

CCI



PELOUZE  
ET FRÉMY  
—  
CHIMIE

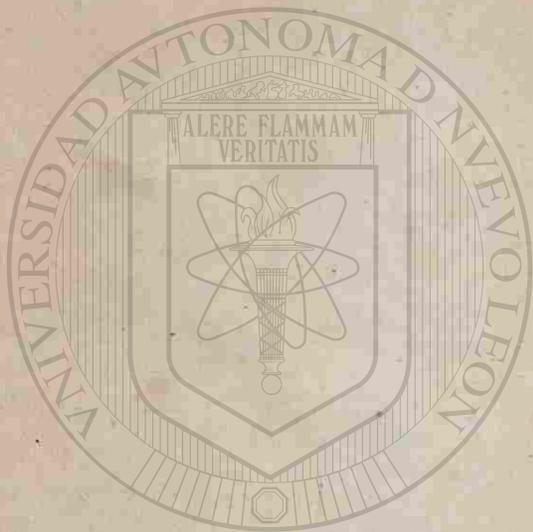


3  
—

CHIMIE

QD31  
P45  
1866  
v. 3





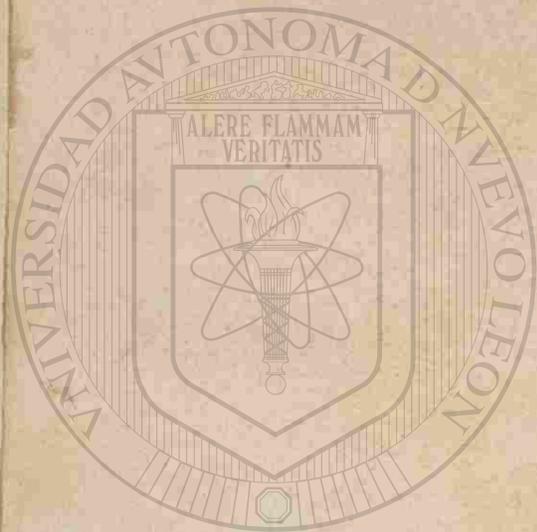
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Monterey Diciembre 1 de 1869.



OP31  
P45  
1866  
V. 3

chequear si no  
es copia  
en color

ABRÉGÉ

DE CHIMIE

UANTL  
*Química*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

*Imprenta de la Universidad Autónoma de Nuevo León*

ABRÉGÉ  
DE CHIMIE

PAR MM.

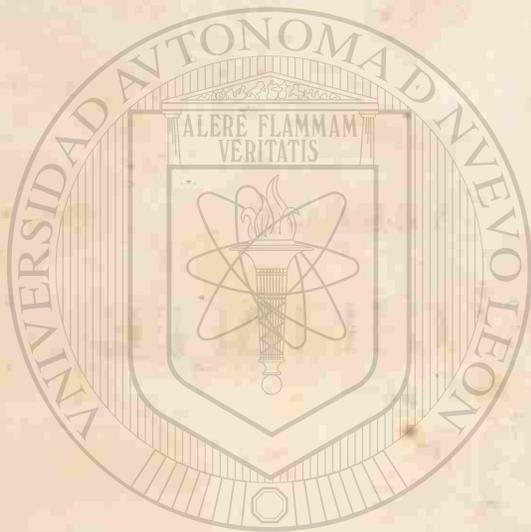
J. PELOUZE ET E. FREMY.

Membres de l'Institut

CINQUIÈME ÉDITION

III

Chimie organique



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS PARIS  
VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

MDCCLXVI

ABRÉGÉ  
DE CHIMIE

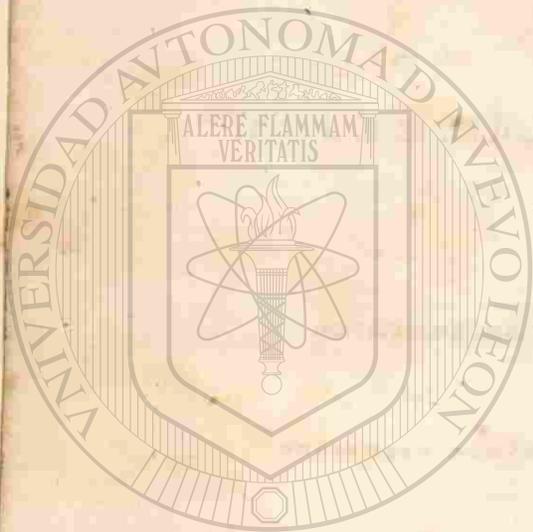
CHIMIE ORGANIQUE.

Parmi les différents corps simples dont les propriétés ont été examinées dans la première partie de cet ouvrage, on n'en connaît qu'un petit nombre qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux. Certaines substances organiques sont composées uniquement de carbone et d'hydrogène; d'autres, plus nombreuses, sont formées d'oxygène, de carbone et d'hydrogène; celles qui se trouvent principalement dans l'organisation animale contiennent de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Un grand nombre de composés organiques artificiels, et même certains produits naturels, renferment du soufre, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du zinc, etc.

On donne le nom de *principe immédiat organique* à tout corps dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer évidemment la nature.

Les principes immédiats organiques existent rarement à l'état de pureté dans les êtres organisés; on doit, pour les étudier convenablement, les séparer des autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés. La partie de la chimie organique qui traite de la séparation des principes immédiats organiques a reçu le nom d'*analyse organique immédiate*.

L'analyse immédiate des matières organiques présente souvent de grandes difficultés en raison de la nature même des corps que l'on se propose d'extraire. Les substances organiques sont éminemment mobiles et altérables par les agents énergiques, tels que la chaleur, les acides et les alcalis concentrés. Aussi, dans l'analyse organique immédiate, ne peut-on employer que des réactifs neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther et les



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DIRECCIÓN GENERAL D

huiles essentielles. La chaleur n'est appliquée qu'avec de grandes précautions; car si elle détermine quelquefois la volatilisation des principes immédiats, souvent aussi elle les modifie ou les décompose complètement.

Les substances organiques étant toutes décomposées sous l'influence d'une température suffisamment élevée, avant de commencer leur étude nous croyons utile de présenter ici quelques notions générales sur les principales modifications que ces corps organiques éprouvent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

**Action de la chaleur sur les substances organiques.** —

Toutes les substances organiques sont décomposées lorsqu'on les soumet à l'influence d'une température très-élevée. Les substances qui paraissent résister le mieux à l'action de la chaleur sont elles-mêmes détruites quand on les maintient pendant longtemps à une température rouge.

Lorsqu'au lieu de porter brusquement une matière organique à une température élevée, on la chauffe avec précaution, on observe, suivant la nature de la substance, trois ordres de phénomènes :

- 1° Elle distille sans altération : tels sont l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, etc.
- 2° Une partie se volatilise, tandis que l'autre se décompose : tels sont l'acide oxalique et l'indigotine.
- 3° Elle s'altère complètement : tels sont l'amidon, la gomme, le sucre, les résines, etc.

Les corps qui appartiennent à la première série sont extraits, dans une analyse organique immédiate, au moyen de la distillation; pour les isoler, on peut même exposer la substance qui les contient à quelques degrés au-dessus de leur point d'ébullition. Les corps de la deuxième série ne peuvent être soumis à une température plus élevée que celle où ils distillent, car alors ils s'altèrent complètement; mais on peut opérer quelquefois leur distillation à une température inférieure à leur point d'ébullition, soit en les chauffant en présence d'un gaz ou de la vapeur d'eau, soit en les distillant dans le vide. C'est en chauffant certaines huiles essentielles avec de l'eau que l'on parvient à les distiller au-dessous de leur point d'ébullition, sans les altérer. On a pu également distiller dans le vide plusieurs corps gras qui sont décomposés en partie lorsqu'on essaye de les distiller sous la pression ordinaire (M. Chevreul).

Nous présenterons ici les observations générales qui ont été faites sur l'action que la chaleur exerce sur les substances de la

troisième série, c'est-à-dire sur celles qui se décomposent complètement par l'action de la chaleur.

On admet généralement qu'une substance organique est d'autant moins volatile qu'elle est plus oxygénée. Ainsi les acides organiques qui contiennent à l'état anhydre 3 ou 5 équivalents d'oxygène sont généralement volatils; ceux qui contiennent un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène se décomposent, au contraire, par l'action de la chaleur. Les corps neutres qui, comme le sucre, l'amidon, la cellulose, sont très-oxygénés, se détruisent également lorsqu'on les chauffe.

Les corps organiques décomposables par la chaleur dégagent des substances volatiles et gazeuses et laissent un résidu de charbon.

Les matières volatiles produites par la distillation des corps organiques sont, en général : l'eau, l'acide acétique, des acides très-divers, des corps goudronneux, de la naphthaline, des carbures d'hydrogène liquides, etc.

Les gaz sont : l'acide carbonique, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, et de plus l'acide sulfhydrique ou l'ammoniaque, lorsque les corps organiques sont sulfurés ou azotés.

On a donné le nom de *corps pyrogénés* aux substances qui résultent de l'action de la chaleur sur les matières organiques.

Pour trouver les rapports qui lient le corps pyrogéné à celui qui l'a engendré, on s'est appliqué d'abord à opérer la distillation des corps organiques à une température aussi basse que possible, et dans des conditions telles, qu'il fût possible de déterminer cette température au moyen d'un thermomètre et de la maintenir à volonté, sans toutefois en augmenter l'intensité.

Le corps dont on veut étudier la distillation est placé dans une cornue de verre qui plonge dans un bain d'huile ou d'alliage fusible; un thermomètre plongé dans le bain en donne la température. On chauffe avec précaution; dès que la matière organique éprouve une modification qui est annoncée par le dégagement de la vapeur d'eau, par la formation d'un gaz, ou par la production d'une substance volatile, on maintient la température constante jusqu'à ce que le phénomène qui s'est manifesté ait complètement cessé. Alors on augmente la température en apportant les mêmes précautions que celles que nous venons d'indiquer, et quelquefois on voit apparaître un second phénomène qui est caractérisé par la production d'un nouveau corps pyrogéné.

Ce mode de distillation ménagée a permis de reconnaître des doubléments qu'on n'aurait pu apprécier avec netteté, si l'on

eût distillé le corps organique à feu nu, comme on le faisait autrefois.

En étudiant l'action de la chaleur sur un grand nombre d'acides organiques, on a constaté l'existence d'un rapport très-simple entre l'acide pyrogéné et celui qui lui a donné naissance. Cette loi, formulée d'une manière générale pour la distillation des acides organiques, peut être exprimée de la manière suivante :

Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique, ou par l'un ou l'autre de ces éléments ; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs (Pelouze).

Les formules suivantes représentent la production de quelques acides pyrogénés, d'après la loi précédente :



Ces phénomènes présentent une telle netteté, qu'il est quelquefois possible d'opérer la distillation d'un acide organique sans laisser dans la cornue de traces de charbon. L'acide organique, dans ce cas, se transforme entièrement en un acide pyrogéné, en eau et en acide carbonique.

En s'appuyant sur les observations précédentes, on a pu régulariser la distillation de certains corps neutres en les chauffant avec des bases, telles que la chaux ou la baryte, qui fixent l'acide carbonique et l'eau. C'est ainsi que le sucre et la gomme, qui donnent, quand on les distille seuls, des produits goudronneux très-complexes, produisent au contraire des corps pyrogénés présentant une composition simple, lorsqu'on les distille avec de la chaux (Fremy).

#### Action de l'oxygène sur les substances organiques.

Les corps organiques solides formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène ne s'altèrent pas, en général, lorsqu'on les soumet, après les avoir complètement desséchés, à l'influence de l'oxygène ou de l'air atmosphérique et qu'on opère à la température

ordinaire ; mais si on les chauffe avec un excès d'oxygène, ils se transforment en eau et en acide carbonique.

L'oxygène agit même à la température ordinaire sur un grand nombre de corps organiques sous l'influence de l'humidité, et les modifie alors profondément en leur faisant éprouver une sorte de combustion lente qui a été nommée *éremacausie*.

(M. Liebig.)

Les substances qui sont brûlées lentement par l'oxygène sont principalement les huiles grasses, les huiles essentielles, un grand nombre de corps azotés qui font partie de l'organisation animale, tels que la fibrine, l'albumine, la caséine.

Ces combustions lentes ont lieu principalement sous l'influence de certains corps azotés qui sont eux-mêmes en état de décomposition, et que l'on nomme *ferments* : il arrive même que des corps qui, tels que l'alcool et la cellulose, se conservent indéfiniment au contact de l'air lorsqu'ils sont purs, absorbent l'oxygène de l'air quand on les met en présence de ferments. Ainsi l'alcool se change en acide acétique, et la cellulose se transforme en *humus* ou en *acide urmique*.

L'oxygène, agissant à la température ordinaire sur les corps organiques, donne naissance à un dégagement d'acide carbonique. Les huiles siccatives introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène se résinifient à la longue et transforment ce gaz en acide carbonique (de Saussure).

La cellulose que l'on abandonne à l'air se change, sous l'influence de l'humidité, en *humus*, et réagit sur l'oxygène de l'air qu'elle transforme en acide carbonique.

Ces sortes de combustions sont favorisées par la présence des bases alcalines et terreuses : le tannin et l'acide gallique, mêlés à une dissolution de potasse, absorbent rapidement l'oxygène et donnent naissance à des composés bruns (M. Chevreul). Un mélange d'acide pyrogallique et de potasse absorbe l'oxygène avec rapidité, et peut être employé pour faire l'analyse de l'air.

(M. Liebig.)

Plusieurs substances poreuses facilitent, par leur présence, la combustion lente des corps organiques. Ces substances sont l'éponge de platine, le noir de platine, la pierre ponce, le charbon de bois, etc.

Il existe un certain nombre de corps qui s'opposent, par leur présence, à la combustion lente des matières organiques : tels sont les huiles empyreumatiques, la créosote, les sels mercuriels, l'acétate de fer, le sulfate de cuivre, etc.

## ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Les substances organiques étant, en général, formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, il est fort important de déterminer les proportions exactes de ces éléments qui entrent dans les corps organiques. C'est précisément le but que l'on se propose dans l'analyse élémentaire des substances organiques.

On a essayé pendant longtemps d'analyser les matières organiques en les soumettant à l'action d'une température élevée et en déterminant la nature des corps pyrogénés qui prennent naissance; mais il est facile de comprendre pourquoi ces expériences n'ont donné aucun résultat satisfaisant. En effet, le nombre, la composition, la nature même des corps pyrogénés, varient avec la température à laquelle a été soumise la substance qui les a produits; en outre, ces corps pyrogénés, dont quelques-uns sont à peine connus, ne présentent souvent aucun rapport simple avec la composition de la matière soumise à l'action de la chaleur.

C'est Lavoisier qui, le premier, fit entrer les éléments d'une matière organique dans des combinaisons faciles à doser et d'une composition connue; il appliqua à la chimie organique la méthode d'analyse qu'on suit en chimie minérale. Lorsqu'on veut, en effet, analyser une substance inorganique, un alliage, par exemple, on n'en dose pas ordinairement les éléments à l'état de liberté, mais on les engage dans des combinaisons dont on connaît exactement la composition. Ainsi l'étain est dosé à l'état d'acide stannique, le baryum, le plomb à l'état de sulfates, etc.

Lavoisier appliqua le même principe à l'analyse des matières organiques. Il les brûlait à l'aide d'un miroir ardent, dans de grandes cloches remplies d'oxygène, et convertissait ainsi leur carbone en acide carbonique, leur hydrogène et leur oxygène en eau: le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau servaient à calculer la composition de la substance organique.

Toutefois les appareils dans lesquels opérait cet illustre chimiste étaient compliqués, et l'exactitude de ses analyses n'a pas été confirmée par les chimistes qui ont fixé les bases de l'analyse organique.

Gay-Lussac et Thenard, Berzelius, M. Chevreul, ont fait connaître des méthodes d'analyse organique fort exactes; le procédé d'analyse organique que tous les chimistes emploient aujourd'hui est dû à M. Liebig: nous le décrirons ici en détail avec les principaux perfectionnements qu'il a reçus.

Cette méthode est fondée sur un principe aussi simple qu'exact;

elle a contribué beaucoup aux progrès si rapides que la chimie organique a faits de nos jours.

La substance organique est brûlée avec un corps riche en oxygène, comme l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb; on la transforme ainsi en acide carbonique et en eau que l'on pèse séparément. Le poids de l'acide carbonique sert à calculer la proportion de carbone contenue dans la matière organique. Le poids de l'eau permet également de calculer la proportion d'hydrogène: si le poids de l'hydrogène ajouté à celui du carbone représente le poids de la substance soumise à l'analyse, c'est que cette matière n'est pas oxygénée; dans le cas contraire, la différence exprime le poids de l'oxygène contenu dans la substance.

Le principal avantage que présente cette méthode, est de déterminer au moyen de la balance, et par conséquent avec une grande exactitude, le carbone et l'hydrogène des corps organiques.

## ANALYSE D'UNE SUBSTANCE ORGANIQUE NON AZOTÉE.

Nous supposons que la substance qu'il s'agit d'analyser a été soumise préalablement à une dessiccation complète.

Nous supposons également que le corps soumis à l'analyse ne contient pas d'azote.

Avant de commencer l'analyse, l'opérateur dispose les différentes parties de son appareil, que nous décrirons successivement.

