

soumis à l'action de la chaleur en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes : L'acide qu'il contient, et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose, et la transforme en pectine ; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité, et masque par sa présence l'acidité du fruit. En outre, la pectase, agissant sur la pectine, produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action de la pectose est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectase se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité, et n'agit plus sur la pectine.

Dans la coction d'un fruit, la pectose est seule altérée, tandis que la cellulose n'éprouve aucune modification.

Modifications des substances gélatineuses pendant la maturation des fruits. — Lorsqu'on examine les suc des fruits verts, tels que ceux de pomme, de poire, de prune, de groseille, on n'y trouve pas de traces de pectine ; le précipité peu abondant que ces suc produisent, quand on les traite par l'alcool, est uniquement dû à la séparation d'une matière albumineuse. Les pulpes de ces fruits verts contiennent de la pectose ; en les faisant bouillir dans une liqueur acide, on en retire des quantités considérables de pectine. Un fruit vert ne contient donc que de la pectose.

A mesure que la maturation s'avance, le fruit perd peu à peu sa dureté ; les cellules se distendent, prennent une demi-transparence, et l'on trouve alors, dans le suc du fruit, de la pectine qui ne précipite pas l'acétate neutre de plomb. Quand le fruit est mûr, le suc est devenu gommeux ; on y trouve en abondance de la pectine, et surtout de la parapectine précipitant par l'acétate de plomb. A cette époque, les pulpes, lavées avec soin, ne contiennent plus sensiblement de pectose ; cette substance s'est changée, pendant la maturation des fruits, en pectine et en parapectine. Enfin, si l'on examine le suc d'un fruit près de se décomposer, comme celui d'une poire blette, par exemple, on n'y retrouve souvent plus de traces de pectine : cette substance s'est transformée en acide métapectique soluble dans l'eau, qui est saturé par la potasse ou la chaux.

On voit que, pendant l'acte de la végétation, les substances gélatineuses éprouvent une série de modifications qui sont précisément celles que l'on produit artificiellement en soumettant ces différents corps à l'action successive des acides, de l'eau, des alcalis ou de la pectase.

ALCALIS ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCALIS ORGANIQUES.

On désigne sous le nom d'*alcalis* ou de *bases organiques*, une classe de composés qui peuvent, comme les oxydes métalliques ou comme l'ammoniaque, se combiner avec les acides pour former de véritables sels.

Pendant longtemps on a cru qu'on ne pouvait extraire de l'organisation végétale ou animale que des corps neutres ou des acides.

Vers l'année 1803, Derosne retira de l'opium une substance cristalline, à laquelle il avait reconnu un caractère alcalin. En 1804, Séguin et Sertuerner découvrirent simultanément dans l'opium un nouveau corps, dont ils constatèrent l'alcalinité, qu'ils attribuèrent à l'ammoniaque ou à la base minérale qui avait été employée dans la préparation.

En 1817, Sertuerner reprit ses expériences sur l'opium, et démontra que ce corps contenait une substance véritablement basique, dont l'alcalinité n'était pas due aux bases qui avaient été employées à sa préparation : c'est donc à Sertuerner qu'appartient la découverte des alcalis organiques.

Plusieurs chimistes, parmi lesquels il faut citer en première ligne MM. Pelletier et Caventou, vinrent bientôt enrichir la science de la découverte de plusieurs alcalis organiques. Maintenant le nombre des bases extraites de l'organisation végétale et de l'organisation animale est considérable, et l'on est même parvenu à produire artificiellement un très-grand nombre de bases organiques nouvelles.

Les bases qu'on retire de l'organisation végétale verdissent le sirop de violettes,aturent les acides les plus énergiques et forment des sels cristallisables, qui sont soumis aux lois ordinaires de la composition des sels. On peut, lorsqu'un alcali organique est insoluble dans l'eau, le précipiter d'un de ses sels par les bases alcalines ou terreuses ; et réciproquement, les alcalis organiques qui ont quelque solubilité dans l'eau séparent de leurs combinaisons salines les oxydes métalliques insolubles. Lorsqu'on soumet à l'influence d'un courant électrique un sel à base d'alcali organique, l'acide se rend au pôle positif et la base au pôle négatif.

Les alcalis organiques sont ordinairement solides et fixes : quelques-uns peuvent former des cristaux parfaitement définis. Plusieurs bases organiques sont liquides et volatiles : tels sont les

alcalis du tabac et de la ciguë et un grand nombre de bases artificielles.

