'amandes amères au contact de l'air.

DEUXIÈME GROUPE.

Acides ne pouvant pas être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu.

Acides oxalique, tartrique, citrique, malique.

ACIDE OXALIQUE

329. L'acide oxalique cristallisé ($C^2O^3, HO + Aq$) constitue des prismes à base rhombe, incolores, fort solubles dans l'eau et l'alcool, fort acides. Chauffé brusquement à l'air libre, il se volatilise en partie, en répandant des vapeurs qui excitent la toux, tandis qu'une autre partie se décompose.

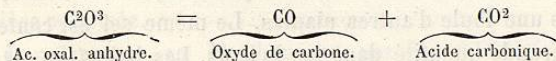
On connaît des oxalates neutres (C^2O^3, MO), des bioxalates ($2C^2O^3, MO$), des quadroxalates ($4C^2O^3, MO$), et des sous-oxalates (C^2O^3, nMO).

Les oxalates à base de métal alcalin, et quelques autres, sont solubles dans l'eau.

Tous les oxalates se décomposent par la *calcination* : ceux à base de métal alcalino-terreux se transforment alors en carbonates, sans déposer de charbon ; les autres oxalates métalliques laissent soit du métal, soit de l'oxyde, suivant le degré de réductibilité de leur base.

L'*acide sulfurique* concentré, chauffé avec un oxalate sec, dégage des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (absorbable par la potasse).

Dans cette réaction, l'acide sulfurique s'empare de la base de l'oxalate, et l'acide oxalique anhydre, au moment d'être mis en liberté, se décompose en ces deux gaz :



Si l'on n'opère pas sur trop peu de matière, on peut enflammer l'oxyde de carbone qui se dégage ; il brûle avec une flamme bleue. Le résidu ne se colore pas, si l'oxalate sur lequel on fait agir l'acide sulfurique est entièrement pur ; il prend au contraire une teinte brune ou noire, dans le cas où l'oxalate est mélangé avec une autre matière organique.

Tous les sels de *chaux*, même la solution de gypse, précipitent les oxalates neutres ou additionnés d'ammoniaque en blanc (oxalate de chaux, C^2O^3, CaO), insoluble dans les acides oxalique et acétique.

Le *chlorure de baryum* donne un précipité blanc d'oxalate de baryte (C^2O^3, BaO) soluble dans les acides minéraux.

Le *nitrate d'argent* produit un précipité blanc d'oxalate d'argent (C^2O^3, AgO), soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. L'oxalate d'argent sec fait subitement explosion, lorsqu'on le chauffe au-dessus de 140° .

Les réactions des sels de chaux et de l'acide sulfurique concentré sont caractéristiques pour les oxalates.

330. Plusieurs oxalates se rencontrent dans la nature. Les feuilles et les tiges de la surelle et de la grande oseille contiennent de l'oxalate acide de potasse. Les plantes qui viennent sur les bords de la mer, telles que les chénopodées, les arroches, les amarantes, contiennent de l'oxalate de soude. On trouve de l'oxalate de chaux dans les racines

de rhubarbe, de curcuma, de gentiane, de valériane, et dans une foule d'autres plantes. Le même sel est contenu en grande quantité dans les lichens. Les bolets et autres champignons renferment de l'oxalate de potasse acide, ainsi que de l'oxalate de fer et de magnésie. Dans les bancs de lignite, on trouve quelquefois de l'oxalate de fer (*humboldite*).

Le *sel d'oseille*, ou bioxalate de potasse, s'emploie comme acide faible pour décaper les métaux. On s'en sert aussi pour enlever les taches de rouille et d'encre, l'oxalate de potasse et de fer étant soluble dans l'eau.