*Tube à combustion.* — On choisit d'abord un fort tube de verre peu fusible, long de 1 mètre environ, ayant un diamètre intérieur de 9 à 15 millimètres et d'une épaisseur de 2 millimètres. On effile ce tube à la lampe d'émailleur, de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 131. On le ferme en *a*.

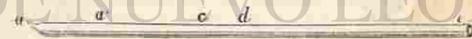


Fig. 131.

Quand on veut employer le tube, on le nettoie d'abord intérieurement avec un morceau de papier joseph fixé à l'extrémité d'une tige de fer; on le dessèche en le chauffant légèrement et en introduisant dans l'intérieur un autre petit tube de verre servant à aspirer de l'air chaud qui opère ainsi la dessiccation.

Le tube à combustion, une fois effilé, doit avoir une longueur de 60 à 70 centimètres.

Quand le tube est sec, on le ferme avec un bouchon.

*Tube à chlorure de calcium.* — Le tube à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau qui se produit pendant la combustion. Ce tube est représenté figures 132 et 133.

On doit s'assurer que le chlorure de calcium ne contient pas

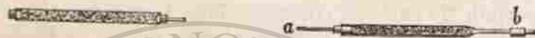


Fig. 132.

Fig. 133.

de chaux en excès; car alors ce corps absorberait non-seulement l'eau, mais une partie de l'acide carbonique produit pendant la combustion, et l'analyse serait inexacte.

Pour préparer du chlorure de calcium aussi neutre que possible, on dessèche au rouge naissant le chlorure de calcium du commerce, que l'on a préalablement humecté avec de l'acide chlorhydrique: la dessiccation ne doit pas être poussée jusqu'à ce que le chlorure entre en fusion; on a remarqué, en effet, que le chlorure de calcium qui reste poreux absorbe plus facilement l'eau que celui qui a été fondu. On peut remplacer le tube à chlorure de calcium par un tube condensateur en U (fig. 134), contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Pour faire servir ce tube condensateur plusieurs fois, on introduit dans son intérieur un petit tube *c*, fermé à une de ses extrémités, que l'on vide après chaque analyse, et qui reçoit la plus grande partie de l'eau formée pendant la combustion.

*Bouchon de liège.* — On doit adapter au tube à combustion un



Fig. 134.

Fig. 135.

Fig. 136.

bouchon de liège (fig. 135), dans lequel vient s'introduire l'extrémité *b* du tube à chlorure de calcium, et qui établit ainsi une communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure

de calcium. Ce bouchon doit être mou, lisse, aussi exempt que possible de pores et de nœuds; il doit entrer avec peine dans le tube à combustion: on perce dans l'axe de ce bouchon, avec une lime ronde et fine, un trou bien arrondi dans lequel pénètre avec difficulté la partie *b* du tube à chlorure de calcium. Le bouchon, avant d'être employé, est desséché à une température de 100 degrés. Cette dessiccation ne doit pas être opérée à une température plus élevée, car le bouchon deviendrait cassant et boucherait incomplètement.

*Appareil à boules de Liebig.* — Cet appareil est composé de cinq boules de verre mince disposées comme les représente la figure 136. Il renferme une dissolution de potasse destinée à retenir l'acide carbonique.

La première boule doit être assez grande pour contenir au besoin tout le liquide qui se trouve dans les autres boules.

On introduit dans l'appareil une dissolution de potasse à 45 degrés (densité 1,44), ou mieux d'une densité de 1,27. Il y aurait de l'inconvénient à employer une dissolution de potasse trop concentrée, parce que le carbonate de potasse qui prend naissance pendant l'opération, étant peu soluble dans un grand excès de potasse, se déposerait, obstruerait bientôt l'appareil et l'empêcherait de fonctionner.

Il faut également avoir le soin de prendre une potasse qui ne contienne pas de soude, parce que le carbonate de soude, étant à peine soluble dans la potasse concentrée, obstruerait également le condensateur: afin d'éviter la présence de la soude, on est dans l'habitude d'employer la potasse du tartre.

Pour remplir de potasse le condensateur de Liebig, on plonge l'extrémité *b* de l'appareil dans la dissolution de potasse caustique contenue dans un verre, et l'on fait monter la liqueur dans l'appareil en aspirant avec précaution par l'extrémité *c*. On doit donner à l'appareil la position indiquée figure 137, pour éviter l'introduction de la potasse dans la bouche; on peut, du reste, interposer entre la bouche et l'extrémité *c* de l'appareil un tube aspirateur (fig. 138).

La potasse étant introduite dans le condensateur, on dessèche intérieurement et extérieurement les deux bouts du tube avec de petits morceaux de papier buvard tordu, et l'on essuie l'appareil avec un linge bien sec.

*Tube de caoutchouc.* — L'extrémité *a*, du tube à chlorure de calcium, communique avec l'extrémité *b*, du condensateur à boules, au moyen d'un petit tube de caoutchouc.

*Feuille de clinquant.* — Pour éviter que le tube à combustion

ne fonde au moment où il est couvert de charbons rouges, on l'entoure d'une bande de clinquant que l'on a eu soin de faire



Fig. 137.

recuire. Cette bande est fixée avec de petits bouts de fil de cuivre également recuits.

*Grille à combustion.* — La grille sur laquelle on place le tube à combustion est de tôle forte; elle est longue de 70 à 80 centi-

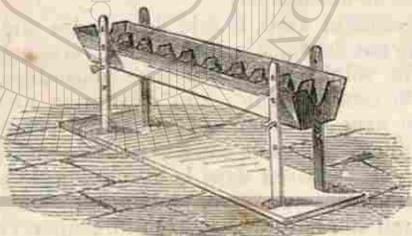


Fig. 139.

mètres (fig. 139). Le fond de la grille est percé d'étroites ouvertures transversales, qui laissent entrer l'air nécessaire à la combustion; cette grille est placée sur des supports de fer.

*Écrans de tôle.* — Il est utile dans quelques combustions, surtout dans l'analyse des substances volatiles, de préserver pendant un certain temps une partie du tube de l'action de la chaleur; on se sert alors d'écrans de tôle (fig. 140), que l'on met à cheval sur le tube à combustion.

*Mortier.* — Le mélange de la substance organique et d'oxyde de cuivre se fait dans un mortier de biscuit qui ne doit pas être



Fig. 138.



Fig. 140.



Fig. 141.

verni intérieurement; ce mortier est plus large que haut (fig. 141); avant de s'en servir on a le soin de le dessécher à l'étuve ou au-dessus d'un fourneau.

*Oxyde de cuivre.* — L'oxyde de cuivre que l'on emploie provient de la calcination de l'azotate de cuivre. On en remplit presque entièrement un creuset de Hesse d'un décilitre environ de capacité (fig. 142); le creuset est fermé avec son couvercle et soumis pendant vingt minutes à une température d'un rouge sombre. Pour se servir de l'oxyde, on laisse refroidir le creuset jusqu'à ce qu'on ait de la peine à le tenir dans la main sans se brûler. Il ne faudrait pas chauffer pendant longtemps le creuset à la température d'un rouge vif, car l'oxyde éprouverait alors une sorte de fritte et deviendrait difficile à pulvériser.



Fig. 142.

Lorsqu'on emploie, dans l'analyse, de la tournure de cuivre oxydée, on la calcine avec les mêmes précautions que l'oxyde de cuivre fin.

*Chromate de plomb.* — Dans quelques combustions difficiles, on remplace l'oxyde de cuivre par le chromate de plomb. Ce sel s'emploie comme l'oxyde de cuivre; on doit le faire chauffer dans un creuset avant de le mélanger avec la substance.

*Substance soumise à l'analyse.* — La substance que l'on se propose d'analyser peut être solide et non volatile, solide et volatile, liquide et volatile, liquide et non volatile.

La combustion de chacune de ces quatre espèces de corps demande des précautions particulières.

Si la substance est solide et non volatile, on la réduit en poudre aussi fine que possible, et on la laisse dans l'étuve jusqu'à ce qu'on la mélange avec l'oxyde de cuivre fin et qu'on l'introduise dans le tube à combustion. Une substance solide et volatile ne doit pas être desséchée à l'étuve; elle exige un mélange avec l'oxyde de cuivre moins intime que dans le cas précédent; la combustion est ordinairement plus facile.

Lorsque la substance est liquide et volatile, on l'introduit dans une, ou mieux dans deux petites ampoules de verre.

On pèse d'abord les ampoules vides, puis on les remplit avec le liquide que l'on se propose d'analyser.

Pour remplir ces ampoules, dont l'ouverture est capillaire, on commence d'abord par les chauffer à la lampe; on plonge ensuite la pointe dans le liquide; celui-ci se précipite dans l'ampoule dès que la température vient à s'abaisser. Si le liquide est très-volatil, il se réduit aussitôt en vapeurs qui chassent le liquide ainsi que l'air qui pourrait rester dans l'ampoule: dans ce cas, le liquide ne remplit l'ampoule que lorsqu'elle est tout à fait froide.

Si le liquide n'est pas très-volatil, il n'en arrive d'abord dans l'ampoule qu'une petite quantité; on chauffe alors de nouveau l'ampoule, et, lorsque le liquide qu'elle contient est en ébullition, on plonge de nouveau la pointe de l'ampoule dans le liquide, qui s'introduit alors à mesure que l'ampoule se refroidit.

Les ampoules étant remplies, on détermine au moyen d'une pesée la quantité de liquide qu'elles contiennent: on prend la différence entre le poids des ampoules avant et après l'introduction du liquide, puis on les introduit dans le tube à combustion.

Quand la substance n'est pas très-volatile, la pointe de l'ampoule peut rester ouverte pendant la pesée; mais, dans le cas contraire, on ne pèse l'ampoule qu'après en avoir fermé la pointe à la lampe; et, avant de l'introduire dans le tube à combustion, on fait un léger trait avec une lime fine sur le col de l'ampoule, on en brise la pointe et l'on fait tomber les deux parties de l'ampoule dans le tube à combustion.

Pour faire l'analyse des liquides peu volatils, comme les huiles, on les pèse dans des tubes, ou mieux dans des nacelles de verre. On a soin de faire pénétrer de l'oxyde de cuivre dans le tube ou l'ampoule qui contient le liquide; sans cette précaution, il pourrait rester dans le tube une petite quantité de matière carbonieuse non brûlée.

Dans l'analyse des liquides organiques peu volatils, nous conseillerons particulièrement l'emploi des nacelles de plomb ou d'étain, qui fondent facilement sous l'influence de la chaleur et mettent la matière organique en contact avec l'oxyde de cuivre.

#### PRATIQUE DE L'ANALYSE.

Nous supposons que l'on soumette à l'analyse une substance organique solide, comme le sucre.

On commence par faire rougir le creuset de Hesse qui contient l'oxyde de cuivre. Pendant cette calcination, on pèse avec soin le tube à chlorure de calcium, le condensateur de Liebig, et l'on pèse également avec une grande précision une quantité de sucre qui varie entre 0<sup>sr</sup>,350 et 0<sup>sr</sup>,600. Cette substance est placée dans une petite capsule de porcelaine ou de platine; on la laisse dans l'étuve jusqu'au moment du mélange.

On jette alors dans le mortier une petite quantité d'oxyde de cuivre encore très-chaud, on la broie rapidement avec le pilon, on l'introduit au moyen d'un entonnoir (fig. 143) dans le tube à combustion en l'agitant dans tous les sens; on la met ensuite de côté. Cette première opération, qu'on nomme un *lavage*, a pour but d'enlever les traces d'humidité et de substances étrangères qui pourraient se trouver dans le mortier et dans le tube à combustion. On introduit dans le tube à combustion une petite quantité d'oxyde de cuivre; quelques chimistes mettent dans cette partie du tube de l'oxyde de cuivre fin; d'autres introduisent un mélange d'oxyde fin et de tournure de cuivre grillée, qui facilite la rentrée de l'air à la fin de l'opération.

On jette dans le mortier 30 à 40 grammes d'oxyde de cuivre fin; on fait tomber sur cet oxyde la substance pulvérisée, en ayant soin de laver à plusieurs reprises avec de l'oxyde de cui-



Fig. 143.



Fig. 144.

vre la petite capsule qui la contenait. On mélange aussi exactement que possible l'oxyde de cuivre avec la substance, en broyant sans comprimer; le mélange est versé ensuite dans une main de cuivre (fig. 144) qui sert à introduire l'oxyde dans le tube à combustion au moyen de l'entonnoir: ce mélange se trouve dans le tube de *a* en *c*. On met dans le mortier une nouvelle quantité d'oxyde qui sert à *laver* le mortier, le pilon et la main de cuivre; on introduit cet oxyde de lavage dans le tube de *c* en *d*; on achève de remplir le tube de *d* en *e* avec de l'oxyde de cuivre fin et chaud jusqu'à 3 centimètres de son ouverture. On interpose quelquefois dans la colonne de *d* en *e* une certaine quantité de tournure de cuivre grillée qui divise la masse et facilite le passage du gaz.

Le tube à combustion étant ainsi disposé, on l'entoure d'une feuille de clinquant.

Si le mélange de substance organique et d'oxyde de cuivre a été fait par une main exercée et avec une grande rapidité, l'oxyde de cuivre employé encore chaud n'a absorbé qu'une petite quantité d'eau que l'on peut souvent négliger. On frappe alors à plusieurs reprises le tube dans toute sa longueur et à plat, sur une table, de manière à faire sortir l'oxyde de la partie effilée *a* du tube, et à former, dans toute l'étendue du tube, une espèce de canal qui permette, à la fin de l'analyse, la rentrée de l'air.

Lorsque, pendant le mélange, l'oxyde de cuivre a absorbé, à l'air, de l'humidité, et que l'on tient surtout à déterminer avec précision la proportion d'hydrogène contenue dans une substance organique, il est indispensable d'enlever par une dessiccation spéciale l'humidité qui a été absorbée par l'oxyde.

On met alors le tube à combustion dans l'auge *AB* (fig. 145),

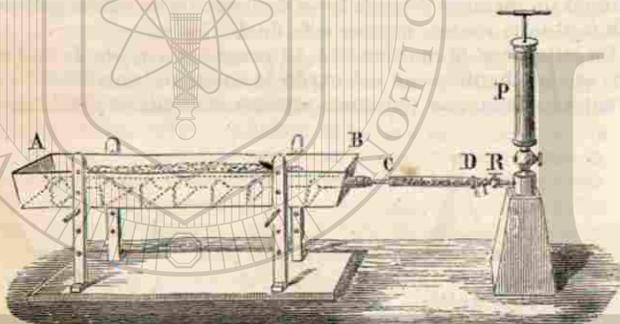


Fig. 145.

on le couvre dans toute sa longueur de sable chaud. Ce sable ne doit pas être chauffé à une température trop élevée, car la substance organique éprouverait un commencement de décomposition ; il faut qu'une feuille de papier, mise dans la masse, en sorte sans être roussie.

Le tube à combustion communique avec un tube à chlorure de calcium *CD* par l'intermédiaire d'un bouchon, et ce tube à chlorure de calcium est lui-même en relation avec une petite pompe à main *P*. On aspire lentement l'air afin que l'oxyde de cuivre ne se trouve pas projeté dans l'intérieur du tube à chlorure de calcium. Lorsque le vide a été opéré une première fois,

on ouvre le robinet *R*, qui laisse rentrer dans le tube à combustion de l'air qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium ; cette opération, étant répétée un certain nombre de fois, chasse toute l'humidité qui avait été absorbée par l'oxyde de cuivre.

Lorsque le mélange est bien desséché, on achève de monter l'appareil. On enlève le tube à combustion que l'on porte sur la grille ; on y adapte le tube à chlorure de calcium et le condensateur de Liebig, qu'on réunit au moyen d'un tube de caoutchouc (fig. 146).

Avant de mettre du charbon autour du tube à combustion, il

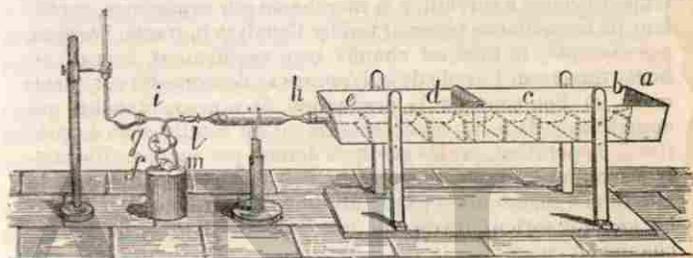


Fig. 146.

est important de s'assurer que l'appareil ne présente pas de fuite. Dans ce but, on incline légèrement le condensateur *f*, et l'on approche un charbon de la boule de verre *g*, de manière à faire passer quelques bulles d'air dans les boules suivantes. En enlevant ensuite le charbon, le liquide remonte dans la boule et conserve un niveau constant si l'appareil ne perd pas ; dans le cas contraire, le liquide se tient dans les deux branches de l'appareil au même niveau : en cas de fuite, il faudrait nécessairement remonter tout l'appareil. On place l'écran de tôle en *d*, de manière à protéger la matière organique qui se trouve de *d* en *b*. Toutes ces précautions étant prises, on commence à chauffer avec précaution la partie *e* du tube, d'abord avec de petits charbons incandescents, et ensuite avec de plus gros.

L'air dilaté se dégage par l'extrémité *i* du condensateur ; on recule l'écran de 8 à 10 centimètres ; on ajoute de nouveau du charbon, et l'on arrive ainsi à la partie qui contient la substance organique.