Les alcalis organiques solides sont inodores et fixes. Cependant la cinchonine se volatilise sans décomposition, lorsqu'on l'expose à une température peu élevée.

Les bases organiques sont en général peu solubles dans l'eau ; leurs dissolvants sont l'alcool et l'éther.

Quelques unes sont amorphes ; d'autres, comme la codéine, cristallisent avec une régularité remarquable.

Leur saveur est ordinairement âcre et amère ; leur action sur l'économie animale est énergique. Employées à petites doses, elles deviennent souvent des médicaments précieux ; mais si on les administre en quantité un peu considérable, elles se comportent comme de véritables poisons.

Le brome et le chlore agissent souvent sur les bases organiques pour former des acides bromhydrique et chlorhydrique et produire de nouvelles bases organiques bromées ou chlorées (MM. Hofmann et Laurent).

Plusieurs alcalis organiques, tels que la cinchonine, la narcotine, la strychnine, la véraltrine, sont précipités de leurs solutions salines par le bicarbonate de soude, tandis que les sels de quinine, de morphine et de brucine ne sont pas précipités par ce réactif. On peut donc employer le bicarbonate de soude dans l'analyse pour séparer les bases organiques les unes des autres.

L'action de la chaleur sur les bases organiques a été jusqu'ici peu étudiée ; on sait seulement que ces bases fondent d'abord à la manière des résines, et donnent naissance ensuite à des vapeurs ammoniacales. Plusieurs alcalis organiques se décomposent lorsqu'on les chauffe avec de la potasse, et forment une base volatile à laquelle on a donné le nom de *quinoléine* (Gerhardt).

Les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates des bases organiques sont en général solubles dans l'eau ; les tartrates, les gallates, les oxalates, et surtout les tannates sont souvent insolubles ou peu solubles. Les chlorhydrates des bases organiques forment ordinairement des sels doubles avec les chlorures de platine et de mercure.

Les alcalis organiques dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière, à l'exception de la cinchonine qui seule dévie à droite (M. Boucharlat). Lorsque ces bases sont mises en dissolution dans un acide employé seulement en proportion suffisante pour les saturer, leur pouvoir propre s'affaiblit généralement ; il y a une exception cependant pour la quinine, dont le pouvoir propre augmente sous l'influence des acides. La narco-

tine présente, relativement à son action sur la lumière polarisée, une particularité intéressante : lorsqu'elle est pure, elle dévie à gauche le plan de polarisation ; combinée avec les acides, elle exerce une déviation à droite.

ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION DES ALCALIS ORGANIQUES.

Les bases organiques préexistent ordinairement dans les plantes : elles s'y rencontrent rarement à l'état libre : on les trouve combinées avec les acides chlorhydrique, malique, lactique, acétique, ou avec des acides particuliers, comme l'acide méconique ou l'acide quinique, qu'on ne trouve que dans l'opium et dans les quinquinas.

La préexistence des alcalis organiques dans les organes des végétaux a longtemps été niée par divers chimistes qui attribuaient leur formation aux réactifs employés pour les extraire ; mais tous les faits sont contraires à cette opinion. Pour le prouver, nous nous bornerons à rappeler qu'on a retiré de l'opium du sulfate de morphine parfaitement pur, en traitant cet extrait par l'eau distillée (M. Dupuy).

Pour retirer les bases organiques des végétaux, on emploie des procédés différents, selon que la base est insoluble ou soluble dans l'eau, ou bien volatile. Lorsqu'une base est insoluble, ce qui est le cas le plus fréquent, on épuise le végétal qui contient la base par de l'eau acidulée, et l'on décompose le sel qui s'est formé, par l'ammoniaque, la chaux ou la magnésie.

On sépare l'alcali organique des bases minérales qui ont été employées pour en effectuer la précipitation, en employant l'éther ou l'alcool, qui dissolvent l'alcali organique et le laissent cristalliser quelquefois dans un état de pureté absolue. Toutefois, pour séparer la base organique des matières étrangères qui la colorent, on sature ordinairement la base avec les acides chlorhydrique ou sulfurique, on traite par le charbon animal le chlorhydrate ou le sulfate ainsi formé, et l'on précipite de nouveau la base organique par un alcali. Une seconde cristallisation dans l'alcool donne alors la base à l'état de pureté.