L'acide oxalique est la matière première qui sert, dans les laboratoires de chimie, pour la préparation de tous les oxalates. On l'emploie aussi dans la fabrication des toiles peintes, comme rongeur, c'est-à-dire comme moyen de détruire le mordant sur les parties où la couleur ne doit pas prendre, et où il s'agit de conserver au tissu son premier blanc. En dissolution dans l'eau, l'acide oxalique se vend, chez les épiciers, sous le nom d'*eau de cuivre*, pour le nettoyage des objets de cuivre jaune ou rouge. On utilise également l'acide oxalique, comme agent décolorant, dans la préparation de la paille destinée à la confection des chapeaux.

ACIDE TARTRIQUE

331. L'acide tartrique ($C^8H^4O^{10}, 2HO$) se présente sous la forme de cristaux incolores, inaltérables à l'air, d'une saveur acide agréable, fort solubles dans l'eau et l'alcool. Il fond par la chaleur (à environ 180°), et répand par la calcination une odeur particulière, semblable à celle du sucre

brûlé. Sa solution dévie vers la droite les rayons de lumière polarisée.

Les tartrates se charbonnent par la calcination, et répandent, comme l'acide tartrique, l'odeur du sucre brûlé.

Versé dans la solution d'un *sel de potasse*, l'acide tartrique donne un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide. Ce précipité apparaît surtout par l'agitation du mélange; il se dissout aisément dans les alcalis et les acides minéraux.

Lorsqu'on verse l'acide tartrique ou un tartrate alcalin dans la solution d'un sel d'alumine, de protoxyde de manganèse ou de sesquioxyde de fer, ces oxydes ne sont plus précipités par l'ammoniaque ou la potasse, parce qu'il se forme alors des tartrates doubles, solubles et indécomposables par un excès d'alcali.

Le *chlorure de calcium* produit dans la solution des tartrates neutres un précipité blanc de tartrate de chaux. Les sels ammoniacaux empêchent en partie cette précipitation. Le précipité se dissout à froid dans la potasse caustique; si l'on fait bouillir la liqueur, le tartrate de chaux s'en sépare à l'état gélatineux; il se redissout de nouveau à mesure que la liqueur se refroidit. L'acide tartrique libre ne précipite pas le chlorure de calcium.

L'*eau de chaux* produit dans la solution des tartrates neutres un précipité blanc, fort soluble dans l'acide tartrique et dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité de tartrate de chaux devient cristallin à la longue. Il se produit également si l'on verse l'eau de chaux en excès dans une solution d'acide tartrique.

Le *sulfate de chaux* ne précipite pas la solution de l'acide

tartrique; il ne précipite qu'à la longue la solution des tartrates neutres.

L'*acétate de plomb* précipite les tartrates en blanc cristallin.

Le *nitrate d'argent* les précipite en blanc caillebotte.

L'acide tartrique se rencontre fréquemment dans le règne végétal; il est contenu, soit à l'état libre, soit sous forme de sel de potasse ou de chaux, dans les raisins, les baies de sorbier n'ayant pas atteint la maturité, les mûres, les ananas, etc. On l'emploie comme rongeur dans les fabriques d'indiennes; on le fait également servir à la préparation de boissons rafraîchissantes.

332. L'*acide paratartrique* (ou racémique), qu'on trouve dans les tartres de certains pays, se distingue de l'acide tartrique par les caractères suivants :

Il est bien moins soluble dans l'eau; sa solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; il renferme de l'eau de cristallisation; il précipite immédiatement la solution du *chlorure de calcium* et du *sulfate de chaux*. Le précipité de paratartrate de chaux se dissout dans l'acide chlorhydrique et en est reprécipité par l'ammoniaque.

ACIDE CITRIQUE

333. L'acide citrique ($C^{12}H^8O^{14}, 3HO + 2Aq$) forme des cristaux incolores, dépourvus d'odeur, mais d'une agréable saveur acide; les cristaux renferment de l'eau de cristallisation. Il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Il

fond par la chaleur, et se décompose à une température élevée en répandant des vapeurs acides.