A ce moment, le dégagement du gaz, qui d'abord était lent, devient plus rapide ; il se dégage en premier lieu un mélange

d'acide carbonique et d'air, qui bientôt est remplacé par de l'acide carbonique pur.

L'opérateur doit alors se laisser guider par l'appareil à boules qui devient un véritable indicateur. Si le dégagement était trop rapide, il serait à craindre que l'acide carbonique ne fût pas absorbé entièrement; il faudrait s'empreser d'ôter quelques charbons; si le dégagement était lent, la combustion serait trop longue et le tube de verre soumis pendant longtemps à l'action de la chaleur, finirait par s'affaisser sur lui-même et entrerait en fusion.

Pendant la durée de l'analyse, qui dépasse rarement une heure, ou une heure et demie, l'opérateur doit être continuellement occupé à surveiller la marche de son expérience, un défaut de surveillance pourrait rendre l'analyse inexacte. Lorsque, par exemple, le tube est chauffé trop rapidement, les gaz carbonés traversent l'oxyde de cuivre sans se décomposer complètement, et l'on constate la production de vapeurs blanches qui apparaissent dans les condensateurs: il est inutile alors de continuer l'opération, car les résultats donnés par une pareille analyse seraient inexactes. L'opérateur doit apporter la plus grande attention à maintenir la partie du tube *cd* au rouge vif, afin que les gaz qui sortent traversent une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge.

La partie du tube qui sort du fourneau de 2 ou 3 centimètres doit être assez chaude pour qu'on ait de la peine à la tenir avec les doigts, et pas assez cependant pour que le bouchon commence à brûler. On met toujours de *a* en *b* quelques charbons rouges, lorsque la combustion de la matière organique commence, afin qu'il ne se produise pas dans cette partie de l'appareil des condensations de substances goudroneuses qui rendraient l'opération difficile à conduire.

Pendant la combustion on a soin d'incliner légèrement le condensateur de Liebig, de manière que la petite boule reste plus élevée que la grosse; cette inclinaison s'obtient en plaçant un petit bouchon sous l'appareil. On a remarqué que, dans cette position, le condensateur fonctionne avec plus de régularité.

Quand le tube à combustion est entièrement entouré de charbon et qu'il ne dégage plus de gaz, on considère la combustion comme terminée. Alors on élève la température du charbon en agitant l'air avec un écran de carton (*fig. 147*). Si le dégagement du gaz ne se manifeste plus, on met le condensateur à plat en enlevant le bouchon qui le tenait incliné; on enlève les charbons qui se trouvent en *ab*, et l'on place un écran en *b*: le refroidissement qui résulte de ces opérations détermine une ab-

sorption qui fait monter la dissolution de potasse dans la grosse boule du condensateur, qui est assez grande, comme nous l'avons dit, pour contenir tout le liquide. On casse l'extrémité effilée du

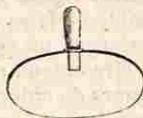


Fig. 147.

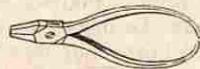


Fig. 148.

tube à combustion au moyen d'une pince (*fig. 148*): le niveau de la potasse retombe aussitôt; on replace le condensateur dans la position qu'il avait pendant la combustion, et l'on détermine une aspiration par l'extrémité *i*.

Cette aspiration se fait, soit directement en mettant l'extrémité *i* dans la bouche, soit en faisant communiquer cette extrémité avec un flacon à écoulement, soit en employant un tube aspirateur.

Cette dernière opération a pour but de remplacer par de l'air atmosphérique le mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui se trouve dans le tube lorsque l'analyse est terminée; ces deux corps se condensent, l'un dans le tube à chlorure de calcium, l'autre dans l'appareil à potasse. On fait passer l'air dans le tube jusqu'à ce que le gaz ne paraisse plus absorbé par la potasse, ce qui prouve qu'il ne reste plus d'acide carbonique dans le tube: l'expérience a démontré qu'il faut en faire passer environ un litre.

Lorsque l'on détermine l'aspiration avec la bouche, on constate que si la combustion a été opérée d'une manière complète, l'air que l'on introduit dans les poumons n'a aucune saveur; lorsque cet air laisse, au contraire, dans la bouche une impression d'huile empyreumatique, c'est que la substance n'a pas éprouvé une combustion parfaite; les résultats de l'analyse sont inexactes.

La combustion étant terminée, il ne reste plus qu'à détacher le tube à chlorure de calcium, ainsi que le condensateur de Liebig, à les porter dans la balance et à les peser quand ils sont froids; leur augmentation de poids fait connaître les quantités d'acide carbonique et d'eau qui résultent de la combustion de la substance organique. Ces nombres servent à calculer les quantités de carbone et d'hydrogène, en se fondant sur la composition bien connue de l'acide carbonique et de l'eau; on sait en effet que 100 parties d'acide carbonique contiennent 27, 27 de

carbone et que 100 parties d'eau contiennent 11,1 d'hydrogène : l'oxygène s'obtient par soustraction.

Il existe un certain nombre de corps organiques qui ne sont pas complètement brûlés par l'oxyde de cuivre : pour rendre leur combustion complète, il est indispensable de faire passer dans le tube à analyse, à la fin de l'expérience, un courant d'oxygène. Ce dégagement d'oxygène peut être obtenu : 1° en plaçant à l'extrémité du tube quelques grammes de chlorate de potasse que l'on chauffe lorsque l'analyse est terminée ; 2° en faisant communiquer l'extrémité du tube à analyse qui a été effilée dans ce but et que l'on brise à la fin de l'expérience, soit avec une petite cornue contenant du chlorate de potasse, soit avec un gazomètre qui dégage de l'oxygène pur et sec.

#### ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES

La présence de l'azote dans une matière organique peut être constatée par divers moyens.

Lorsque la proportion de cet élément est considérable, il suffit de calciner la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout ; il se dégage des gaz et des vapeurs dans lesquels il est facile de reconnaître l'ammoniaque à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol. Mais quand la substance soumise à l'essai est peu azotée, l'ammoniaque qu'elle forme en se décomposant est masquée par des acides qui prennent naissance en même temps qu'elle ; pour constater la formation de l'ammoniaque, il faut alors chauffer la substance organique avec de la potasse, ou avec un mélange de chaux et de potasse : l'ammoniaque se dégage à l'état de liberté, et tout l'azote contenu dans la substance organique concourt à sa formation.

On peut reconnaître les plus petites quantités d'azote dans une matière organique en la chauffant avec du potassium, après l'avoir préalablement desséchée avec le plus grand soin ; il se produit du cyanure de potassium dont la présence est facile à constater par les propriétés bien connues de ce composé (M. Lassaigne).

Quand on chauffe une substance organique azotée avec de l'oxyde de cuivre, il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, tandis que l'azote se dégage en partie à l'état libre et en partie à l'état de bi-oxyde d'azote ou de vapeur nitreuse. Si l'on analysait une substance azotée, dans le but de déterminer la quantité de carbone et d'hydrogène qu'elle contient en lui appliquant le procédé que nous avons donné précédemment pour les corps non azotés, on trouverait pour le carbone un

nombre trop fort, parce que l'appareil à potasse n'absorberait pas seulement l'acide carbonique, mais dissoudrait une certaine quantité de vapeur nitreuse qui en augmenterait le poids.

Pour éviter cette cause d'erreur, on se sert de tubes à combustion qui sont de 15 à 20 centimètres plus longs que les tubes ordinaires : on y introduit la substance et l'oxyde de cuivre comme dans la méthode ordinaire ; seulement on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre que l'on a légèrement oxydée à la surface et réduite ensuite dans un courant d'hydrogène sec : la colonne de cuivre a environ 20 centimètres de long. Le cuivre réduit présente une surface poreuse et décompose aisément les vapeurs nitreuses sous l'influence de la chaleur, absorbant l'oxygène et régénérant l'azote. On doit avoir soin de maintenir cette colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

**Dosage de l'azote.** — On peut employer deux méthodes très-différentes pour doser l'azote : dans l'une on dose cet élément à l'état gazeux (M. Dumas) ; l'autre consiste à chauffer les substances organiques avec un excès d'alcali de manière à dégager l'azote à l'état d'ammoniaque que l'on précipite ensuite par le chlorure de platine ou que l'on absorbe par une dissolution titrée d'acide sulfurique (M. Péligot). Nous décrirons successivement ces deux méthodes.

*Dosage par les volumes.* — Le premier procédé consiste à brûler la matière organique dans un tube d'où l'on a préalablement expulsé l'air, et à recevoir les produits de la combustion dans une éprouvette graduée où l'on sépare l'acide carbonique de l'azote à l'aide d'une lessive alcaline. Lorsque la combustion est terminée, on produit à l'extrémité du tube à combustion un courant d'acide carbonique qui entraîne dans l'éprouvette tout l'azote resté dans le tube. D'après le volume de l'azote ainsi obtenu, on détermine facilement le poids de ce corps (fig. 144).

On introduit dans un tube AE de 90 centimètres environ une certaine quantité de bicarbonate de soude que l'on place de A en B (M. O. Henry).

On met de B en C de l'oxyde de cuivre pur. Le mélange d'oxyde de cuivre et de matière organique est placé de C en D. De D en E se trouve le cuivre métallique réduit par l'hydrogène.

Le tube à combustion communique avec un tube de verre G long de 90 centimètres, qui vient se rendre dans une petite cuve à mercure J, sur laquelle est placée une éprouvette qui contient en K une dissolution concentrée de potasse.

carbone et que 100 parties d'eau contiennent 11,1 d'hydrogène : l'oxygène s'obtient par soustraction.

Il existe un certain nombre de corps organiques qui ne sont pas complètement brûlés par l'oxyde de cuivre : pour rendre leur combustion complète, il est indispensable de faire passer dans le tube à analyse, à la fin de l'expérience, un courant d'oxygène. Ce dégagement d'oxygène peut être obtenu : 1° en plaçant à l'extrémité du tube quelques grammes de chlorate de potasse que l'on chauffe lorsque l'analyse est terminée ; 2° en faisant communiquer l'extrémité du tube à analyse qui a été effilée dans ce but et que l'on brise à la fin de l'expérience, soit avec une petite cornue contenant du chlorate de potasse, soit avec un gazomètre qui dégage de l'oxygène pur et sec.

#### ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES

La présence de l'azote dans une matière organique peut être constatée par divers moyens.

Lorsque la proportion de cet élément est considérable, il suffit de calciner la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout ; il se dégage des gaz et des vapeurs dans lesquels il est facile de reconnaître l'ammoniaque à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol. Mais quand la substance soumise à l'essai est peu azotée, l'ammoniaque qu'elle forme en se décomposant est masquée par des acides qui prennent naissance en même temps qu'elle ; pour constater la formation de l'ammoniaque, il faut alors chauffer la substance organique avec de la potasse, ou avec un mélange de chaux et de potasse : l'ammoniaque se dégage à l'état de liberté, et tout l'azote contenu dans la substance organique concourt à sa formation.

On peut reconnaître les plus petites quantités d'azote dans une matière organique en la chauffant avec du potassium, après l'avoir préalablement desséchée avec le plus grand soin ; il se produit du cyanure de potassium dont la présence est facile à constater par les propriétés bien connues de ce composé (M. Lassaigne).

Quand on chauffe une substance organique azotée avec de l'oxyde de cuivre, il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, tandis que l'azote se dégage en partie à l'état libre et en partie à l'état de bi-oxyde d'azote ou de vapeur nitreuse. Si l'on analysait une substance azotée, dans le but de déterminer la quantité de carbone et d'hydrogène qu'elle contient en lui appliquant le procédé que nous avons donné précédemment pour les corps non azotés, on trouverait pour le carbone un

nombre trop fort, parce que l'appareil à potasse n'absorberait pas seulement l'acide carbonique, mais dissoudrait une certaine quantité de vapeur nitreuse qui en augmenterait le poids.

Pour éviter cette cause d'erreur, on se sert de tubes à combustion qui sont de 15 à 20 centimètres plus longs que les tubes ordinaires : on y introduit la substance et l'oxyde de cuivre comme dans la méthode ordinaire ; seulement on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre que l'on a légèrement oxydée à la surface et réduite ensuite dans un courant d'hydrogène sec : la colonne de cuivre a environ 20 centimètres de long. Le cuivre réduit présente une surface poreuse et décompose aisément les vapeurs nitreuses sous l'influence de la chaleur, absorbant l'oxygène et régénérant l'azote. On doit avoir soin de maintenir cette colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

**Dosage de l'azote.** — On peut employer deux méthodes très-différentes pour doser l'azote : dans l'une on dose cet élément à l'état gazeux (M. Dumas) ; l'autre consiste à chauffer les substances organiques avec un excès d'alcali de manière à dégager l'azote à l'état d'ammoniaque que l'on précipite ensuite par le chlorure de platine ou que l'on absorbe par une dissolution titrée d'acide sulfurique (M. Péligot). Nous décrirons successivement ces deux méthodes.

*Dosage par les volumes.* — Le premier procédé consiste à brûler la matière organique dans un tube d'où l'on a préalablement expulsé l'air, et à recevoir les produits de la combustion dans une éprouvette graduée où l'on sépare l'acide carbonique de l'azote à l'aide d'une lessive alcaline. Lorsque la combustion est terminée, on produit à l'extrémité du tube à combustion un courant d'acide carbonique qui entraîne dans l'éprouvette tout l'azote resté dans le tube. D'après le volume de l'azote ainsi obtenu, on détermine facilement le poids de ce corps (fig. 144).

On introduit dans un tube AE de 90 centimètres environ une certaine quantité de bicarbonate de soude que l'on place de A en B (M. O. Henry).

On met de B en C de l'oxyde de cuivre pur. Le mélange d'oxyde de cuivre et de matière organique est placé de C en D. De D en E se trouve le cuivre métallique réduit par l'hydrogène.

Le tube à combustion communique avec un tube de verre G long de 90 centimètres, qui vient se rendre dans une petite cuve à mercure J, sur laquelle est placée une éprouvette qui contient en K une dissolution concentrée de potasse.

On a placé entre le tube à combustion et le tube à dégagement une pompe L destinée à faire le vide dans l'appareil.

Dans ce procédé d'analyse, il est indispensable d'enlever tout l'air contenu dans l'appareil; le bicarbonate de soude qui est

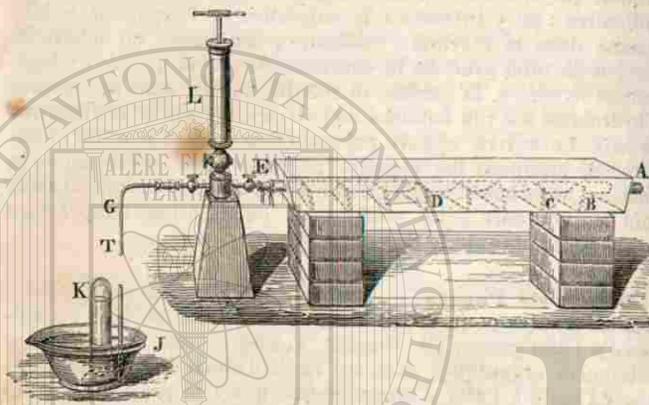


Fig. 149.

placé à l'extrémité du tube, se décomposant sous l'influence d'une température peu élevée, dégage facilement de l'acide carbonique qui chasse en grande partie l'air du tube; la pompe aspirante enlève les dernières traces d'air qui auraient pu rester.

Quand l'appareil est disposé, on commence par faire le vide au moyen de la pompe L, le mercure monte dans le tube T, et le niveau doit y rester stationnaire si l'appareil ne perd pas. On chauffe alors une partie de bicarbonate de soude placé de A en B, et l'on dégage de l'acide carbonique qui remplit le tube à combustion: on fait de nouveau le vide, et l'on recommence cette manœuvre plusieurs fois jusqu'à ce qu'en recevant dans de petits tubes le gaz qui se dégage, et en l'essayant à part, on ait constaté qu'il est entièrement absorbable par la potasse. C'est alors qu'il faut mettre en place l'éprouvette K et commencer la combustion.

On chauffe d'abord la colonne de cuivre qui est de E en D, et l'on arrive lentement au mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre.

Quelques charbons, placés de C en B au commencement de

l'expérience, empêchent les produits volatils de se condenser dans la partie froide du tube qui contient le bicarbonate de soude.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz dans l'éprouvette, on chauffe le bicarbonate de soude qui a été mis en réserve; il se produit de l'acide carbonique qui chasse l'azote contenu dans l'appareil et le fait arriver dans l'éprouvette graduée. On retire la cloche K, on la porte sur la cuve à eau; en débouchant l'orifice, le mercure qui s'y trouve est remplacé par de l'eau: on mesure l'azote en le considérant comme saturé d'humidité, et l'on fait les corrections relatives à la pression, à la température et à la tension de la vapeur d'eau.

Après avoir mesuré l'azote, on doit toujours s'assurer qu'il n'est pas mélangé à du bi-oxyde d'azote, car la présence de ce corps entraînerait une erreur. On sait, en effet, que le bi-oxyde d'azote ne contient que la moitié de son volume d'azote. Pour constater la présence du bi-oxyde d'azote, on peut sentir le gaz, ou mieux le mettre en contact avec de l'oxygène qui produit des vapeurs rutilantes en présence de ce gaz.

