

La plupart des lactates sont solubles et cristallisables ; ils perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés, à l'exception du lactate de nickel. Lorsqu'on les chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique, ils donnent lieu à un dégagement abondant d'oxyde de carbone et à un résidu noir, pulvérulent, dont la nature est mal connue. Cette propriété pourrait être utilisée pour la préparation de l'oxyde de carbone ; l'acide lactique en fournit à peu près le tiers de son propre poids.

ACIDE OXALIQUE. C^2O^3,HO .

L'acide oxalique, dont l'existence avait été entrevue, en 1668, par Duclos, a été découvert par Bergmann en 1776.

Scheele démontra, en 1784, que l'acide obtenu par Bergmann, en traitant le sucre par l'acide azotique, est identique à celui que contient l'oseille : il donna à cet acide le nom sous lequel il est connu aujourd'hui.

L'acide oxalique cristallisé a pour formule $C^2O^3,3HO$. Desséché dans le vide, il perd 2 de ses équivalents d'eau et devient C^2O^3,HO . Ce dernier équivalent d'eau peut aussi être éliminé par certaines bases, comme les oxydes d'argent et de plomb. La formule des oxalates anhydres est donc C^2O^3,MO .

L'acide oxalique se place donc, sous le rapport de sa composition, entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

En effet,

2 équiv. d'oxyde de carbone.....	= C^2O^2 ;
1 équiv. d'acide oxalique dans les oxalates....	= C^2O^3 ;
2 équiv. d'acide carbonique.....	= C^2O^4 .

On a proposé de doubler la formule de l'acide oxalique et de le considérer comme un acide bibasique.

(*) Nous adoptons l'hypothèse qui consiste à considérer l'acide oxalique comme un hydrate ayant pour formule C^2O^3,HO . Cette hypothèse est, en effet, la plus simple de toutes celles qui ont été proposées pour représenter la constitution de l'acide oxalique, et se trouve d'ailleurs en harmonie avec la nomenclature généralement admise : elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir être appliquée à tous les autres acides.

(*) Dulong avait proposé de considérer l'acide oxalique comme un hydracide ayant pour formule C^2O^4,H .

En réagissant sur un oxyde métallique MO , cet acide produirait, comme les autres hydracides, de l'eau et un composé C^2O^4,M .

Dans cette manière de voir, les oxalates seraient des combi-

naisons de métaux avec un radical C^2O^4 , c'est-à-dire avec un corps présentant la composition même de l'acide carbonique.

Cette hypothèse ne s'accorde pas avec les propriétés de l'acide oxalique. Si l'acide oxalique était, en effet, un hydracide, il est probable que le chlore devrait le décomposer et isoler son radical, tandis que le chlore est sans action sur l'acide oxalique.

(*) Dans une troisième hypothèse on a considéré l'acide oxalique comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical C^2O^3 , l'*oxalyle*. Ce radical représente 2 équivalents d'oxyde de carbone.

(*) Enfin, l'acide oxalique anhydre se plaçant, par sa composition, entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, quelques chimistes ont proposé de le nommer *acide carbonoux* ou *acide hypcarbonique*, et de le considérer comme un oxyde de carbone en lui donnant pour formule CO^1 . Mais, dans cette hypothèse, on comprend difficilement que l'acide oxalique, qui est moins oxygéné que l'acide carbonique, puisse présenter cependant une énergie plus grande. L'acide oxalique constituerait une exception aux observations générales que l'on a faites sur l'énergie des acides. En effet, on admet généralement que, si l'oxygène forme plusieurs acides avec le même radical, celui qui contient la plus grande quantité d'oxygène est le plus énergique. C'est ainsi que les acides phosphorique et sulfurique déplacent de leurs combinaisons les acides phosphoreux, sulfureux et hyposulfurique.

Propriétés. — L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques, terminés par des surfaces unies ou par des sommets dièdres. Ces cristaux sont incolores et d'une transparence parfaite. Mis en contact avec l'eau, ils s'y dissolvent en faisant entendre une sorte de décrépitation qui paraît due au dégagement d'une petite quantité de gaz emprisonnée dans ces cristaux au moment de leur formation.

8 parties d'eau froide dissolvent 1 partie d'acide oxalique ; l'eau bouillante en dissout son propre poids. Cet acide est également soluble dans l'alcool.

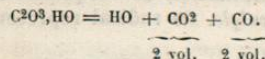
La saveur de l'acide oxalique est aigre et piquante. Il est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes.