Pour purifier les alcalis qui sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau, on peut encore les précipiter de leurs dissolutions par un grand excès de potasse ou de soude caustique et porter le mélange à l'ébullition. Les matières colorantes et résineuses, qui sont presque toujours unies aux alcalis, avec lesquels elles se comportent comme des acides, se dissolvent dans la potasse ou la soude, et l'alcali organique se décolore quel-

quelquefois avec une grande facilité. Ce mode de traitement s'applique à la purification de la codéine et de la **narcotine**.

Lorsque les bases organiques sont solubles dans l'eau, leur extraction présente beaucoup plus de difficultés. On forme des sels cristallisables qu'on purifie, et l'on précipite l'acide qui se trouve uni à la base.

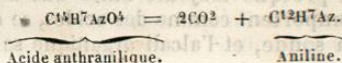
Quand la base organique est volatile, on distille le végétal avec un excès de potasse ou de chaux. La base qui passe à la distillation est purifiée en l'engageant dans des combinaisons salines. La base volatile ainsi obtenue est ordinairement mêlée avec de l'ammoniaque. Pour l'en séparer, on sature le mélange avec de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique et on l'évapore à siccité; on reprend le dépôt par l'alcool, qui ne dissout que le sulfate ou l'oxalate de l'alcali organique, qu'on peut obtenir pur par évaporation et cristallisation. Le sel est ensuite mêlé à une dissolution de potasse et à un volume égal d'éther; il se produit deux couches: la couche supérieure est une dissolution étherée de l'alcali organique. Ce liquide, distillé dans une cornue, laisse dégager l'éther et les dernières traces d'ammoniaque: l'alcali reste dans la cornue et peut être lui-même distillé en dernier lieu, si l'on veut l'obtenir parfaitement pur.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DES ALCALIS ORGANIQUES.

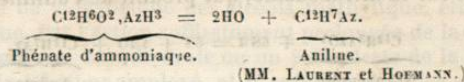
M. Wöhler prouva le premier que l'acide cyanique, en s'unissant avec l'ammoniaque, forme une substance azotée, l'urée. Cette belle expérience permettait non-seulement de produire artificiellement un corps qui existe dans l'organisation animale, mais elle démontrait, en outre, la possibilité de produire des bases organiques artificielles, car l'urée se combine avec les acides et doit être considérée comme un véritable alcali organique.

Plus tard, M. Liebig fit connaître trois bases organiques artificielles. L'une, la mélanine, s'obtient en soumettant à la distillation le sulfocyanhydrate d'ammoniaque; les deux autres, l'amméline et l'ammélide, se produisent en décomposant la mélanine par les acides concentrés.

M. Fritzsche obtint une base organique volatile, l'aniline, $C^{12}H^7Az$, en soumettant à la distillation l'acide anthranilique qui se produit dans la réaction de la potasse sur l'indigo:

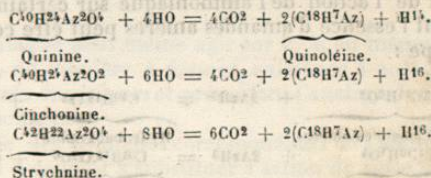


On produit aussi de l'aniline en chauffant à 200 degrés, dans un tube scellé à la lampe, du phénate d'ammoniaque:



L'aniline se forme encore dans la distillation de la houille.

Gerhardt a produit une base organique artificielle, la quinoléine, en distillant avec de la potasse certaines bases organiques, comme la quinine, la cinchonine, la strychnine. La cinchonine est la base qui se comporte de la manière la plus nette:

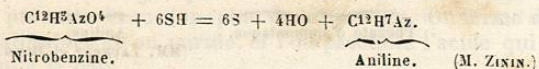


De tous les procédés employés pour produire artificiellement les bases organiques, les plus curieux, sans aucun doute, sont dus à MM. Zinin, Fownes, Wurtz, Hofmann; ils permettent d'obtenir un grand nombre de bases artificielles et jettent un nouveau jour sur la constitution encore incertaine des alcalis organiques extraits des végétaux.

Lorsqu'on traite par l'acide azotique fumant un grand nombre de substances organiques, une portion de l'hydrogène est brûlée par l'oxygène de l'acide azotique, et le composé AzO^3 se fixe à la place de l'hydrogène enlevé. Ces réactions se produisent avec un grand nombre de composés organiques neutres, acides ou basiques, qui se changent ainsi en produits nitrés.