On pourrait, du reste, apprécier la proportion du bi-oxyde d'azote en laissant le gaz pendant un certain temps en contact avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Dans la disposition de l'appareil que nous venons de décrire, nous avons dit qu'on fait usage d'une petite pompe destinée à enlever les dernières traces d'air qui pourraient rester dans les tubes. Lorsqu'on introduit à l'extrémité du tube de combustion une quantité de bicarbonate de soude assez considérable, on peut supprimer la pompe, parce que l'acide carbonique dégagé déplace tout l'air atmosphérique: l'appareil est alors beaucoup plus simple, puisqu'il se compose d'un tube à combustion et d'un petit tube à recueillir les gaz qui plonge dans une cuve à mercure.

On peut remplacer le bicarbonate de soude par un appareil à acide carbonique mis en communication avec l'extrémité postérieure du tube à combustion.

Le flacon qui sert à produire l'acide carbonique est à trois tubulures. On introduit dans la première tubulure un large tube droit effilé par la partie qui plonge dans le flacon; ce tube sert à l'introduction de l'acide chlorhydrique qui doit agir sur le marbre blanc; on doit le fermer au moyen d'un bouchon, parce que la pression due à la colonne de mercure ferait jaillir le liquide contenu dans le flacon.

La deuxième tubulure porte un tube qui vient se rendre au-dessous d'une éprouvette pleine de mercure; c'est par ce tube

que se dégage l'excès d'acide carbonique qui pourrait se produire dans le flacon.

Enfin la troisième tubulure porte un tube de verre courbé à angle droit qui, au moyen d'un tube de caoutchouc, se trouve en communication avec le tube à combustion. Le tube de caoutchouc porte un robinet qui sert à régler l'opération : lorsque le dégagement d'acide carbonique paraît trop rapide, on ferme en partie le robinet, et l'excès de gaz se dégage alors par la deuxième tubulure. Cette modification permet de simplifier l'analyse des substances organiques azotées (M. Cloëz).

*Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.* — On peut déterminer l'azote d'une matière organique en la décomposant par la chaleur en présence d'un alcali en excès; dans ce cas tout l'azote de la matière organique se transforme en ammoniaque; on recueille ces vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique concentré; le chlorhydrate d'ammoniaque est précipité ensuite par le chlorure de platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque, et le poids de ce sel double indique la proportion d'azote contenue dans la substance organique (MM. Will et Warrentrapp).

Quand un corps est très-riche en azote, comme l'acide urique, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du cyanate de potasse; mais la production de ces composés cyanurés n'influe pas sur l'exactitude de l'analyse, car, en les chauffant avec une quantité suffisante d'hydrate alcalin, on en dégage tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

Ce moyen d'analyse n'est pas applicable aux matières qui contiennent l'azote sous forme d'oxyde.

La matière alcaline qui décompose le mieux les substances azotées est la chaux sodée, que l'on obtient en calcinant dans un creuset 1 partie d'hydrate de soude avec 2 parties de chaux vive.

On opère ordinairement sur 3 décigrammes de matière organique, que l'on mélange avec un grand excès de chaux sodée dans un mortier de porcelaine légèrement chauffé d'avance.

On introduit ce mélange de *a* en *d* dans un tube effilé, qui doit être plus large que les tubes ordinaires à analyse (fig. 150). On met de *d* en *b* un tampon d'amiante chauffée au rouge qui s'oppose à la projection d'un peu de poussière alcaline dans l'appareil condensateur.

Le tube à boules *c* contient de l'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,13.

La combustion est conduite comme dans une analyse ordinaire. Lorsque le tube a été porté au rouge et que le dégage-

ment du gaz a cessé, on brise la pointe effilée du tube et l'on aspire avec la bouche assez d'air pour chasser toute l'ammoniaque contenue dans l'appareil. Pour éviter qu'il ne s'intro-

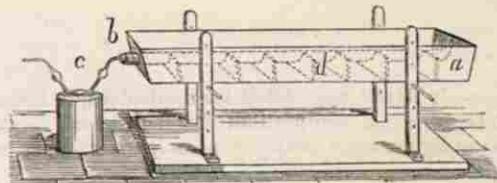


Fig. 150.

duise dans les poumons des vapeurs d'acide chlorhydrique, on emploie ordinairement un tube aspirateur qui contient dans son intérieur quelques fragments de potasse.

Il est indispensable de prolonger l'opération jusqu'à ce que la masse que contient le tube soit entièrement blanche, afin de détruire les composés cyanurés.

Le liquide contenu dans la boule est décanté dans une capsule : on lave l'appareil condensateur avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout facilement les matières goudroneuses; le liquide que l'on obtient ainsi est mélangé avec un grand excès de bichlorure de platine, la liqueur est évaporée à sec, et le résidu doit être lavé avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout le chlorure de platine employé en excès et ne dissout pas le chlorure double.

On dessèche le précipité ammoniaco-platinique à 100 degrés, et on le pèse : 2787 parties de sel double correspondent à 175 d'azote.

Ce procédé de dosage de l'azote présente l'avantage de faire entrer ce gaz, qui possède un équivalent assez faible, dans un composé dont le poids est, au contraire, très-considérable.

Cette méthode a subi une modification très-importante, qui rend l'analyse beaucoup plus simple. Au lieu de condenser les vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique, on les fait rendre dans de l'acide sulfurique, dont le titre a été déterminé préalablement au moyen du sucrate de chaux : après l'opération on détermine de nouveau le titre de l'acide sulfurique; la différence permet de calculer immédiatement la quantité d'ammoniaque qui s'est formée (M. Péligot).

Pour chasser les gaz qui restent dans le tube à la fin de l'opération, on place au fond du tube à combustion 1 gramme

environ d'acide oxalique qui, en se décomposant en présence de la chaux sodée, produit de l'hydrogène pur; les vapeurs ammoniacales viennent ainsi se condenser dans l'acide sulfurique.

Après avoir décrit avec détail les méthodes que l'on emploie pour déterminer la composition des substances organiques, nous examinerons maintenant les principaux groupes des corps organiques.

Les corps qui sont produits par l'organisation peuvent être *acides, basiques, ou neutres*; nous commencerons par l'étude des acides.

### GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude particulière de chacun des acides organiques, nous pensons qu'il est utile de présenter des considérations générales sur leurs principales propriétés, et sur leur classification.

Les acides organiques constituent une des classes les plus nombreuses de la chimie: on les trouve abondamment répandus dans l'organisation végétale. Les chimistes peuvent, au moyen de leurs réactifs, non-seulement en reproduire un certain nombre qui existent dans les végétaux, mais en créer aussi de nouveaux.

La netteté que ces corps présentent dans leurs réactions, leur facile production, leur importance industrielle, les placent au premier rang parmi les substances organiques.

S'ils peuvent être comparés souvent aux acides minéraux par leur énergie, leur action sur le tournesol, la constitution de leurs sels, etc., ils s'en écartent par leur composition. En effet, tandis que la plupart des acides minéraux sont produits par la combinaison d'un radical avec l'oxygène ou l'hydrogène, les acides organiques sont formés d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et d'azote, comme tous les corps organiques; et il est ordinairement impossible de représenter leur composition par un radical uni à l'oxygène ou à l'hydrogène.

Les acides organiques peuvent être *monobasiques* ou *polybasiques*. Pour mieux faire comprendre le sens de ces dénominations, nous rappellerons que l'acide phosphorique anhydre  $\text{PhO}^2$  forme trois hydrates:



qui, dans leurs combinaisons salines, prennent, pour former des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. Le premier hydrate a été nommé *tribasique*, parce qu'il prend 3 équivalents de base pour former un sel neutre; le second a été nommé *bibasique*, parce qu'il en prend 2 équivalents, et le troisième, qui ne se combine jamais qu'à un seul équivalent de base pour constituer des sels neutres, a été appelé *monobasique*.

En examinant d'une manière générale les propriétés des acides organiques, et surtout la constitution de leurs sels, on a reconnu que les acides organiques, semblables aux hydrates d'acide phosphorique, peuvent être monobasiques, bibasiques et tribasiques (M. Liebig).

Dans l'étude d'un acide organique, il est donc important de rechercher s'il est monobasique, bibasique ou tribasique. L'étude des sels et l'examen de leurs principaux caractères permettent ordinairement de résoudre cette question.

Lorsque nous traiterons de l'acide tartrique, qui est un acide bibasique, et de l'acide citrique, qui est tribasique, nous dirons par quels moyens on peut déterminer la basicité d'un acide organique.

Les acides organiques non azotés sont en général incolores, à l'exception toutefois de certains acides bruns et de quelques corps résineux. Ils sont presque tous solides et cristallisables; on cite cependant quelques acides liquides, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérique, caproïque, caprique.

Les acides organiques peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau. Il existe un certain rapport entre leur solubilité et le poids de leur équivalent.

Ceux qui ont un équivalent très-lourd sont presque toujours insolubles, ou du moins peu solubles dans l'eau. Tels sont les acides gras, les résines, etc.

Ceux qui ont au contraire un équivalent léger sont presque toujours solubles dans l'eau; nous citerons les acides acétique, formique, tartrique, citrique, lactique, malique, etc.

Un certain nombre d'acides organiques se volatilisent sans altération; d'autres se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Les acides qui se volatilisent sans altération paraissent être tous monobasiques; mais la réciproque n'a pas lieu. Ainsi beau-

environ d'acide oxalique qui, en se décomposant en présence de la chaux sodée, produit de l'hydrogène pur; les vapeurs ammoniacales viennent ainsi se condenser dans l'acide sulfurique.

Après avoir décrit avec détail les méthodes que l'on emploie pour déterminer la composition des substances organiques, nous examinerons maintenant les principaux groupes des corps organiques.

Les corps qui sont produits par l'organisation peuvent être *acides, basiques, ou neutres*; nous commencerons par l'étude des acides.

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude particulière de chacun des acides organiques, nous pensons qu'il est utile de présenter des considérations générales sur leurs principales propriétés, et sur leur classification.

Les acides organiques constituent une des classes les plus nombreuses de la chimie: on les trouve abondamment répandus dans l'organisation végétale. Les chimistes peuvent, au moyen de leurs réactifs, non-seulement en reproduire un certain nombre qui existent dans les végétaux, mais en créer aussi de nouveaux.

La netteté que ces corps présentent dans leurs réactions, leur facile production, leur importance industrielle, les placent au premier rang parmi les substances organiques.

S'ils peuvent être comparés souvent aux acides minéraux par leur énergie, leur action sur le tournesol, la constitution de leurs sels, etc., ils s'en écartent par leur composition. En effet, tandis que la plupart des acides minéraux sont produits par la combinaison d'un radical avec l'oxygène ou l'hydrogène, les acides organiques sont formés d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et d'azote, comme tous les corps organiques; et il est ordinairement impossible de représenter leur composition par un radical uni à l'oxygène ou à l'hydrogène.

Les acides organiques peuvent être *monobasiques* ou *polybasiques*. Pour mieux faire comprendre le sens de ces dénominations, nous rappellerons que l'acide phosphorique anhydre  $\text{PhO}^2$  forme trois hydrates:



qui, dans leurs combinaisons salines, prennent, pour former des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. Le premier hydrate a été nommé *tribasique*, parce qu'il prend 3 équivalents de base pour former un sel neutre; le second a été nommé *bibasique*, parce qu'il en prend 2 équivalents, et le troisième, qui ne se combine jamais qu'à un seul équivalent de base pour constituer des sels neutres, a été appelé *monobasique*.

En examinant d'une manière générale les propriétés des acides organiques, et surtout la constitution de leurs sels, on a reconnu que les acides organiques, semblables aux hydrates d'acide phosphorique, peuvent être monobasiques, bibasiques et tribasiques (M. Liebig).

Dans l'étude d'un acide organique, il est donc important de rechercher s'il est monobasique, bibasique ou tribasique. L'étude des sels et l'examen de leurs principaux caractères permettent ordinairement de résoudre cette question.

Lorsque nous traiterons de l'acide tartrique, qui est un acide bibasique, et de l'acide citrique, qui est tribasique, nous dirons par quels moyens on peut déterminer la basicité d'un acide organique.

Les acides organiques non azotés sont en général incolores, à l'exception toutefois de certains acides bruns et de quelques corps résineux. Ils sont presque tous solides et cristallisables; on cite cependant quelques acides liquides, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérique, caproïque, caprique.

Les acides organiques peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau. Il existe un certain rapport entre leur solubilité et le poids de leur équivalent.

Ceux qui ont un équivalent très-lourd sont presque toujours insolubles, ou du moins peu solubles dans l'eau. Tels sont les acides gras, les résines, etc.

Ceux qui ont au contraire un équivalent léger sont presque toujours solubles dans l'eau; nous citerons les acides acétique, formique, tartrique, citrique, lactique, malique, etc.

Un certain nombre d'acides organiques se volatilisent sans altération; d'autres se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Les acides qui se volatilisent sans altération paraissent être tous monobasiques; mais la réciproque n'a pas lieu. Ainsi beau-

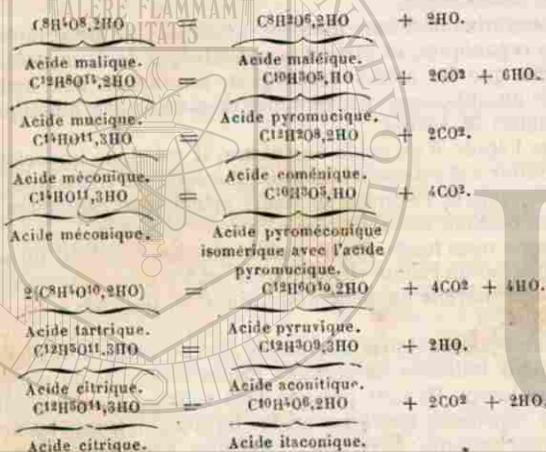
coup d'acides monobasiques se décomposent lorsqu'on les chauffe.

Tous les acides polybasiques sont fixes et se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Il paraît exister aussi une certaine relation entre la volatilité d'un acide et la quantité d'oxygène qu'il contient. Ainsi les acides volatils, considérés à l'état anhydre, c'est-à-dire dans les sels, contiennent tous 3 ou 5 équivalents d'oxygène.

Les acides polybasiques que l'on soumet à la distillation donnent naissance à des acides pyrogénés qui ne diffèrent de l'acide primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique (Pelouze).

Exemples :



Les acides pyrogénés, une fois formés, ne peuvent plus reproduire les acides qui leur ont donné naissance; mais il arrive quelquefois qu'un acide organique, avant de produire des corps pyrogénés, se déshydrate complètement et se transforme en acide anhydre.

Les acides anhydres paraissent avoir pour les bases une certaine indifférence: ils ne réagissent pas sur le papier de tournesol, et produisent des amides lorsqu'on les met en présence du gaz ammoniac.

Par un contact prolongé avec l'eau froide ou sous l'influence de l'ébullition, les acides anhydres s'hydratent et reconstituent les acides primitifs. Mais en se combinant ainsi avec l'eau, les acides anhydres ne reprennent pas toujours immédiatement leur

maximum d'eau et peuvent former une série d'hydrates intermédiaires qui constituent autant d'acides particuliers, possédant chacun des capacités de saturation spéciales et rappelant, par leurs propriétés générales, les caractères des hydrates de l'acide phosphorique. Les acides tartrique et paratartrique anhydres présentent des exemples remarquables d'hydratations successives (Frémy).

Le chlore attaque un certain nombre d'acides organiques, et produit des acides chlorés: c'est ainsi que, sous l'influence du chlore,

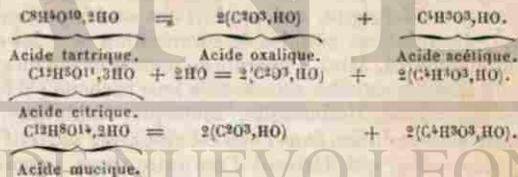
L'acide acétique  $C^2H^3O^2, HO$  se change en  $C^2Cl^3O^2, HO$  (M. Dumas);

Acide chloracétique.

L'acide valérique  $C^{10}H^{19}O^2, HO$  en  $\left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{16}Cl^3O^2, HO \\ C^{10}H^{15}Cl^4O^2, HO \end{array} \right\}$  (MM. Dumas et Stras).

L'acide azotique décompose la plupart des acides organiques, produit de l'eau, de l'acide carbonique, des acides plus oxygénés que l'acide primitif et ordinairement de l'acide oxalique. Dans un assez grand nombre de cas, en soumettant un acide organique à l'action de l'acide azotique, on obtient des acides azotés.

L'hydrate de potasse en fusion transforme plusieurs acides organiques en acide acétique et en acide oxalique, et détermine quelquefois un dégagement d'hydrogène:



Les acides organiques volatils se décomposent, en général, d'une manière très-nette lorsqu'on les distille avec de la chaux ou de la baryte; les éléments de l'acide carbonique restent combinés avec ces bases, et il se dégage des carbures d'hydrogène, des essences oxygénées ou des acétones.

En étudiant la distillation d'un certain nombre de sels de chaux, tels que les benzoates, les valérates, les butyrates, les margarates, les stéarates, etc., on est parvenu à produire une série de corps qui prennent naissance dans les mêmes conditions que l'acétone et qui diffèrent de l'acide existant dans le sel

de chaux par un équivalent d'acide carbonique : ces corps ont reçu le nom générique d'*acétone*.