L'acide oxalique entre en fusion vers 100 degrés, et perd les deux tiers de son eau de cristallisation ou 28 pour 100. A une température plus élevée, vers 180 degrés, l'acide monohydraté C^2O^3,HO se divise en deux parties : l'une se sublime sans altération et l'autre se décompose.

Si l'acide oxalique anhydre C^2O^3 , que nous supposons com-

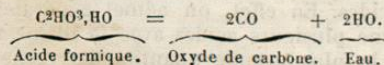
biné avec de l'eau dans l'acide ordinaire, se dédoublait, sous l'influence de la chaleur, en oxyde de carbone et en acide carbonique sans produire aucun autre corps, il se formerait nécessairement des volumes égaux de ces deux gaz ; car l'acide oxalique peut être représenté par des équivalents égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone qui correspondent chacun à 2 volumes de gaz.

En effet,

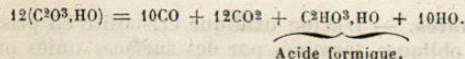


Mais on constate une diminution dans la proportion de l'oxyde de carbone. En faisant l'analyse du mélange gazeux qui résulte de la décomposition de l'acide oxalique, on ne trouve que 5 volumes d'oxyde de carbone contre 6 d'acide carbonique : cela tient à ce qu'il se forme en même temps de l'acide formique (Gay-Lussac).

Or cet acide peut être représenté par de l'eau et de l'oxyde de carbone :



L'action de la chaleur sur l'acide oxalique peut donc être exprimée par la formule suivante :



L'acide sulfurique concentré exerce sur l'acide oxalique une action caractéristique.

On sait que l'acide sulfurique a pour l'eau une grande affinité ; en agissant à chaud sur l'acide oxalique hydraté, il le décompose en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Cette décomposition permet de préparer facilement l'oxyde de carbone, et confirme la composition que nous avons donnée précédemment pour l'acide oxalique. En recueillant le mélange gazeux qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, et le traitant par une dissolution concentrée de potasse, on dissout 1 volume d'acide carbonique, et il reste un égal volume d'oxyde de carbone pur.

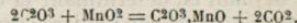
L'action des corps oxydants sur l'acide oxalique est facile à prévoir. En rapprochant, en effet, la composition de l'acide oxalique anhydre C^2O^3 de celle de l'acide carbonique $\text{C}^2\text{O}^4 = 2\text{CO}^2$,

on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par 1 équivalent d'oxygène.

Les corps oxydants pourront donc transformer l'acide oxalique en acide carbonique. C'est ainsi que l'acide azotique, qui, en agissant sur les corps neutres, forme d'abord de l'acide oxalique, transforme ensuite l'acide oxalique en acide carbonique. Toutefois cette dernière réaction ne s'accomplit qu'avec lenteur.

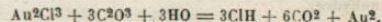
Le peroxyde de manganèse, les sesqui-oxydes de cobalt et de nickel, l'acide plombique, l'acide chromique, etc., décomposent aussi l'acide oxalique et le transforment en acide carbonique aux dépens d'une partie de leur oxygène.

Ces oxydes, ainsi ramenés à un degré inférieur d'oxydation, s'unissent à une certaine quantité d'acide oxalique pour former des oxalates : c'est ainsi qu'en réagissant sur 1 équivalent de bi-oxyde de manganèse, 2 équivalents d'acide oxalique donnent 1 équivalent d'oxalate de manganèse et 2 équivalents d'acide carbonique :



Nous avons vu que cette réaction peut être mise à profit pour le dosage du manganèse.

L'acide oxalique réduit les sels d'or, et particulièrement le chlorure ; il en sépare le métal à l'état de pureté. L'eau intervient dans cette décomposition : son hydrogène s'unit au chlore et son oxygène transforme l'acide oxalique en acide carbonique :



L'acide oxalique, chauffé avec un excès de potasse ou de soude, produit des carbonates alcalins et donne naissance à un dégagement d'hydrogène pur.

État naturel. — L'acide oxalique est très-répanu dans la nature organique. On le rencontre à l'état de liberté dans les poils du pois chiche (*cicer arietinum*) ; il est ordinairement combiné dans les végétaux avec des bases, le plus souvent avec la potasse, la soude ou la chaux. C'est ainsi qu'on le trouve dans l'oseille et dans les autres espèces d'oxalis à l'état de bi-oxalate de potasse ; dans la barille et dans les plantes marines à l'état d'oxalate neutre de soude. Les lichens qui croissent sur des pierres calcaires contiennent tous de l'oxalate de chaux, et la proportion de ce sel atteint souvent jusqu'aux trois quarts du poids de certaines espèces de lichens.