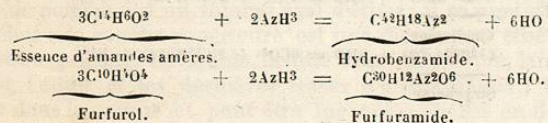
Quand on fait agir l'acide sulfhydrique, ou mieux le sulfhydrate d'ammoniaque sur les produits nitrés dérivés de substances neutres, et notamment de certains carbures d'hydrogène, il se fait un dépôt de soufre et il se produit de l'eau aux dépens de l'oxygène de la matière organique et de l'hydrogène d'une portion de l'acide sulfhydrique; de plus, il se fixe de l'hydrogène dans le nouveau composé formé, qui jouit alors de propriétés basiques. L'azote, combiné d'abord à l'état d'acide hypozotique, se trouve probablement, dans le second cas, à l'état d'amidogène ou d'ammoniaque, ce qui rend compte du rôle basique du nouveau produit.

Comme exemple de production artificielle d'une base organique par cette méthode, nous citerons l'action de l'acide sulfhydrique sur la nitrobenzine, qui produit de l'aniline :



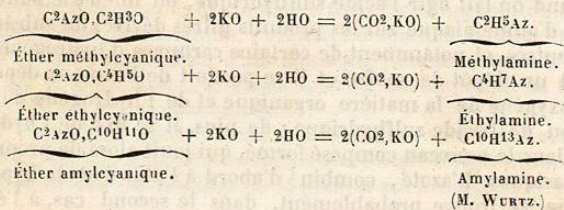
Les alcoïdes engendrés dans ces circonstances présentent une grande analogie avec l'ammoniaque, dont ils offrent les réactions les plus caractéristiques.

Le procédé de M. Fownés repose sur la transformation isomérique, que la potasse en dissolution fait éprouver à des composés résultant de l'action de l'ammoniaque sur certaines huiles volatiles, dont l'essence d'amandes amères peut être considérée comme le type :



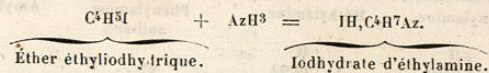
L'hydrobenzamide et la furfuramide, soumises à l'action des alcalis, acquièrent des propriétés basiques bien prononcées, sans changer de composition. Les alcoïdes ainsi produits portent les noms de *benzoline* et de *furfurine*.

Au lieu de produire une simple modification isomérique, comme dans le cas de la furfurine, la potasse peut déterminer une désagrégation de la substance : tel est le cas des bases volatiles dont on doit la découverte très-importante à M. Wurtz, et qui ont été obtenues en traitant par la potasse les éthers cyanique ou cyanurique, formés par les alcools méthylique, éthylique, amylique :



Ces mêmes bases ont été produites également en faisant réa-

gir à la température de 100 degrés, dans des tubes fermés à la lampe, une dissolution alcoolique d'ammoniaque, sur les éthers bromhydrique ou iodhydrique des alcools méthylique, éthylique et amylique. Par l'action suffisamment prolongée de la chaleur, il se forme un bromhydrate ou un iodhydrate de la base correspondante à l'éther employé, et il suffit de chauffer ce sel avec un alcali pour avoir la base parfaitement pure. Dans tous les cas, la réaction principale est la même et elle est très-aisée à comprendre :



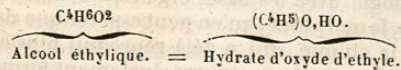
L'ammoniaque peut même agir sur 2, 3, ou même 4 molécules d'éther, de manière à donner naissance à autant de bases nouvelles très-énergiques et présentant l'analogie la plus grande avec l'ammoniaque.

L'analogie des composés correspondants de l'ammoniaque et de l'aniline a conduit à substituer l'action de cette base à celle de l'ammoniaque, sur les éthers bromhydrique ou iodhydrique ; on a ainsi obtenu une série nombreuse de bases volatiles analogues aux précédentes. (M. Hofmann.)

Pour faire comprendre facilement la constitution des bases organiques découvertes par MM. Wurtz, Hofmann, Cahours, etc., nous rappellerons d'abord les formules d'un certain nombre de carbures d'hydrogène appelés *radicaux alcooliques* :