L'acide sulfurique chauffé avec les acides organiques en détermine souvent la décomposition en s'emparant d'une partie de leur eau ; il arrive quelquefois que l'acide sulfurique se combine avec l'acide organique pour former un acide double.

Les acides organiques distillés avec de l'acide phosphorique sont, dans quelques cas, déshydratés et convertis en carbures d'hydrogène.

**Mode de production des acides organiques.** — Les réactifs que l'on emploie le plus souvent pour produire les acides organiques sont les agents d'oxydation, tels que les acides azotique, chromique, plombique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'hydrate de potasse, le chlore aqueux, le permanganate de potasse, etc.

L'acide azotique concentré et le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique sont des agents énergiques, et produisent des acides qui s'éloignent ordinairement des corps organiques que l'on a soumis à leur action ; c'est sous l'influence de ces réactifs que se forment l'acide oxalique et l'acide formique, c'est-à-dire des acides qui représentent les derniers termes d'oxydation des molécules organiques.

Lorsqu'on veut produire des oxydations très-faibles, on doit employer l'acide plombique ou l'acide azotique étendu d'eau.

L'hydrate de potasse doit être considéré aussi comme un agent d'oxydation peu énergique, qui produit des acides présentant, en général, des relations simples de composition avec les corps qui les ont engendrés. Ainsi, l'hydrate de potasse oxyde un grand nombre d'huiles essentielles sans brûler leur carbone ; il forme les acides benzoïque, cinnamique, valérique, cuminique, etc.

La potasse en dissolution dans l'eau est employée souvent pour produire des acides qui dérivent d'un autre corps organique, soit par oxydation, soit par dédoublement ; c'est ainsi que se forment les acides gras qui proviennent du dédoublement des corps gras neutres, sous l'influence des alcalis.

L'oxygène, en présence du noir de platine, peut oxyder les alcools et produire un certain nombre d'acides organiques : c'est sous cette influence que se forment les acides acétique, formique, valérique, etc.

Les fermentations donnent naissance également à des acides organiques : les acides acétique, lactique, tannique, pectique, butyrique, se produisent sous l'influence des ferments.

Les acides organiques s'engendrent encore par l'action de la

chaleur. C'est ainsi que se forment les acides pyrogénés : l'acide acétique se produit dans la distillation de presque tous les corps neutres et de plusieurs acides organiques.

Les acides azotés peuvent être engendrés par des méthodes fort différentes les unes des autres : 1° en soumettant des corps organiques à l'influence de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ; 2° en faisant agir l'ammoniaque sur certains corps organiques, ou bien en décomposant des sels ammoniacaux ; 3° par l'action de la potasse sur certaines matières neutres azotées, etc.

Les acides azotés produits par ces méthodes diffèrent entre eux par leurs propriétés générales : les acides obtenus au moyen de l'acide azotique sont souvent jaunes ; ils forment avec les bases des sels qui détonent ou qui fusent lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur, et qui se rapprochent, sous ce rapport, des azotates ; lorsqu'on chauffe leurs sels avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ils dégagent des vapeurs nitreuses.

(\*) CLASSIFICATION DES ACIDES ORGANIQUES.

La plupart des acides organiques connus peuvent être répartis en plusieurs séries dont chacune (excepté la dernière) renferme des acides *homologues*, c'est-à-dire des acides dont les formules diffèrent seulement par un certain nombre de fois  $C^mH^n$ .

Première série.

La première série comprend les acides volatils qui résultent de l'oxydation des différents alcools. La formule générale de ces composés peut s'écrire ainsi :

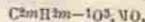


$m$  étant un nombre quelconque.

La formule précédente représente l'acide hydraté ; l'acide anhydre serait :



Le sel neutre serait représenté par :



$NO$  étant l'équivalent d'une base quelconque.

de chaux par un équivalent d'acide carbonique : ces corps ont reçu le nom générique d'*acétone*.

L'acide sulfurique chauffé avec les acides organiques en détermine souvent la décomposition en s'emparant d'une partie de leur eau ; il arrive quelquefois que l'acide sulfurique se combine avec l'acide organique pour former un acide double.

Les acides organiques distillés avec de l'acide phosphorique sont, dans quelques cas, déshydratés et convertis en carbures d'hydrogène.

**Mode de production des acides organiques.** — Les réactifs que l'on emploie le plus souvent pour produire les acides organiques sont les agents d'oxydation, tels que les acides azotique, chromique, plombique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'hydrate de potasse, le chlore aqueux, le permanganate de potasse, etc.

L'acide azotique concentré et le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique sont des agents énergiques, et produisent des acides qui s'éloignent ordinairement des corps organiques que l'on a soumis à leur action ; c'est sous l'influence de ces réactifs que se forment l'acide oxalique et l'acide formique, c'est-à-dire des acides qui représentent les derniers termes d'oxydation des molécules organiques.

Lorsqu'on veut produire des oxydations très-faibles, on doit employer l'acide plombique ou l'acide azotique étendu d'eau.

L'hydrate de potasse doit être considéré aussi comme un agent d'oxydation peu énergique, qui produit des acides présentant, en général, des relations simples de composition avec les corps qui les ont engendrés. Ainsi, l'hydrate de potasse oxyde un grand nombre d'huiles essentielles sans brûler leur carbone ; il forme les acides benzoïque, cinnamique, valérique, cuminique, etc.

La potasse en dissolution dans l'eau est employée souvent pour produire des acides qui dérivent d'un autre corps organique, soit par oxydation, soit par dédoublement ; c'est ainsi que se forment les acides gras qui proviennent du dédoublement des corps gras neutres, sous l'influence des alcalis.

L'oxygène, en présence du noir de platine, peut oxyder les alcools et produire un certain nombre d'acides organiques : c'est sous cette influence que se forment les acides acétique, formique, valérique, etc.

Les fermentations donnent naissance également à des acides organiques : les acides acétique, lactique, tannique, pectique, butyrique, se produisent sous l'influence des ferments.

Les acides organiques s'engendrent encore par l'action de la

chaleur. C'est ainsi que se forment les acides pyrogénés : l'acide acétique se produit dans la distillation de presque tous les corps neutres et de plusieurs acides organiques.

Les acides azotés peuvent être engendrés par des méthodes fort différentes les unes des autres : 1° en soumettant des corps organiques à l'influence de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ; 2° en faisant agir l'ammoniaque sur certains corps organiques, ou bien en décomposant des sels ammoniacaux ; 3° par l'action de la potasse sur certaines matières neutres azotées, etc.

Les acides azotés produits par ces méthodes diffèrent entre eux par leurs propriétés générales : les acides obtenus au moyen de l'acide azotique sont souvent jaunes ; ils forment avec les bases des sels qui détonent ou qui fusent lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur, et qui se rapprochent, sous ce rapport, des azotates ; lorsqu'on chauffe leurs sels avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ils dégagent des vapeurs nitreuses.

(\*) CLASSIFICATION DES ACIDES ORGANIQUES.

La plupart des acides organiques connus peuvent être répartis en plusieurs séries dont chacune (excepté la dernière) renferme des acides *homologues*, c'est-à-dire des acides dont les formules diffèrent seulement par un certain nombre de fois  $C^mH^n$ .

Première série.

La première série comprend les acides volatils qui résultent de l'oxydation des différents alcools. La formule générale de ces composés peut s'écrire ainsi :

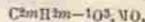


$m$  étant un nombre quelconque.

La formule précédente représente l'acide hydraté ; l'acide anhydre serait :



Le sel neutre serait représenté par :



$NO$  étant l'équivalent d'une base quelconque.

Voici la liste des acides de la première série actuellement connus :

Acide formique hydraté.....	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ;
— acétique.....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup> ;
— propionique.....	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> ;
— butyrique.....	C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup> ;
— valérique.....	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup> ;
— caproïque.....	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup> ;
— œnanthylrique.....	C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup> ;
— caprylique.....	C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup> ;
— pélargonique.....	C <sup>9</sup> H <sup>18</sup> O <sup>4</sup> ;
— rutique ou caprique.....	C <sup>10</sup> H <sup>20</sup> O <sup>4</sup> ;
— laurique (laurostéarique).....	C <sup>12</sup> H <sup>24</sup> O <sup>4</sup> ;
— cocinique (cocostéarique).....	C <sup>16</sup> H <sup>32</sup> O <sup>4</sup> ;
— myristique.....	C <sup>18</sup> H <sup>38</sup> O <sup>4</sup> ;
— bénique.....	C <sup>20</sup> H <sup>40</sup> O <sup>4</sup> ;
— palmique.....	C <sup>22</sup> H <sup>44</sup> O <sup>4</sup> ;
— margarique.....	C <sup>34</sup> H <sup>70</sup> O <sup>4</sup> ;
— stéarique.....	C <sup>36</sup> H <sup>72</sup> O <sup>4</sup> ;
— cérotique.....	C <sup>34</sup> H <sup>70</sup> O <sup>4</sup> ;
— mélissique.....	C <sup>29</sup> H <sup>60</sup> O <sup>4</sup> .

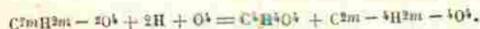
Nous ne parlerons ici que des acides formique et acétique, réservant l'étude des acides gras pour le chapitre des corps gras.

#### Deuxième série

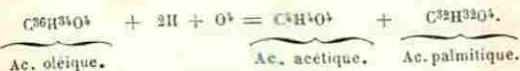
On ne connaît dans cette série qu'un petit nombre d'acides qui correspondent à certains termes de la série précédente. Les formules ne diffèrent que par 2 équivalents d'hydrogène en moins. La formule générale de l'acide hydraté est donc :



Quand on chauffe à 200° un de ces acides avec de la potasse hydratée, il se dédouble en acide acétique et en un autre acide de la première série contenant une quantité de carbone complémentaire :



Exemple :



Les deux acides ainsi formés restent unis à la potasse ; de sorte que la réaction doit s'écrire ainsi :



Voici la liste des acides les mieux connus dans cette série :

Acide acrylique hydraté.....	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup> ;
— angélique.....	C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup> ;
— campholique.....	C <sup>18</sup> H <sup>26</sup> O <sup>4</sup> ;
— moringique.....	C <sup>30</sup> H <sup>48</sup> O <sup>4</sup> ;
— oléique.....	C <sup>36</sup> H <sup>70</sup> O <sup>4</sup> ;
— érucique.....	C <sup>54</sup> H <sup>110</sup> O <sup>4</sup> ;

En traitant des corps gras, nous décrirons l'acide oléique.

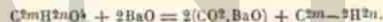
#### Troisième série (acides aromatiques).

Chacun de ces acides renferme 4 équivalents d'oxygène, comme dans la série précédente; mais il n'y a pas de relation simple entre le nombre d'équivalents de carbone et le nombre d'équivalents d'hydrogène qu'ils renferment. On peut les représenter par la formule :



*m* et *n* étant des nombres quelconques.

Distillés avec de la baryte ou de la chaux en excès, ces acides se dédoublent très-nettement ; ils donnent du carbonate de baryte ou de chaux, plus un carbure d'hydrogène -



Exemple :



Ac. benzoïque.

Benzène.

Dans les mêmes circonstances, les acides des séries précédentes donnent des produits beaucoup plus complexés, notamment des carbures d'hydrogène polymères.

Les acides aromatiques forment très-facilement des dérivés nitrés, dans lesquels 1 ou 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 1 ou 2 équivalents d'acide hypo-azotique AzO<sup>2</sup>.

Voici les noms et les formules des acides aromatiques les mieux connus :

Acide benzoïque hydraté.....	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> ;
— toluïque.....	C <sup>7</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup> ;
— cuminique.....	C <sup>9</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup> ;
— cinnamique.....	C <sup>9</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup> .

## Quatrième série.

On connaît plusieurs acides contenant le même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène, plus 6 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire 2 de plus que les acides de la première série. Ils ont pour formule générale :



Nous ne citerons que les deux suivants :

Acide glycollique.....	$C^4H^4O_6$ ;
lactique.....	$C^5H^6O_6$ .

## Cinquième série.

Les acides de cette série sont bibasiques; ils contiennent tous 8 équivalents d'oxygène, plus 2 équivalents d'hydrogène de moins que les acides de la première série, pour la même quantité de carbone. Leur formule générale est donc :

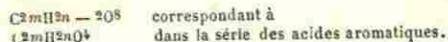


Voici la liste des principaux acides de ce groupe :

Acide oxalique hydraté (formule doublée) ..	$C^4H^2O_8$ ;
— succinique.....	$C^8H^6O_8$ ;
— pyrotartrique.....	$C^{10}H^8O_8$ ;
— adipique.....	$C^{12}H^{10}O_8$ ;
— pimélique.....	$C^{14}H^{12}O_8$ ;
— subérique.....	$C^{16}H^{14}O_8$ ;
— sébacique.....	$C^{20}H^{18}O_8$ .

## Sixième série.

Les acides de cette série présentent avec les acides aromatiques les mêmes relations que les acides précédents offrent avec ceux de la première série. Leur formule générale est donc :



On ne connaît encore que les deux termes suivants :

Acide phthlique.....	$C^{16}H^6O_8$ ;
— insolinique.....	$C^{18}H^8O_8$ .

Le premier correspond à l'acide toluïque  $C^{16}H^8O^4$ .

(M. HOFFMAN.)

## Septième série.

Cette série renferme des acides fixes, caractérisés par la propriété de donner des acides pyrogénés sous l'influence de la chaleur.

La composition de ces acides est en général fort complexe et se prête à des métamorphoses nombreuses. Ils sont polybasiques; chacun des équivalents d'eau que contient l'acide hydraté peut être remplacé par un équivalent d'eau.

Voici la liste des principaux acides de ce groupe qu'on n'a pas encore pu rattacher aux séries précédentes.

Acide malique hydraté.....	$C^8H^4O_8, 2HO$ ;
— tartrique.....	$C^8H^4O_{10}, 2HO$ ;
— citrique.....	$C^{12}H^8O_{11}, 3HO$ ;
— mucique.....	$C^{12}H^8O_{11}, 2HO$ ;
— méconique.....	$C^{14}H^{11}, 3HO$ ;
— quinique.....	$C^{18}H^{10}O_{20}, 2HO$ ;
— tannique.....	$C^{84}H^{22}O_{34}$ ;
— morintannique.....	$C^{80}H^{28}O_{34}$ ;
— gallique.....	$C^{14}H^8O_7, 3HO$ .

En traitant de chacun de ces acides, nous ferons connaître les dérivés pyrogénés auxquels il donne naissance.

ACIDE FORMIQUE.  $C^1H^1O^2, HO$ .

L'acide formique est un produit de l'organisation animale; on peut l'obtenir artificiellement dans un grand nombre de circonstances.

Cet acide est très-oxygéné et présente une grande stabilité; aussi est-il le résultat de l'action de presque tous les corps oxygénés sur les matières organiques.

L'acide formique a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On reconnaît qu'un acide est sécrété par ces insectes en les faisant marcher sur du papier de tournesol humide; leurs pattes y laissent des traces rouges qui sont produites en partie par l'acide formique.

On extrait l'acide formique des fourmis par le procédé suivant : On broie les fourmis rouges, on les mêle avec 2 ou 3 parties

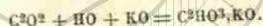
d'eau et l'on distille le mélange avec précaution. La liqueur distillée est saturée par de l'oxyde de plomb ou traitée par l'acétate de plomb tribasique. Il se produit du formiate de plomb très-peu soluble qui se précipite. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide formique.

Ce mode de préparation de l'acide formique a été abandonné depuis la découverte de l'acide formique artificiel faite, en 1824, par M. Döbereiner. Ce chimiste a constaté que l'acide tartrique ou le sucre, soumis à l'action oxydante d'un mélange de bi-oxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau, donne naissance à un acide identique à celui des fourmis.

L'amidon, la cellulose, les gommés, l'alcool, la plupart des acides organiques, la salicine, etc., produisent également de l'acide formique quand on les soumet à l'action oxydante des acides chromique, chlorique, azotique, du permanganate de potasse, et surtout à celle d'un mélange d'acide sulfurique étendu d'eau et de bi-oxyde de manganèse (Döbereiner, Liebig).

M. Guckelberger a obtenu aussi l'acide formique par l'oxydation de la caséine, de l'albumine et de la fibrine, et M. Schlieper par l'oxydation de la gélatine.

On peut obtenir d'une manière synthétique l'acide formique en mettant en présence l'eau, l'oxyde de carbone et la potasse :



(M. BERTHELOT.)

L'acide formique peut dériver également de l'oxydation de l'esprit de bois :  $C^2H^3O^2 + O = C^2H^2O^2 + 2HO.$

On prépare ordinairement l'acide formique en chauffant un mélange de 10 parties d'amidon, 37 de peroxyde de manganèse, 30 d'acide sulfurique et 30 d'eau. On introduit ce mélange dans une grande cornue de verre à laquelle on adapte un réfrigérant (fig. 151). On chauffe d'abord avec précaution ; il se dégage de l'acide carbonique ; la masse se boursoufle et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première réaction s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. La distillation peut alors être poussée avec rapidité. Les proportions que nous avons indiquées donnent environ 3,35 d'acide formique aqueux.