L'oxalate de chaux constitue presque entièrement les calculs

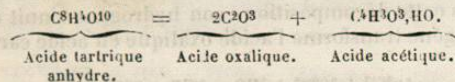
urinaires désignés, à cause de leur forme et de leur couleur, sous le nom de *calculs minéraux*.

On trouve quelquefois dans des lignites un oxalate basique de sesqui-oxyde de fer, que les minéralogistes désignent sous le nom de *humboldtite*.

Préparation. — L'acide oxalique prend naissance dans un très-grand nombre de réactions. Tous les corps qui retiennent faiblement leur oxygène, tels que l'acide azotique, l'acide plombique, le permanganate de potasse, etc., transforment la plupart des matières organiques en acide oxalique. Celles qui paraissent le mieux se prêter à cette transformation sont, en général, les matières qui contiennent l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau.

L'hydrate de potasse chauffé avec les acides tartrique et citrique, avec l'amidon, la cellulose, le sucre, etc., produit aussi de l'acide oxalique (Gay-Lussac). Dans ce cas, la potasse agit ordinairement comme oxydant en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène se porte sur la matière organique. Quelquefois, cependant, elle détermine simplement le dédoublement de la molécule organique, et sature les acides acétique et oxalique qui se produisent.

C'est ce qui a lieu avec l'acide tartrique :



On prépare ordinairement l'acide oxalique en faisant réagir l'acide azotique sur l'amidon ou sur les sucres de qualités inférieures.

1 partie d'amidon traitée dans une cornue de verre (fig. 154) par 8 parties d'acide azotique d'une densité de 1,42, étendues de 10 parties d'eau, donne, après une ébullition prolongée, une liqueur dont on sépare, par l'évaporation, de beaux cristaux d'acide oxalique. L'amidon, soumis à l'action de l'acide azotique, donne environ la huitième partie de son poids d'acide oxalique. Le sucre en produit plus de la moitié de son propre poids.

L'acide oxalique du commerce est quelquefois altéré par des traces d'acide azotique dont on le débarrasse facilement en le faisant cristalliser. Il ne doit pas laisser de résidu par la calcination.

On extrait en Suisse l'acide oxalique du sel d'oseille que contient le *rumex acetosa*, ou grande oseille. On pile cette plante,

on en exprime le suc que l'on chauffe légèrement pour le clarifier et que l'on concentre après l'avoir filtré. On clarifie aussi quelquefois le suc en le faisant bouillir avec un peu d'argile

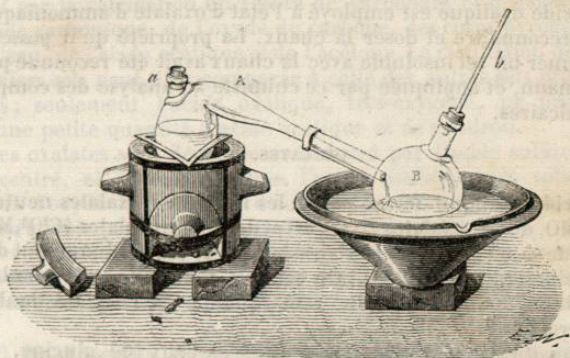


Fig. 154.

blanche qui s'empare des matières colorantes. Au bout de six semaines, les liqueurs laissent déposer une quantité considérable de petits cristaux verdâtres de bi-oxalate de potasse qu'on purifie par des cristallisations répétées.

400 kilogrammes de feuilles fraîches produisent environ 320 grammes de bi-oxalate de potasse.

On sature l'excès d'acide contenu dans ce sel par du carbonate de potasse ou de soude, et l'on précipite par l'acétate de plomb l'oxalate neutre qui en résulte. L'oxalate de plomb bien lavé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique étendu : la liqueur filtrée et concentrée laisse déposer par le refroidissement de l'acide oxalique.

On pourrait retirer l'acide oxalique de la barille, qui croît en abondance sur les côtes d'Espagne ; le suc de cette plante contient de l'oxalate de soude qu'on pourrait précipiter par du chlorure de baryum. Il ne resterait plus qu'à laver l'oxalate de baryte et à en retirer l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique étendu d'eau (Gay-Lussac).

Usages. — L'acide oxalique est employé en grande quantité dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert comme *rongeur* pour détruire le mordant sur les parties de l'étoffe qui doivent conserver leur blancheur.