Les citrates à base d'alcali sont fort solubles dans l'eau; comme les tartrates, ils empêchent la précipitation des sels de fer, de manganèse et d'alumine par les alcalis. Calcinés, ils ne répandent pas l'odeur du sucre brûlé en charbonnant.

Chauffés par l'*acide sulfurique* concentré, l'acide citrique et les citrates dégagent un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, d'abord sans se colorer, mais plus tard en noircissant et en produisant ainsi de l'acide sulfureux.

Le *chlorure de calcium* ne précipite pas la solution de l'acide citrique; mais, dans les citrates neutres à base d'alcali, il produit immédiatement un précipité blanc de citrate de chaux ($C^{12}H^8O^{14}, 3CaO$). Ce précipité, insoluble dans la potasse, se dissout aisément dans le chlorhydrate d'ammoniaque; la solution se trouble par l'ébullition, et précipite tout le citrate de chaux.

Lorsqu'on sature par l'ammoniaque une solution d'acide nitrique additionnée de chlorure de calcium, elle ne précipite pas immédiatement du citrate de chaux, à moins que la liqueur ne soit pas concentrée; mais le précipité apparaît immédiatement par l'ébullition du mélange.

L'*eau de chaux* ne précipite pas à froid la solution de l'acide citrique, ni celle des citrates; mais le précipité se produit par l'ébullition; il se redissout presque entièrement par le refroidissement de la liqueur.

L'*acétate de plomb*, étant ajouté en excès à la solution de l'acide citrique, produit un précipité blanc de citrate de plomb, fort peu soluble dans l'ammoniaque, mais fort so-

luble dans le citrate d'ammoniaque. La solubilité du citrate de plomb dans ce dernier sel explique pourquoi le précipité se dissout dans l'ammoniaque, si l'on a employé un excès d'acide citrique par rapport à l'acétate de plomb.

Le *nitrate d'argent* précipite les citrates en blanc.

L'acide citrique se rencontre à l'état libre dans les citrons, les groseilles, les framboises, les fraises, les baies d'airelle et dans beaucoup d'autres fruits. Il est fréquemment employé dans la teinture et dans la fabrication des indiennes. Les relieurs de livres l'emploient pour préparer une dissolution de fer destinée à donner à la peau un aspect marbré.

ACIDE MALIQUE

334. L'acide malique ($C^8H^4O^8, 2HO$) cristallise difficilement en aiguilles ou en mamelons cristallins, fusibles au bain-marie, sans odeur, mais d'une saveur acide; il tombe à l'air en déliquescence; il est également fort soluble dans l'alcool. La solution dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Calciné au contact de l'air, l'acide malique répand l'odeur du sucre brûlé. Lorsqu'on le distille, il dégage des vapeurs acides et piquantes d'acide maléique, qui se condensent sous forme cristalline, en laissant pour résidu de l'acide fumarique.

Les malates sont pour la plupart solubles dans l'eau. Comme l'acide tartrique, l'acide malique empêche la précipitation de l'alumine et d'autres oxydes par les alcalis.

Le *chlorure de calcium* ne précipite ni l'acide malique ni les malates; toutefois, si l'on verse de l'alcool dans la solution d'un malate mélangée de chlorure de calcium, il

s'en sépare immédiatement du malate de chaux, sous la forme d'une poudre fine.

L'*eau de chaux* ne précipite ni l'acide malique, ni les malates.

L'*acétate de plomb* produit un précipité blanc caillebotté de malate de plomb dans la solution de l'acide malique et des malates. Abandonné au sein du mélange, le précipité se convertit en aiguilles nacrées. Il fond dans l'eau bouillante, en prenant l'aspect d'une résine semi-fluide.

Le *nitrate d'argent* précipite les malates en blanc grenu.

L'acide malique se rencontre dans le règne végétal, à l'état de sel de potasse, de chaux, ou de magnésie. Il accompagne souvent l'acide citrique dans les fruits acides ou aigrelets.