Cet acide est saturé par du carbonate de plomb. Le formiate de plomb est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout, au contraire, dans l'eau bouillante et se dépose en longues aiguilles prismatiques par le refroidissement de la liqueur. On peut aussi obtenir le formiate de plomb en soumettant à l'ébullition un mélange d'oxyde puce de plomb, d'acide tartrique et d'eau : ce

sel se dépose par le refroidissement des liqueurs filtrées. C'est avec le formiate de plomb qu'on prépare l'acide formique concentré. On dessèche ce sel à 120 degrés ; on l'introduit dans une

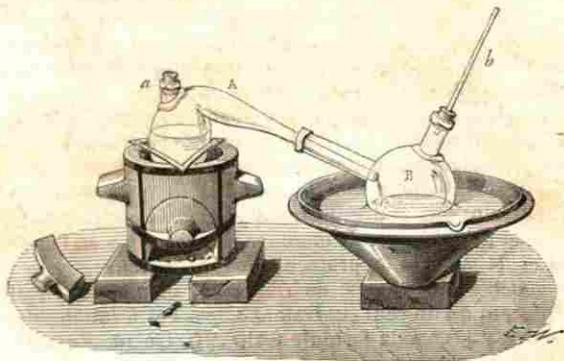


Fig. 151.

cornue tubulée dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec ; il se produit ainsi du sulfure de plomb qui reste dans la cornue et de l'acide formique monohydraté qui se dégage :



On retire encore l'acide formique concentré du formiate de soude en distillant ce sel avec de l'acide sulfurique. On emploie, à cet effet, 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique concentré et 3 parties d'eau.

On produit encore avec facilité l'acide formique en soumettant à une douce chaleur un mélange d'acide oxalique et de glycérine (M. Berthelot).

L'acide formique monohydraté est liquide à la température ordinaire ; il fume à l'air, cristallise au-dessous de zéro en belles lames micacées et entre en ébullition à 100 degrés. Sa densité est représentée par le nombre 1,235. Sa vapeur est inflammable ; elle brûle avec une flamme bleue. Cet acide forme, en se combinant avec l'eau, deux hydrates définis. On ne le connaît pas à l'état anhydre. Les bases seules peuvent lui enlever l'équivalent d'eau qu'il retient lorsqu'il est isolé.

L'acide formique monohydraté est un des acides les plus corrosifs que l'on connaisse. Son action sur l'économie animale peut

être comparée à celle de l'acide azotique : lorsqu'on en met une goutte sur la peau, elle y produit une véritable brûlure.

L'acide formique est décomposé par l'acide sulfurique en eau et en oxyde de carbone :  $C^2HO^2,HO + SO^2,HO = 2CO + SO^2,3HO$ .

Les corps oxygénants transforment l'acide formique en acide carbonique : 2 équivalents d'oxygène suffisent en effet pour le changer en 2 équivalents d'acide carbonique et en 2 équivalents d'eau :  $C^2HO^2,HO + O^2 = 2CO^2 + 2HO$ .

Cette réaction sert à caractériser l'acide formique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, on voit se dégager immédiatement de l'acide carbonique. Le métal réduit se précipite sous la forme d'une poussière noire ou grise. Certains sels peuvent être décomposés par l'acide formique ; ainsi le bichlorure de mercure est ramené, sous l'influence de cet acide, à l'état de protochlorure de mercure.

*Formiates.* — Les bases, en réagissant sur l'acide formique, ne déplacent qu'un seul équivalent d'eau. Les formiates neutres sont représentés par la formule  $C^2HO^2,MO$ . L'acide formique est donc un acide monobasique.

Tous les formiates sont solubles dans l'eau.

Les formiates alcalins sont employés dans l'analyse minérale ; ils réduisent, en effet, les sels d'argent, de mercure, de platine et de palladium, et n'exercent aucune action sur les sels de fer et de manganèse.

Les formiates chauffés avec un excès d'acide sulfurique concentré se décomposent en oxyde de carbone pur qui se dégage et en eau qui s'unit à l'acide sulfurique. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de l'acide formique et des formiates.

Chauffés avec la potasse ou la soude caustique, les formiates sont décomposés, un peu avant le rouge sombre, en hydrogène libre et en carbonate :  $KO + HO + C^2HO^2,KO = 2(CO^2,KO) + 2H$ .

Avant d'éprouver cette décomposition finale, les formiates sont changés d'abord en oxalates (M. Péligot).

Les cyanures alcalins se transforment en formiates alcalins et en ammoniaque par une ébullition prolongée avec l'eau. Exemple :  $KC^2Az + 4HO = C^2HO^2,KO + AzH^3$ .

L'acide formique donne des sels acides, avec la potasse et la soude (M. Bincau).

ACIDE ACÉTIQUE.  $C^2H^3O^2,HO$ .

Cet acide est un des plus importants de la chimie organique ; il existe en abondance dans l'organisation végétale ; on peut le produire artificiellement par un grand nombre de procédés dif-

férents. L'acide acétique libre, ou les acétates, sont employés dans plusieurs industries, et les réactions de l'acide acétique sont aussi nettes que celles des acides minéraux.

L'acide acétique doit être considéré comme un acide monobasique. On connaît un grand nombre d'acétates basiques ; mais les équivalents des différentes bases, en réagissant sur l'acide acétique hydraté, ne déplacent que 1 équivalent d'eau.

La formule de l'acide acétique démontre que dans cet acide les proportions de l'oxygène et de l'hydrogène sont précisément celles qui constituent l'eau. On avait cru pendant longtemps que les corps neutres pouvaient seuls présenter cette constitution ; mais l'analyse de l'acide acétique, faite d'une manière très-précise par Gay-Lussac et Thenard, est venue démontrer que cette observation n'était pas exacte. On verra, du reste, que l'acide acétique n'est pas le seul acide qui contienne l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions que l'eau.

**État naturel.** — L'acide acétique se rencontre dans la sève de toutes les plantes ; il y est combiné, en général, avec la potasse, la soude ou la chaux. Les acétates produisent par la calcination les carbonates que l'on trouve dans les cendres. On rencontre aussi l'acide acétique dans plusieurs sécrétions animales. La plupart des liquides qui ont éprouvé la putréfaction ou la fermentation contiennent de l'acide acétique.

Les matières organiques traitées par la potasse, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., donnent naissance à de l'acide acétique. On peut considérer, en outre, l'acide acétique comme un des produits constants de la distillation des matières organiques. On a reconnu, enfin, que l'acide acétique se forme presque constamment lorsqu'on apporte quelque trouble dans l'équilibre des éléments d'une matière organique.

**Fabrication.** — On sait que le vin peut, dans certains cas, devenir acide et se transformer en vinaigre, et que cette tendance à l'acétification est d'autant plus prononcée que le vin est plus jeune et contient plus de matières organiques en dissolution. La théorie de l'acétification repose sur quelques faits qu'il est utile de rappeler ici.

Dayy reconnut le premier que le noir de platine devient incandescent quand on le met en contact avec l'alcool, et que ce liquide est transformé rapidement en acide acétique. M. Dœbereiner examina ce phénomène ; il reconnut que dans ce cas l'oxygène de l'air est absorbé, et que l'alcool, en se transformant en acide acétique, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.

être comparée à celle de l'acide azotique : lorsqu'on en met une goutte sur la peau, elle y produit une véritable brûlure.

L'acide formique est décomposé par l'acide sulfurique en eau et en oxyde de carbone :  $C^2HO^2,HO + SO^2,HO = 2CO + SO^2,3HO$ .

Les corps oxygénants transforment l'acide formique en acide carbonique : 2 équivalents d'oxygène suffisent en effet pour le changer en 2 équivalents d'acide carbonique et en 2 équivalents d'eau :  $C^2HO^2,HO + O^2 = 2CO^2 + 2HO$ .

Cette réaction sert à caractériser l'acide formique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, on voit se dégager immédiatement de l'acide carbonique. Le métal réduit se précipite sous la forme d'une poussière noire ou grise. Certains sels peuvent être décomposés par l'acide formique ; ainsi le bichlorure de mercure est ramené, sous l'influence de cet acide, à l'état de protochlorure de mercure.

*Formiates.* — Les bases, en réagissant sur l'acide formique, ne déplacent qu'un seul équivalent d'eau. Les formiates neutres sont représentés par la formule  $C^2HO^2,MO$ . L'acide formique est donc un acide monobasique.

Tous les formiates sont solubles dans l'eau.

Les formiates alcalins sont employés dans l'analyse minérale ; ils réduisent, en effet, les sels d'argent, de mercure, de platine et de palladium, et n'exercent aucune action sur les sels de fer et de manganèse.

Les formiates chauffés avec un excès d'acide sulfurique concentré se décomposent en oxyde de carbone pur qui se dégage et en eau qui s'unit à l'acide sulfurique. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de l'acide formique et des formiates.

Chauffés avec la potasse ou la soude caustique, les formiates sont décomposés, un peu avant le rouge sombre, en hydrogène libre et en carbonate :  $KO + HO + C^2HO^2,KO = 2(CO^2,KO) + 2H$ .

Avant d'éprouver cette décomposition finale, les formiates sont changés d'abord en oxalates (M. Péligot).

Les cyanures alcalins se transforment en formiates alcalins et en ammoniaque par une ébullition prolongée avec l'eau. Exemple :  $KC^2Az + 4HO = C^2HO^2,KO + AzH^3$ .

L'acide formique donne des sels acides, avec la potasse et la soude (M. Bincau).

ACIDE ACÉTIQUE.  $C^2H^3O^2,HO$ .

Cet acide est un des plus importants de la chimie organique ; il existe en abondance dans l'organisation végétale ; on peut le produire artificiellement par un grand nombre de procédés dif-

férents. L'acide acétique libre, ou les acétates, sont employés dans plusieurs industries, et les réactions de l'acide acétique sont aussi nettes que celles des acides minéraux.

L'acide acétique doit être considéré comme un acide monobasique. On connaît un grand nombre d'acétates basiques ; mais les équivalents des différentes bases, en réagissant sur l'acide acétique hydraté, ne déplacent que 1 équivalent d'eau.

La formule de l'acide acétique démontre que dans cet acide les proportions de l'oxygène et de l'hydrogène sont précisément celles qui constituent l'eau. On avait cru pendant longtemps que les corps neutres pouvaient seuls présenter cette constitution ; mais l'analyse de l'acide acétique, faite d'une manière très-précise par Gay-Lussac et Thenard, est venue démontrer que cette observation n'était pas exacte. On verra, du reste, que l'acide acétique n'est pas le seul acide qui contienne l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions que l'eau.

**État naturel.** — L'acide acétique se rencontre dans la sève de toutes les plantes ; il y est combiné, en général, avec la potasse, la soude ou la chaux. Les acétates produisent par la calcination les carbonates que l'on trouve dans les cendres. On rencontre aussi l'acide acétique dans plusieurs sécrétions animales. La plupart des liquides qui ont éprouvé la putréfaction ou la fermentation contiennent de l'acide acétique.

Les matières organiques traitées par la potasse, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., donnent naissance à de l'acide acétique. On peut considérer, en outre, l'acide acétique comme un des produits constants de la distillation des matières organiques. On a reconnu, enfin, que l'acide acétique se forme presque constamment lorsqu'on apporte quelque trouble dans l'équilibre des éléments d'une matière organique.

**Fabrication.** — On sait que le vin peut, dans certains cas, devenir acide et se transformer en vinaigre, et que cette tendance à l'acétification est d'autant plus prononcée que le vin est plus jeune et contient plus de matières organiques en dissolution. La théorie de l'acétification repose sur quelques faits qu'il est utile de rappeler ici.

Dayy reconnut le premier que le noir de platine devient incandescent quand on le met en contact avec l'alcool, et que ce liquide est transformé rapidement en acide acétique. M. Dœbereiner examina ce phénomène ; il reconnut que dans ce cas l'oxygène de l'air est absorbé, et que l'alcool, en se transformant en acide acétique, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.

En rapprochant la composition de l'alcool de celle de l'acide acétique, on voit que 4 équivalents d'alcool  $C^4H^6O^2$  peut, en absorbant 4 équivalents d'oxygène, se transformer en acide acétique et en eau :  $C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^6O^4 + 2HO$ .

Il résulte d'anciennes observations faites par Théodore de Saussure, que certaines matières azotées agissent, dans les réactions chimiques, comme le noir de platine. Or le vin tient précisément en dissolution une matière azotée qui, à la manière du noir de platine, peut déterminer l'absorption de 4 équivalents d'oxygène par l'alcool et sa transformation en acide acétique.

Telle est la théorie si simple de l'acétification. Pour faire de l'acide acétique avec du vin, on voit donc qu'il faut mettre en contact l'alcool et l'oxygène de l'air et faire intervenir, en outre, un troisième corps, qui agit par sa présence et détermine l'action de l'oxygène sur l'alcool. Le nombre des matières organiques propres à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est considérable; mais celle qui présente au plus haut degré cette propriété est la *mère de vinaigre*, matière gélatineuse qui se dépose dans les tonneaux où l'on fait fermenter le vin.

On peut empêcher le vin de s'aigrir, soit en précipitant la matière azotée par l'ébullition, comme dans la fabrication des vins cuits, soit en mettant le vin à l'abri de l'air.

Toutes les circonstances favorables à la transformation de l'alcool en acide acétique se trouvent réalisées dans une méthode d'acétification qui est due à M. Schutzenbach. On fait circuler à plusieurs reprises de l'alcool étendu sur des copeaux de bois de hêtre mélangés avec du moût de bière et placés dans un tonneau percé latéralement de plusieurs trous (fig. 152). On prend ordinairement de l'alcool à 80/100; on le mélange avec 6 parties d'eau, et l'on fait passer cette liqueur à trois ou quatre reprises dans le tonneau. L'opération est ordinairement terminée après trente-six heures. L'acétification est plus rapide lorsque les copeaux de hêtre ont été préalablement arrosés avec du vinaigre fort.

Il est facile de comprendre la marche de cette opération.

Les copeaux de hêtre sont destinés à diviser le liquide et à multiplier le contact de l'alcool avec l'air; le bois contient, en outre, une matière azotée qui détermine l'oxydation de l'alcool. Le moût de bière que l'on ajoute agit aussi comme ferment et active l'acétification. On a reconnu que, pendant cette opération, la réaction chimique produit assez de chaleur pour élever la température de la masse à 40 degrés.

Les vinaigres de table sont ordinairement faits avec du vin. On donne, en général, la préférence aux vinaigres blancs. Voici

le procédé qu'on suit à Orléans et dans la plupart des pays vignobles, pour préparer le vinaigre.

Dans un atelier où l'on maintient la température entre 25 et 30 degrés, on dispose plusieurs rangées de tonneaux, en les plaçant sur leur fond. On choisit ceux qui, ayant déjà servi à cette



Fig. 152.

fabrication, ont leurs parois recouvertes de ferment, que l'on désigne communément sous le nom de *mère de vinaigre*. Ces tonneaux sont percés de deux trous à leur fond supérieur, l'un qui sert à l'introduction du vin, l'autre au dégagement de l'air. On verse d'abord dans chaque tonneau une certaine quantité de vinaigre bouillant; puis, tous les huit jours, on y introduit 10 à 12 litres de vin qui a filtré sur des copeaux de hêtre. En quinze jours, l'acétification est terminée. On soutire alors la moitié du vinaigre contenu dans chaque tonneau, et l'on recommence l'opération avec de nouveau vin.

La bière non houblonnée, le cidre, le poiré, un grand nombre de liqueurs sucrées ou alcooliques peuvent être acétifiés par des moyens analogues.

L'amidon, se transformant sous l'influence des corps azotés ou des acides, en sucre qui lui-même se change en alcool, est employé dans la préparation des vinaigres de qualité inférieure. 1 litre d'eau, 25 centigrammes de levûre et 25 grammes d'ami-

don à l'état d'empois, produisent du vinaigre en moins de huit jours (Chaptal).

124 parties de sucre, 80 parties de levure de bière et 868 parties d'eau abandonnées à l'air pendant environ un mois dans un lieu chaud fournissent un vinaigre de bonne qualité.

On peut obtenir l'acide acétique par un autre procédé qui consiste à soumettre le bois à la distillation. C'est à Lebon, ingénieur français, qu'est due l'idée d'extraire industriellement l'acide acétique des produits de la calcination des matières organiques, et particulièrement du bois. La fabrication de l'acide pyroligneux a été exécutée pour la première fois par les frères Mollerat.

On introduit environ 5 stères de bois dans de grands cylindres de tôle rivée; on fait communiquer les cylindres avec une série d'appareils condensateurs; les gaz qui se produisent dans cette distillation sont ramenés par des tuyaux dans le foyer, et fournissent une partie de la chaleur nécessaire à l'opération.

Le liquide qui se condense est composé en partie d'eau, de goudron, d'esprit de bois, d'acétate de méthylène et d'acide acétique. On le débarrasse du goudron qui le surnage, et on l'introduit dans un alambic de cuivre. C'est dans les premiers produits de la distillation que l'on trouve l'esprit de bois; l'acide acétique brut, qui porte le nom d'*acide pyroligneux*, passe en second lieu.

Cet acide est toujours coloré et possède une saveur de goudron qu'une nouvelle distillation ne pourrait lui enlever. Il faut, pour le désinfecter complètement, lui donner de la fixité en le combinant avec une base. Une chaleur convenablement appliquée peut alors décomposer le goudron sans altérer l'acétate. Dans quelques fabriques, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude. Mais ordinairement on trouve plus d'économie à traiter d'abord l'acide pyroligneux par le carbonate de chaux, et à décomposer ensuite l'acétate de chaux ainsi produit par le sulfate de soude: le sulfate de chaux se précipite et l'acétate de soude qui reste dans la liqueur peut être purifié par cristallisation.