On l'emploie aussi pour écurer les ustensiles de cuivre et pour

faire disparaître sur le linge les taches de rouille. Ces applications de l'acide oxalique libre et des oxalates acides reposent sur la propriété que possède cet acide de former des sels solubles avec les oxydes de cuivre et de fer.

L'acide oxalique est employé à l'état d'oxalate d'ammoniaque pour reconnaître et doser la chaux. La propriété qu'il possède de former un sel insoluble avec la chaux avait été reconnue par Bergmann, et appliquée par ce chimiste à l'analyse des composés calcaires.

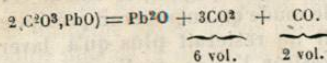
OXALATES.

L'acide oxalique forme, avec les bases, des oxalates neutres C^2O^3, MO , des bi-oxalates $2C^2O^3, MO$ et des quadroxalates $4C^2O^3, MO$. Il existe aussi plusieurs oxalates basiques, particulièrement des sels tribasiques $C^2O^3, 3MO$. On connaît un assez grand nombre d'oxalates doubles : le plus remarquable est l'oxalate double de chrome et de potasse.

L'eau dissout les oxalates alcalins et ceux de glucine, de chrome, de manganèse et de fer. Les autres oxalates sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau.

En général, les oxalates solubles perdent une partie de leur solubilité lorsqu'on les mêle avec de l'acide oxalique ; tandis qu'au contraire cet acide tend à accroître la solubilité des oxalates peu solubles ou insolubles.

(*) **Action de la chaleur sur les oxalates.** — Les oxalates anhydres, tels que ceux de plomb, d'argent, de zinc et de cuivre, ne contenant pas d'hydrogène, donnent, en se décomposant par la chaleur, des mélanges d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et laissent pour résidu des oxydes ou des métaux. Ainsi l'oxalate de plomb produit, lorsqu'on le chauffe, du sous-oxyde de plomb, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, comme l'indique l'équation :



A une température plus élevée, le sous-oxyde se change en un mélange à équivalents égaux de plomb et de protoxyde de plomb.

L'oxalate de zinc donne de l'oxyde de zinc et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :



L'oxalate d'argent se décompose avec explosion en donnant de l'argent métallique et de l'acide carbonique $C^2O^3, AgO = 2CO^2 + Ag$.

Les oxalates alcalins et terreux qui sont hydratés, et qui retiennent l'eau jusqu'au moment même où ils se détruisent, donnent par la calcination un résidu de carbonate et dégagent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des corps pyrogénés, de l'eau, de l'acide acétique et de l'acétone. La distillation de ces derniers sels peut être comparée à celle des autres sels organiques ; seulement l'acide oxalique, très-oxygéné, ne produit qu'une petite quantité d'acide acétique et de goudron.

Les oxalates sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique concentré, et donnent, comme l'acide oxalique, des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Cette propriété remarquable permet de les distinguer des autres sels.

Les oxalates solubles forment dans les sels de chaux un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

(*) **Oxalates de potasse.** — Les quantités d'acide oxalique qui s'unissent à 1 équivalent de potasse sont représentées par les nombres 1, 2 et 4. Nous rappellerons ici que c'est en s'appuyant sur l'analyse des oxalates que Wollaston a trouvé la première démonstration expérimentale de la loi de Dalton sur les proportions multiples.

Oxalate neutre de potasse. C^2O^3, KO, HO . — Ce sel résulte de la combinaison de 1 équivalent d'acide oxalique avec 1 équivalent de potasse ; on le prépare en neutralisant le bi-oxalate de potasse par du carbonate de potasse.

Bi-oxalate de potasse. $2C^2O^3, KO, 3HO$. — Ce sel existe en grande quantité dans le sel d'oseille. On peut aussi l'obtenir directement en traitant 1 équivalent de potasse par 2 équivalents d'acide oxalique.

On démontre facilement qu'il contient moitié moins de potasse que l'oxalate neutre, en pesant deux quantités égales de bi-oxalate de potasse et en calcinant une de ces parties qui laisse comme résidu du carbonate de potasse ; en mêlant cette potasse avec la partie de bi-oxalate qui n'a pas été calcinée, on obtient 2 parties d'oxalate neutre.

Le bi-oxalate de potasse est moins soluble dans l'eau que l'oxalate neutre : 1 partie de ce sel se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans 6 d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

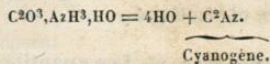
Ce sel peut dissoudre avec facilité le peroxyde de fer : aussi l'emploie-t-on pour enlever des taches de rouille, ou pour le décapage du fer.