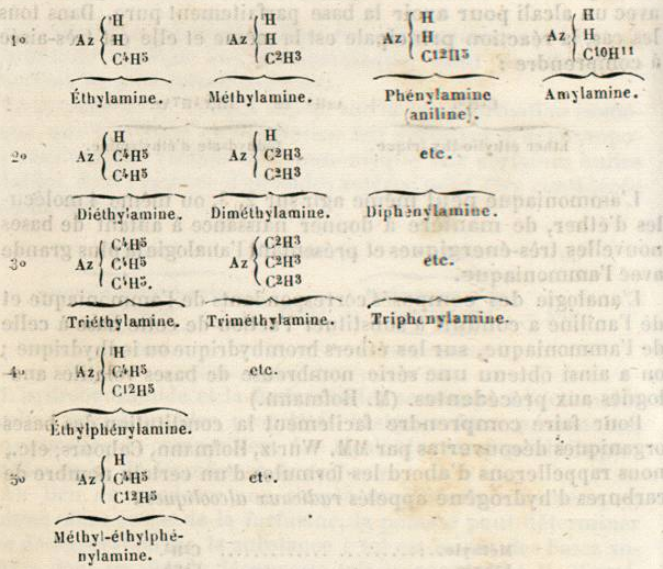
Méthyle.....	C ² H ³ .
Éthyle.....	C ⁴ H ⁵ .
Butyle.....	C ⁶ H ⁷ .
Valyle.....	C ⁸ H ⁹ .
Amyle.....	C ¹⁰ H ¹¹ .
Phényle.....	C ¹² H ⁵ .

Ces carbures d'hydrogène sont nommés radicaux alcooliques, parce qu'un alcool peut toujours être considéré comme étant formé par la combinaison de 1 équivalent d'eau avec l'oxyde d'un de ces radicaux : c'est ce qu'exprime la formule suivante :



On sait aujourd'hui que les trois équivalents d'hydrogène de

l'ammoniaque Az $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ peuvent être remplacés successivement par des radicaux alcooliques de manière à former des séries très-nombreuses dont nous indiquerons ici quelques termes :

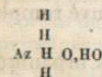


Ces différentes bases peuvent en engendrer d'autres dans lesquelles l'hydrogène des radicaux alcooliques peut être remplacé par le chlore, le brome, l'iode, l'acide hypoazotique : on voit donc que le nombre des bases artificielles est aujourd'hui très-considérable.

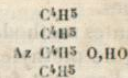
Toutes les bases précédentes, dérivant de l'ammoniaque, sont volatiles. Celles dont nous allons parler et qui ont été également découvertes par M. Hofmann, ne sont pas volatiles et présentent une telle analogie avec les bases organiques naturelles, telles que la quinine, la morphine, qu'on peut espérer que dans un avenir prochain, la chimie, qui a déjà reproduit plusieurs principes immédiats des végétaux, pourra également former les alcalis organiques naturels.

Les bases non volatiles produites par M. Hofmann, dérivent

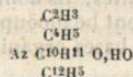
de l'oxyde d'ammonium hydraté qui peut être représenté de la manière suivante :



Les 4 équivalents d'hydrogène de l'ammonium peuvent être remplacés successivement par des équivalents du même radical alcoolique, et donner, par exemple, la base suivante :



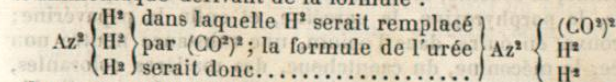
qui sera l'oxyde de tétréthylammonium. Les équivalents d'hydrogène de l'ammonium peuvent aussi être remplacés par des radicaux alcooliques différents : c'est ainsi que l'on obtiendra la base suivante :



à laquelle il faut donner le nom suivant : oxyde de méthyl-éthyl-amyl-phénylammonium. On arrive, par ces substitutions, à des molécules très-complexes, mais qui peuvent toujours être comparées facilement à la molécule primitive, qui est tantôt l'ammoniaque, tantôt l'oxyde d'ammonium.

On doit encore à M. Hofmann la découverte d'une nouvelle série de bases organiques qu'il désigne d'une manière générale sous le nom de *Polyammoniaques*. Ces bases dérivent de deux ou de trois équivalents d'ammoniaque dans lesquels l'hydrogène est remplacé en partie par des radicaux organiques.

Ainsi, d'après cette manière de voir, l'urée $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^4\text{O}^2$ serait une di-ammoniaque dérivant de la formule :



Les urées composées sont des bases dans lesquelles les équivalents d'hydrogène de l'urée normale se trouvent remplacés par des équivalents de radicaux alcooliques.

MM. Cahours et Hofmann ont fait une étude générale des substances basiques très-intéressantes qui dérivent des phosphures et arsénures d'hydrogène $\text{PhH}^3, \text{AsH}^3$ comme les bases dont nous

venons de parler dérivent de AzH^3 . Ces chimistes ont obtenu ainsi des bases nombreuses comparables aux ammoniacques et dans lesquelles l'azote se trouve remplacé par de l'arsenic ou du phosphore.