On introduit 100 kilogrammes de ce sel dans une grande chaudière de fonte peu profonde; on le torréfie pendant vingt-quatre heures en brassant continuellement la masse avec un ringard, de manière à décomposer les matières goudronneuses par l'action de la chaleur. Cette opération exige de grandes précautions, car une température trop élevée déterminerait immédiatement la décomposition de l'acétate de soude. L'acétate de soude torréfié est repris par l'eau, et cette dissolution abandonne alors des cristaux de sel pur.

On traite ensuite l'acétate de soude par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. 400 parties d'acétate exigent environ 36 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique qui se dégage est reçu dans des condensateurs, et peut être purifié par une seconde distillation.

Comme le sulfate de soude qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'acide acétique, il se précipite sous la forme de cristaux dont on peut le séparer par une simple décantation. L'acide acétique ainsi préparé ne retient en dissolution que des traces de sulfate de soude. Une distillation peut, du reste, le purifier complètement: on l'exécute dans des alambics d'argent.

Dans cette fabrication, le sulfate de soude qui se produit peut servir à précipiter de nouveau l'acétate de chaux. Sans les pertes qu'entraîne toujours une opération en grand, une même quantité de soude pourrait servir indéfiniment en se combinant alternativement avec l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les différents bois soumis à la distillation donnent des proportions très-variables d'acide acétique. Le bois de frêne est celui qui en fournit le plus, tandis que le bois de sapin est celui qui en donne le moins (M. Stolze).

On peut encore obtenir l'acide acétique en soumettant les acétates métalliques à la distillation. L'acétate de deutoxyde de cuivre est ordinairement employé à cet usage. On introduit ce sel dans une cornue de grès ou de verre lutée et placée sur un bain de sable, à laquelle on adapte un condensateur (fig. 453): on chauffe avec précaution. Bientôt il passe à la distillation un liquide coloré qui est formé d'acide acétique, d'une très-petite quantité d'acétone et d'acétate de cuivre entraîné. Une rectification de ce liquide donne de l'acide acétique parfaitement blanc, que l'on nomme *vinaigre radical*. A la fin de la distillation de l'acétate de deutoxyde de cuivre, il se sublime toujours des aiguilles blanches et soyeuses d'acétate de protoxyde de cuivre. Le résidu de la distillation est du cuivre pur dans un grand état de division. Ce métal est pyrophorique. On peut l'oxyder en le chauffant dans un têt et l'utiliser pour l'analyse des matières organiques.

**Propriétés.** — L'acide acétique est solide jusqu'à + 17 degrés; à cette température, il entre en fusion et forme un liquide incolore, d'une densité égale à 1,063. Son odeur est caractéristique; sa saveur est mordante; il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble dans l'eau en toutes proportions:

don à l'état d'empois, produisent du vinaigre en moins de huit jours (Chaptal).

124 parties de sucre, 80 parties de levure de bière et 868 parties d'eau abandonnées à l'air pendant environ un mois dans un lieu chaud fournissent un vinaigre de bonne qualité.

On peut obtenir l'acide acétique par un autre procédé qui consiste à soumettre le bois à la distillation. C'est à Lebon, ingénieur français, qu'est due l'idée d'extraire industriellement l'acide acétique des produits de la calcination des matières organiques, et particulièrement du bois. La fabrication de l'acide pyroligneux a été exécutée pour la première fois par les frères Mollerat.

On introduit environ 5 stères de bois dans de grands cylindres de tôle rivée; on fait communiquer les cylindres avec une série d'appareils condensateurs; les gaz qui se produisent dans cette distillation sont ramenés par des tuyaux dans le foyer, et fournissent une partie de la chaleur nécessaire à l'opération.

Le liquide qui se condense est composé en partie d'eau, de goudron, d'esprit de bois, d'acétate de méthylène et d'acide acétique. On le débarrasse du goudron qui le surnage, et on l'introduit dans un alambic de cuivre. C'est dans les premiers produits de la distillation que l'on trouve l'esprit de bois; l'acide acétique brut, qui porte le nom d'*acide pyroligneux*, passe en second lieu.

Cet acide est toujours coloré et possède une saveur de goudron qu'une nouvelle distillation ne pourrait lui enlever. Il faut, pour le désinfecter complètement, lui donner de la fixité en le combinant avec une base. Une chaleur convenablement appliquée peut alors décomposer le goudron sans altérer l'acétate. Dans quelques fabriques, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude. Mais ordinairement on trouve plus d'économie à traiter d'abord l'acide pyroligneux par le carbonate de chaux, et à décomposer ensuite l'acétate de chaux ainsi produit par le sulfate de soude: le sulfate de chaux se précipite et l'acétate de soude qui reste dans la liqueur peut être purifié par cristallisation.

On introduit 100 kilogrammes de ce sel dans une grande chaudière de fonte peu profonde; on le torréfie pendant vingt-quatre heures en brassant continuellement la masse avec un ringard, de manière à décomposer les matières goudronneuses par l'action de la chaleur. Cette opération exige de grandes précautions, car une température trop élevée déterminerait immédiatement la décomposition de l'acétate de soude. L'acétate de soude torréfié est repris par l'eau, et cette dissolution abandonne alors des cristaux de sel pur.

On traite ensuite l'acétate de soude par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. 400 parties d'acétate exigent environ 36 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique qui se dégage est reçu dans des condensateurs, et peut être purifié par une seconde distillation.

Comme le sulfate de soude qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'acide acétique, il se précipite sous la forme de cristaux dont on peut le séparer par une simple décantation. L'acide acétique ainsi préparé ne retient en dissolution que des traces de sulfate de soude. Une distillation peut, du reste, le purifier complètement: on l'exécute dans des alambics d'argent.

Dans cette fabrication, le sulfate de soude qui se produit peut servir à précipiter de nouveau l'acétate de chaux. Sans les pertes qu'entraîne toujours une opération en grand, une même quantité de soude pourrait servir indéfiniment en se combinant alternativement avec l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les différents bois soumis à la distillation donnent des proportions très-variables d'acide acétique. Le bois de frêne est celui qui en fournit le plus, tandis que le bois de sapin est celui qui en donne le moins (M. Stolze).

On peut encore obtenir l'acide acétique en soumettant les acétates métalliques à la distillation. L'acétate de deutoxyde de cuivre est ordinairement employé à cet usage. On introduit ce sel dans une cornue de grès ou de verre lutée et placée sur un bain de sable, à laquelle on adapte un condensateur (fig. 453): on chauffe avec précaution. Bientôt il passe à la distillation un liquide coloré qui est formé d'acide acétique, d'une très-petite quantité d'acétone et d'acétate de cuivre entraîné. Une rectification de ce liquide donne de l'acide acétique parfaitement blanc, que l'on nomme *vinaigre radical*. A la fin de la distillation de l'acétate de deutoxyde de cuivre, il se sublime toujours des aiguilles blanches et soyeuses d'acétate de protoxyde de cuivre. Le résidu de la distillation est du cuivre pur dans un grand état de division. Ce métal est pyrophorique. On peut l'oxyder en le chauffant dans un têt et l'utiliser pour l'analyse des matières organiques.

**Propriétés.** — L'acide acétique est solide jusqu'à + 17 degrés; à cette température, il entre en fusion et forme un liquide incolore, d'une densité égale à 1,063. Son odeur est caractéristique; sa saveur est mordante; il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble dans l'eau en toutes proportions:

il entre en ébullition à 120 degrés. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

La densité de vapeur de l'acide acétique, déterminée à la tem-

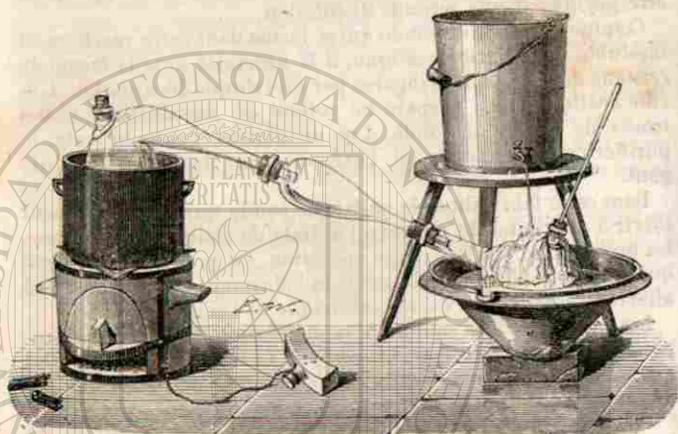


Fig. 153.

pérature de 152 degrés, est représentée par le nombre 2,78, qui correspond à 3 volumes.

Si, au lieu de prendre la densité de vapeur de l'acide acétique à 152 degrés, on la détermine vers 230 degrés, on obtient le nombre 2,09, qui correspond à 4 volumes. La densité de vapeur de l'acide acétique ne fait donc pas exception aux lois ordinaires de condensation des vapeurs.

L'acide acétique présente une propriété qui le distingue de quelques acides végétaux ; il ne précipite pas l'albumine et dissout la fibrine (M. Cahours).

Mis en présence de l'eau et de l'alcool, l'acide acétique donne lieu à des réactions dignes d'intérêt.

L'acide acétique monohydraté augmente de densité lorsqu'on le dissout dans une certaine quantité d'eau. Nous avons dit précédemment que la densité de l'acide monohydraté est représentée par le nombre 1,063 ; lorsqu'on mélange cet acide avec 30 pour 100 d'eau environ, sa densité devient 1,079.

C'est à ce point que l'acide acétique présente son maximum de densité, et, lorsqu'on l'étend de son poids d'eau, il a la même densité que lorsqu'il est monohydraté.

Ces résultats sont représentés dans la table suivante :

Densité.	pour 100 d'acide concentré. Quantité d'eau
1,0630 .....	0,0
1,0742 .....	10,0
1,0770 .....	22,5
1,0791 .....	32,4
1,0763 .....	43,0
1,0742 .....	55,0
1,0728 .....	66,3
1,0558 .....	97,5
1,0637 .....	108,5
1,0630 .....	112,2

(M. MOLLERAT)

Cette table démontre clairement que la densité de l'acide acétique ne peut jamais servir à reconnaître le degré de concentration de cet acide. Le procédé d'analyse que l'on emploie pour apprécier le degré d'acidité du vinaigre consiste à déterminer la proportion de base que sature une certaine quantité de cet acide, après s'être assuré toutefois que l'acide acétique n'a pas été mélangé avec l'acide sulfurique ou tout autre acide minéral qui en augmente la force.

Les affinités de l'acide acétique peuvent être paralysées par l'alcool, à tel point qu'un mélange d'alcool et d'acide acétique ne rougit plus le papier de tournesol et ne décompose pas certains carbonates (Pelouze).

L'acide acétique monohydraté n'attaque pas le carbonate de chaux ; il n'agit sur ce sel qu'en présence d'une certaine quantité d'eau.

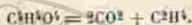
L'acide acétique est décomposé sous l'influence d'une température élevée : si l'on fait passer des vapeurs d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose en eau, en acide carbonique et en un corps qui diffère de l'acide acétique hydraté par 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide carbonique : ce corps est l'acétone, qui a pour formule  $C^4H^6O^2$  :



A une température très élevée, l'acide acétique se décompose complètement, produit des gaz inflammables et un résidu de charbon ; mais cette décomposition est longue et difficile, et il faut, pour l'effectuer d'une manière complète, faire passer un grand nombre de fois les vapeurs de cet acide à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Cette grande stabilité de l'a-

cide acétique explique du reste sa présence parmi les produits de la distillation des matières organiques.

Si l'on fait passer des vapeurs d'acide acétique sur de la mousse de platine chauffée au rouge, l'acide se dédouble alors nettement en donnant des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène protocarboné :



(\*) L'acide sulfurique anhydre réagit sur l'acide acétique, lui enlève 2 équivalents d'eau, et produit un acide qui a été nommé *acide sulfacétique*, et que l'on représente par la formule  $C^2H^3O^4, 2SO^2, 2HO$  (M. Melsens).

Les sulfacétates ont pour formule générale  $C^2H^3O^2, 2SO^2, 2MO$ . Plusieurs de ces sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Le chlore agit sur l'acide acétique sous l'influence de la radiation solaire ; il enlève successivement à cet acide les équivalents d'hydrogène qu'il contient, et, en entrant dans le composé organique, il remplace les équivalents d'hydrogène qu'il a primitivement enlevés.

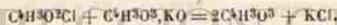
On obtient ainsi un acide chloré  $C^2Cl^1O^2, HO$ , l'*acide chloracétique* (M. Dumas).

Réciproquement, l'acide chloracétique a pu être ramené à l'état d'acide acétique, en traitant l'acide chloracétique par du potassium qui enlève le chlore et restitue l'hydrogène (M. Melsens).

ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE.  $C^2H^3O^2$ .

Ce composé a été découvert en 1832 par Gerhardt, à l'aide d'une méthode très ingénieuse qui s'applique à la préparation d'un grand nombre d'acides organiques anhydres et de combinaisons formées par ces acides entre eux.

Le chlorure d'acétyle  $C^2H^3O^2Cl$  chauffé avec de l'acétate de potasse anhydre dégage de l'acide acétique anhydre et laisse un résidu de chlorure de potassium :



Le chlorure d'acétyle, qui sert à cette préparation, s'obtient en traitant l'acétate de potasse par l'oxychlorure de phosphore.

L'acide acétique anhydre est un liquide incolore, d'une odeur analogue à celle de l'acide hydraté, mais plus vive et rappelant en même temps celle des fleurs d'aubépine. Sa densité est égale à 4,73 ; il bout à 137°,5.

Il ne s'hydrate que lentement au contact de l'eau ; il forme des gouttes huileuses qui tombent au fond de ce liquide et ne se dissolvent qu'au bout d'un certain temps.

ACÉTATES.

L'acide acétique est monobasique ; les acétates neutres ont pour formule  $C^2H^3O^2, MO$ .

Tous les acétates sont décomposés à la chaleur rouge ; quelques-uns, comme ceux d'argent et de cuivre, donnent, par la distillation, de l'acide acétique très-concentré, et laissent un résidu métallique ; une partie de l'acide acétique est brûlée par l'oxyde qui se trouve ainsi réduit.

Lorsqu'un acétate contient une base dont le carbonate est stable, et que cet acétate se décompose assez facilement par la chaleur, il donne, lorsqu'on le distille, de l'acétone  $C^3H^6O^2$ , qui représente de l'acide acétique anhydre, moins de l'acide carbonique ; la base du sel reste carbonatée.

L'acétate de baryte surtout se dédouble nettement en acétone et en carbonate :



Lorsqu'un acétate, comme l'acétate de potasse, ne se décompose qu'à une température élevée, les produits de la distillation sont plus complexes. Toutefois il se forme encore une certaine quantité d'acétone.

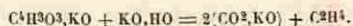
Tous les acétates sont solubles dans l'eau ; les acétates peu solubles sont ceux de molybdène, de tungstène, d'argent et de protoxyde de mercure.

Les acides stables déplacent l'acide acétique des acétates ; l'odeur de vinaigre qui se manifeste alors sert à caractériser les acétates.

*Acétate neutre de potasse.*  $C^2H^3O^2, KO$ . — Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée de tartre*. Il existe en abondance dans la sève des végétaux : c'est lui qui, par la calcination du bois, donne en grande partie le carbonate de potasse qui se trouve dans les cendres. On peut le préparer en faisant réagir de l'acide acétique sur du carbonate de potasse.

L'acétate de potasse est incolore, très-soluble dans l'eau et même déliquescant ; il est soluble dans l'alcool : cette dissolution est décomposée par l'acide carbonique qui y forme un précipité de carbonate de potasse et met en liberté l'acide acétique (Pelouze).

L'acétate de potasse, chauffé avec un excès de potasse, se transforme en carbonate de potasse et en hydrogène protocarboné (gaz des marais), comme l'indique la formule suivante :



Cette réaction intéressante a permis d'obtenir facilement l'hydrogène protocarboné dont la préparation était autrefois difficile.

L'acétate de potasse, distillé avec son poids d'acide arsénieux, donne naissance à un liquide spontanément inflammable, connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur de Cadet*. Ce corps a été étudié par M. Bunsen, qui l'a nommé *oxyde de cacodyle* : il est représenté par la formule  $C^4H^3As, O$ . Depuis les recherches de M. Bunsen, l'oxyde de cacodyle est devenu un des corps les plus intéressants de la chimie organique.

L'acétate de potasse est préparé pour les besoins de la pharmacie. Pour obtenir ce sel parfaitement blanc, il faut avoir la précaution de verser peu à peu la potasse dans l'acide acétique de manière à maintenir la liqueur toujours acide. On évite ainsi la formation des matières colorantes qui se produiraient par le contact d'un excès d'alcali avec les matières étrangères que contient le vinaigre rouge (M. Frémy père).