Quadroxalate de potasse. $4C^2O^3, KO, 7HO$. — Ce sel se trouve mélangé au bi-oxalate de potasse dans le sel d'oseille; il est moins soluble dans l'eau que le bi-oxalate. Wollaston en fit l'analyse par le moyen qui vient d'être indiqué pour le bi-oxalate.

Oxalates de soude. — On connaît un oxalate neutre et un bi-oxalate de soude; le quadroxalate ne paraît pas exister: l'oxalate neutre a été trouvé dans la barille (Gay-Lussac).

Oxalate neutre d'ammoniaque. $C^2O^3, (AzH^3, HO), HO$. — On obtient ce sel en saturant l'acide oxalique par un léger excès d'ammoniaque et en faisant évaporer convenablement la dissolution. Il cristallise en longs prismes à sommets dièdres, incolores, sans odeur, d'une saveur très-piquante. Il sert à reconnaître et à doser la chaux.

Chauffé avec l'acide sulfurique fumant, l'oxalate d'ammoniaque se change en eau et en cyanogène :



Bi-oxalate d'ammoniaque. $(2C^2O^3, AzH^3, HO), HO$. — Ce sel est moins soluble dans l'eau que l'oxalate d'ammoniaque neutre; il cristallise en prismes incolores: on l'obtient en ajoutant un excès d'acide oxalique au sel neutre. Il se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur.

Oxalate de chaux. $C^2O^3, CaO, 2HO$. — Ce sel existe dans plusieurs lichens: on peut même en retirer avec avantage l'acide oxalique en le décomposant par l'acide sulfurique étendu d'eau; il constitue certaines concrétions urinaires des animaux (calculs mûraux). L'oxalate de chaux est entièrement insoluble dans l'eau et constitue un réactif précieux pour caractériser l'acide oxalique ou la chaux. Il est presque insoluble dans l'acide acétique, et soluble, au contraire, dans les acides azotique et chlorhydrique.

L'oxalate de chaux sert surtout, en analyse, à distinguer la chaux de la magnésie; les sels de magnésie ne sont jamais précipités en présence d'un sel ammoniacal par l'oxalate d'ammoniaque, tandis que la chaux est séparée complètement à l'état d'oxalate calcaire.

Oxalates de fer. — Ces sels sont remarquables par leur solubilité. L'oxalate de protoxyde de fer paraît être plus soluble que le sel au maximum. Aussi, pour enlever une tache de rouille, on commence souvent par faire bouillir le sel d'oseille avec de l'étain métallique. L'oxalate d'étain qui s'est formé ainsi réduit le peroxyde de fer et facilite sa dissolution.

Oxalate de plomb. — Ce sel, qui est insoluble dans l'eau, éprouve une décomposition curieuse lorsqu'on l'expose à l'influence d'une température de 300 degrés: il dégage de l'acide carbonique et forme du sous-oxyde de plomb (Pb^2O) (Dulong, Pelouze).

Il existe un oxalate de plomb tribasique $C^2O^3, 3PbO$.

(*) ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. — AMIDES.

En étudiant la distillation de l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas découvrit, en 1830, une nouvelle substance, l'oxamide, qui ne diffère du sel ammoniacal que par 2 équivalents d'eau. Ayant constaté que l'oxamide peut, dans plusieurs circonstances, reprendre les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui a fait perdre en reconstituant l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas pensa, dès cette époque, que plusieurs sels ammoniacaux pourraient donner naissance à des corps comparables à l'oxamide, et il proposa de considérer cette substance comme le type d'une famille à laquelle il donna le nom d'amides. Ces prévisions se sont réalisées, et la classe des amides tend chaque jour à s'augmenter à mesure que l'on étudie mieux les propriétés des sels ammoniacaux.

On donne le nom d'amide à tout corps azoté, neutre, acide ou basique, qui diffère d'un sel ammoniacal par les éléments de l'eau, et qui régénère un sel ammoniacal lorsqu'on le soumet à des influences qui déterminent la fixation de l'eau.

OXAMIDE. $C^2O^2AzH^2$.

En soumettant à la distillation, dans une petite cornue de verre, l'oxalate neutre d'ammoniaque, ce sel devient opaque et laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque; les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux; il se dégage pendant cette distillation de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du cyanogène: on trouve dans le récipient de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque qui tient en suspension une substance blanche et insoluble, qui est de l'oxamide (M. Dumas).

En rapprochant la composition de l'oxamide $C^2O^2AzH^2$ de celle de l'oxalate d'ammoniaque anhydre C^2O^3, AzH^3, HO , on reconnaît que l'oxamide ne diffère du sel qui lui a donné naissance que par