On a découvert des corps organiques, contenant dans leurs molécules, de l'arsenic ou des métaux tels que le bismuth, l'antimoine, le zinc, l'étain, etc., et qui produisent, en s'oxydant, de nouvelles bases organiques.

Ces nouveaux corps, à la tête desquels il faut placer le cacodyle $As(C^2H^3)^2$, résultent de la combinaison d'un corps simple avec des radicaux alcooliques.

On les obtient par différentes méthodes, mais surtout en traitant des iodures d'éthyle ou de méthyle, par des alliages de potassium et des métaux que l'on veut faire entrer dans la molécule organique. Il se forme alors des iodures de radicaux composés qui se prêtent ensuite facilement à la préparation de tous les autres dérivés.

La plupart de ces radicaux ont été isolés. Quand on les soumet à des influences oxydantes, ils donnent naissance à des bases énergiques qui présentent beaucoup d'analogie avec les oxydes métalliques et avec les bases organiques naturelles.

BASES NATURELLES NON VOLATILES.

(*) MORPHINE. $C^5H^{12}AzO^6$.

Quand on pratique des incisions sur les grandes capsules des différentes espèces de *papaver*, on obtient un suc laiteux qui, après avoir été évaporé, porte le nom d'*opium*.

Cet extrait contient un assez grand nombre de principes immédiats; on en a retiré huit bases organiques, qui sont: la morphine, la codéine, la narcotine, la thébaïne, la pseudomorphine, la porphyroxine, la narcéine, et enfin la papavérine: on trouve, en outre, dans l'opium, une substance neutre non azotée, la méconine, du caoutchouc, des matières colorantes, des sulfates et un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide méconique*. L'analyse immédiate de l'opium est une des plus délicates de la chimie organique.

Le précipité que forme l'ammoniaque dans une infusion d'opium est un mélange de morphine, de méconine, de narcotine et de quelques matières colorantes.

Pour extraire la morphine de l'opium, on emploie ordinairement le procédé de Robertson, modifié par MM. Grégory et Robiquet. On fait macérer l'opium dans de l'eau à 38 degrés, et on lui enlève ainsi tous ses principes solubles; les eaux de lavage sont évaporées en présence du carbonate de chaux, qui sature les acides libres; quand les liqueurs sont amenées à consistance sirupeuse, on les traite par du chlorure de calcium, qui précipite le méconate de chaux: ce sel entraîne avec lui une matière colorante. Les bases de l'opium restent dans la liqueur à l'état de chlorhydrates. On concentre de nouveau la liqueur; elle laisse déposer du méconate de chaux, et abandonne bientôt des cristaux de chlorhydrate de morphine et de codéine. On purifie facilement ces deux sels par des cristallisations répétées en les décolorant à l'aide du charbon animal.

Les deux chlorhydrates sont dissous dans l'eau et traités par l'ammoniaque, qui détermine la précipitation de la morphine, et retient la codéine en dissolution. On purifie complètement la morphine en la faisant cristalliser dans l'alcool.

L'opium peut contenir jusqu'à 40 pour 100 de morphine.

La morphine cristallise en prismes rectangulaires terminés par un biseau; souvent aussi on la trouve cristallisée en octaèdres. Elle contient 2 équivalents d'eau qu'elle peut perdre par la chaleur; ses cristaux sont inaltérables à l'air, et entrent en fusion à une basse température. La morphine, chauffée à l'air, brûle comme une résine, et laisse un résidu charbonneux. Elle est à peine soluble dans l'eau; l'eau bouillante en dissout $\frac{1}{500}$ de son poids, et l'eau froide n'en dissout pas plus de $\frac{1}{1000}$; sa dissolution est très-amère, et présente une réaction alcaline. Elle se dissout dans 30 parties d'alcool bouillant; elle est presque insoluble dans l'éther. Cette propriété est importante, car elle permet de séparer la morphine de la narcotine, qui se dissout facilement dans l'éther.

La morphine est soluble dans la potasse, la soude, l'ammoniaque et même la chaux. On doit donc se garder, dans la préparation de cet alcali organique, d'employer un excès de base.

La morphine agit sur l'économie animale comme un poison énergique.

Nous ferons connaître maintenant les caractères distinctifs de la morphine à l'état libre ou combinée avec les acides. Ces caractères sont importants à constater, surtout dans les cas de médecine légale.

L'acide azotique colore la morphine en jaune ou en rouge. Cette propriété se rencontre aussi dans la brucine.

L'acide iodique produit avec la morphine libre ou combinée