(\*) *Bi-acétate de potasse*.  $2C^2H^3O^2, KO, HO$ . — Ce sel peut être obtenu en soumettant à l'évaporation un mélange d'acétate neutre de potasse et d'acide acétique. Il est très-déliquescent ; lorsqu'on le chauffe à 148 degrés, il entre en fusion ; à 200 degrés, il se décompose et abandonne de l'acide acétique cristallisable. On peut se servir de ce sel pour préparer de l'acide acétique cristallisable, ou même pour concentrer un acide étendu. Quand on distille, en effet, de l'acide acétique étendu sur de l'acétate de potasse, l'acide se fixe sur le sel de potasse pour former un bisel ; en continuant à chauffer, ce sel est décomposé et l'on obtient de l'acide très-concentré (M. Melsens).

*Acétate de soude*.  $C^2H^3O^2, NaO$ . — Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée minérale*. On peut le préparer directement avec le carbonate de soude et l'acide acétique. Dans la préparation en grand de l'acide pyroligneux, on obtient également de l'acétate de soude en décomposant l'acétate de chaux par le sulfate de soude ; le sulfate de chaux se précipite, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution ; ce sel cristallise lorsque la liqueur est amenée à une concentration convenable. Si l'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de soude et d'a-

cétate de chaux, il se précipite un sulfate double de chaux et de soude.

L'acétate de soude cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale ; il contient 6 équivalents d'eau.

Lorsqu'on le chauffe à la température du rouge obscur, il n'est pas décomposé ; la purification de l'acide pyroligneux est basée sur cette propriété.

(\*) *Acétates d'ammoniaque*. — On connaît un acétate neutre et un acétate d'ammoniaque. Ces sels se produisent directement. L'acétate d'ammoniaque est quelquefois employé en médecine sous le nom d'*esprit de Minderer*. Il a la propriété de faire cesser l'ivresse.

(\*) *Acétates de chaux et de baryte*. — Ces deux sels sont solubles dans l'eau et cristallisables. Ils sont remarquables pour la facilité avec laquelle ils se décomposent par la chaleur en produisant un carbonate et de l'acétone.

*Acétate d'alumine*. — Cet acétate est d'une grande importance dans l'impression sur étoffes ; on le nomme *mordant de rouge des indienneurs*. On l'obtient économiquement en précipitant le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb. Il est très-soluble dans l'eau et incristallisable. Il perd avec facilité son acide ; cette propriété le fait employer comme mordant.

Une dissolution d'acétate d'alumine qu'on fait bouillir en présence du sulfate de potasse, de l'alun, du sel marin, etc., se trouble à chaud et s'éclaircit par le refroidissement : cette propriété a été mise à profit dans la pratique. On sait maintenant en effet que les mordants de rouge ne doivent pas être chauffés, et que les couleurs sont plus nourries et plus vives par l'impression que par l'emploi des bains chauds (Gay-Lussac).

*Acétates de protoxyde et de peroxyde de fer*. — Ces deux sels sont solubles dans l'eau et incristallisables. On obtient ordinairement un mélange de ces deux acétates en traitant le fer par l'acide acétique étendu : cette liqueur porte dans les arts le nom de *pyrolignite de fer*, de *liqueur de ferraille* ou de *bouillon noir*.

L'acétate de peroxyde de fer en dissolution dans l'eau se trouble dans les mêmes circonstances que l'acétate d'alumine. Il est employé dans la teinture en noir, parce qu'il ne contient pas d'excès d'acide acétique qui altère toujours les étoffes.

Le pyrolignite de fer peut être appliqué pour la conservation des bois (M. Boucherie).

L'acétate de protoxyde de fer neutre est précipité par l'hydrogène sulfuré. On peut démontrer, à l'aide de cette propriété, que, dans un mélange de sulfate de protoxyde de fer et d'acé-

tate de potasse, il se forme de l'acétate de protoxyde de fer (Gay-Lussac).

Lorsqu'on vient, en effet, à mélanger ces deux sels, qui séparément ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, on reconnaît qu'après un certain temps de contact, ils précipitent abondamment par ce réactif; il faut donc admettre que, dans le mélange des deux sels solubles, il s'est produit une certaine quantité d'acétate de protoxyde de fer: la formation de ce sel de fer est, du reste, indiquée par la coloration brune que prend la liqueur au moment du mélange.

*Acétates de plomb.* — L'acide acétique se combine avec l'oxyde de plomb en plusieurs proportions et forme des acétates qui ont pour formules :

Acétate neutre.....	=	$C^4H^3O^3, PbO.$
Acétate bibasique.....	=	$C^4H^3O^3, 2PbO$
Acétate sesquibasique.....	=	$2C^4H^3O^3, 3PbO.$
Acétate tribasique.....	=	$C^4H^3O^3, 3PbO.$
Acétate sexbasique.....	=	$C^4H^3O^3, 6PbO.$

*Acétate neutre de plomb.*  $C^4H^3O^3, PbO, 3HO.$  — Ce sel porte dans les arts le nom de *sel de Saturne*. On le prépare soit en traitant l'acide acétique par la litharge, soit en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb: ce métal, sous l'influence de l'acide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en oxyde qui se combine alors avec l'acide acétique; les liqueurs évaporées convenablement laissent bientôt cristalliser de l'acétate neutre de plomb.

Ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Il s'effleurit à l'air, et peut devenir anhydre par la dessiccation. Si on le chauffe avec précaution, il perd une certaine quantité de son acide et se transforme en acétate sesquibasique.

L'acétate de plomb est soluble à froid dans 1 partie et demie d'eau et dans 8 parties d'alcool. Lorsqu'on verse une dissolution froide de ce sel dans de l'ammoniaque en excès, on obtient un précipité blanc, insoluble, d'acétate sexbasique. Si l'on fait bouillir le précipité avec un excès d'ammoniaque, il se transforme en oxyde de plomb anhydre et cristallisé.

*Acétate de plomb tribasique.*  $C^4H^3O^3, 3PbO.$  — La dissolution de ce sel est appelée en médecine *extrait de Saturne, eau de Goulard*, etc. On l'obtient en faisant digérer dans 30 parties d'eau 7 parties de litharge avec 10 parties d'acétate neutre de plomb.

Ce sel cristallise en longues aiguilles soyeuses; il présente une réaction alcaline.

Il est employé, dans les recherches de chimie organique, pour précipiter les dissolutions gommeuses, extractives et albumineuses, ou pour isoler certains acides qui ne précipiteraient pas par l'acétate neutre. Il sert surtout à reconnaître la présence de la gomme dans une dissolution sucrée: la gomme précipite, en effet, abondamment par le sous-acétate de plomb, tandis que le sucre ne précipite pas ce réactif.

L'acétate de plomb tribasique est le sel qui, dans la fabrication de la céruse de Clichy, est décomposé par l'acide carbonique, et donne le carbonate de plomb.

La production du carbonate de plomb dans la fabrication de la céruse de Hollande, doit être attribuée également à la formation de l'acétate de plomb tribasique qui prend naissance sur les plaques de plomb, et qui, plus tard, est décomposé par l'acide carbonique (Pelouze).

*Acétates de cuivre.* — L'acide acétique se combine avec le deutoxyde de cuivre dans les proportions suivantes :

Acétate neutre.....	=	$C^4H^3O^3, CuO.$
Acétate sesquibasique.....	=	$2C^4H^3O^3, 3CuO.$
Acétate bibasique.....	=	$C^4H^3O^3, 2CuO.$
Acétate tribasique.....	=	$C^4H^3O^3, 3CuO.$

*Acétate neutre de cuivre.*  $C^4H^3O^3, CuO, HO.$  — Ce sel se nomme, dans les arts, *vert-de-gris, cristaux de Vénus*. On le prépare en dissolvant le vert-de-gris dans l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent 1 équivalent d'eau. Il est efflorescent, peu soluble dans l'alcool, et vénéneux comme tous les sels de cuivre solubles; il est décomposé sous l'influence de la chaleur et donne à la distillation de l'acétone, de l'acide acétique très-concentré, une petite quantité de gaz et un résidu de cuivre métallique. Si la distillation a été ménagée, la corne se tapisse à la fin de l'opération de belles aiguilles blanches d'acétate de protoxyde de cuivre.

Le sucre qu'on fait bouillir avec une dissolution d'acétate de cuivre le décompose, et précipite une poudre rouge et cristalline de protoxyde de cuivre.

L'acétate de cuivre est employé dans la teinture en noir sur laine.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acétate neutre de cuivre à une température voisine de + 8 degrés, on obtient un sel qui a pour formule:  $C^4H^3O^3, CuO, 5HO$  (M. Wöhler).

*Vert-de-gris.*  $C^4H^3O^3, 2CuO, 6HO.$  — Ce sel ne doit pas être confondu avec les sels de couleur verte qui se forment lorsqu'on

expose à l'air du cuivre au contact des matières grasses; on l'obtient ordinairement en recouvrant les lames de cuivre de marc de raisin.

L'alcool contenu dans le marc de raisin s'acidifie; l'acide acétique détermine l'oxydation du cuivre aux dépens de l'oxygène de l'air, et forme, avec l'oxyde métallique, un acétate bibasique.

Les feuilles de cuivre, recouvertes du sel ainsi formé, sont raclées et donnent une poudre verte qui est le vert-de-gris du commerce.

L'oxydation du cuivre dans la préparation du vert-de-gris rappelle celle du plomb dans la fabrication de la céruse de Hollande.

Le vert-de-gris traité par l'eau se décompose en acétate sesquibasique qui se dissout, et en acétate tribasique qui est insoluble.

On donne, dans les arts, le nom de *vert de Vienne*, ou de *Schweinfurt*, à un sel vert, que l'on prépare en grand pour les besoins de la peinture, en faisant réagir de l'acide arsénieux sur du vert-de-gris. Ce sel est une combinaison d'arsénite et d'acétate de deutoxyde de cuivre, et a pour formule:  $C^2H^3O^3, CuO, 3(AsO^3, CuO)$ .

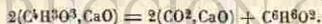
*Acétates d'argent et de mercure.* — Les acétates d'argent et de protoxyde de mercure sont remarquables, comme nous l'avons déjà dit, par leur peu de solubilité, et peuvent être préparés par double décomposition.

L'acétate d'argent exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre.

(\*) ACÉTONE.  $C^2H^4O^2$ .

L'acétone a été nommée pendant longtemps *esprit pyroacétique*. Elle se produit dans la distillation des acétates, ou lorsqu'on chauffe du sucre et de la gomme, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, etc., en présence de la chaux. L'acétone se forme également lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Pour l'obtenir, on soumet à la distillation l'acétate de chaux, qui se dédouble alors en acétone et en carbonate de chaux :



La distillation de l'acétate de chaux produit, en outre, une huile insoluble dans l'eau, qui a pour formule  $C^{20}H^{16}O^3$  (M. Kane).

Pour préparer l'acétone, on peut soumettre à la distillation, dans une cornue de fer ou dans une bouteille à mercure, 2 ki-

logrammes d'acétate de plomb et 1 kilogramme de chaux pulvérisée. Le produit de la distillation, rectifié à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium, puis distillé une dernière fois au bain-marie, donne de l'acétone pure (M. Zeise).

L'acétone pure est limpide et transparente; sa saveur et son odeur sont pénétrantes. Elle entre en ébullition à 56 degrés. Sa densité est égale à 0,7921; sa densité de vapeur est représentée par 2,022 (M. Dumas). Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. En ajoutant, dans sa dissolution aqueuse, de la potasse caustique ou du chlorure de calcium, on la voit surnager l'eau aussitôt et former à la surface une couche éthérée. L'acétone est très-combustible et brûle avec une flamme éclairante.

Les corps oxydants, tels que l'acide chromique, transforment l'acétone en acide acétique (MM. Dumas et Stas). L'hypochlorite de chaux décompose l'acétone et la change en chloroforme.

L'acétone est le type d'une classe de corps qui est aujourd'hui très-nombreuse et qui présente de grandes analogies avec celle des aldéhydes. En écrivant de la manière suivante la formule de l'acétone,  $(C^2H^3)(C^2H^3)O^2$ , on voit que l'acétone dériverait de l'aldéhyde  $C^2H^3O^2$ ; 1 équivalent d'hydrogène H serait remplacé par le méthyle  $C^1H^3$ .

(\*) CACODYLE ET SES DÉRIVÉS.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient un liquide fétide, spontanément inflammable, connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*. Ce corps a été étudié par M. Bunsen, qui lui a donné le nom d'*oxyde de cacodyle*.

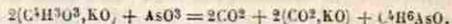
Les difficultés innombrables que M. Bunsen a surmontées dans ses recherches, et la netteté des résultats qu'il a obtenus, font considérer le travail de ce chimiste comme un des plus importants qui aient été publiés depuis longtemps. M. Bunsen a démontré que la liqueur de Cadet se comporte dans toutes ses réactions comme une base formée par la combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical composé qu'il a nommé *cacodyle* et qui a pour formule  $C^4H^8As$ . Cette théorie s'est trouvée confirmée par l'existence de ce radical que M. Bunsen est parvenu à isoler, et qui paraît se comporter dans ses réactions comme un métal. Pour donner, du reste, une idée de l'importance des recherches de M. Bunsen, il suffit d'indiquer les for-

mules des principaux composés qu'a obtenus cet habile chimiste :

Cacodyle.....	$C^4H^6As$ .
Protoxyde de cacodyle.....	$C^4H^6AsO$ .
Bi-oxyde de cacodyle.....	$C^4H^6AsO_2$ .
Acide cacodylique.....	$C^4H^6AsO_3$ .
Sulfate d'oxyde de cacodyle.....	$SO_3, C^4H^6AsO$ .
Azotate d'oxyde de cacodyle.....	$AzO_5, C^4H^6AsO$ .
Cacodylates.....	$C^4H^6AsO_3, MO$ .
Sulfures de cacodyle.....	$C^4H^6As \begin{cases} S. \\ S^2. \\ S^3. \end{cases}$
Sulfure de cacodyle et de plomb.....	$C^4H^6AsS^3 + PbS$ .
Sulfure de cuivre et de cacodyle.....	$C^4H^6AsS + CuS$ .
Sulfure de bismuth et de cacodyle.....	$3(C^4H^6AsS^3) + Bi^2S^3$ .
Sulfure de cacodyle et d'argent.....	$C^4H^6AsS^3 + AgS$ .
Sulfure de cacodyle et d'or.....	$C^4H^6AsS^3 + Au^2S$ .
Sulfure de cacodyle et d'antimoine.....	$3(C^4H^6AsS^3) + Sb^2S^3$ .
Séniure de cacodyle.....	$C^4H^6AsSe$ .
Tellurure de cacodyle.....	$C^4H^6AsTe$ .
Chlorures de cacodyle.....	$C^4H^6As \begin{cases} Cl. \\ Cl^3. \end{cases}$
Bromure de cacodyle.....	$C^4H^6AsBr$ .
Iodure de cacodyle.....	$C^4H^6AsI$ .
Fluorure de cacodyle.....	$C^4H^6AsFl$ .
Cyanure de cacodyle.....	$C^4H^6AsC^2Az$ .
Oxychlorure de cacodyle.....	$C^4H^6AsO + 3(C^4H^6AsCl)$ .
Oxybromure de cacodyle.....	$C^4H^6AsO + 3(C^4H^6AsBr)$ .
Oxy-iodure de cacodyle.....	$C^4H^6AsO + 3(C^4H^6AsI)$ .

LIQUEUR FUMANTE DE CADET. — OXYDE DE CACODYLE.  $C^4H^6AsO$ .

Pour obtenir l'oxyde de cacodyle, on soumet à la distillation 500 grammes d'acétate de potasse et 500 grammes d'acide arsénieux. Le mélange est introduit dans une cornue de verre placée sur un bain de sable. La cornue communique avec une série de flacons de Wouff entourés de glace, dans lesquels viennent se condenser les produits volatils. Le liquide que l'on obtient se partage en deux couches; on soutire la couche inférieure, qui est l'oxyde de cacodyle; on l'agite avec de l'eau pour le laver; puis, pour le purifier, on le distille avec de l'eau dans une atmosphère privée d'air. Le produit distillé est ensuite rectifié sur de la baryte ou de la chaux caustique. Les proportions indiquées précédemment donnent environ 150 grammes d'oxyde de cacodyle brut. La réaction de l'acide arsénieux sur l'acétate de potasse est représentée par la formule suivante :



L'oxyde de cacodyle est un liquide étheré, incolore, limpide, d'un pouvoir réfringent très-considérable. Il bout à 150 degrés, se solidifie en paillettes blanches lorsqu'on l'expose à un froid de — 23 degrés. Sa densité de vapeur est égale à 7,6. Son odeur est alliacée et rappelle celle de l'hydrogène arsénié. Il agit directement sur la peau et produit des démangeaisons douloureuses. Pris intérieurement, il présente tous les caractères d'un poison énergique.

Exposé à l'air, il s'enflamme spontanément et brûle avec une flamme blanche. Il est insoluble dans l'eau et se convertit lentement en acide cacodylique lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec ce dissolvant. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode, et s'enflamme dans le chlore.

Les acides le dissolvent facilement et produisent, en se combinant avec lui, des sels qui peuvent cristalliser: en présence des hydracides, il forme de l'eau et des produits comparables aux chlorures.

Il réduit un certain nombre de corps en passant lui-même à l'état d'acide cacodylique. Ainsi l'indigo bleu est ramené sous son influence à l'état d'indigo blanc; il réduit les sels de mercure, d'argent et d'or.

M. Bunsen a isolé le cacodyle en traitant le chlorure de cacodyle par le fer ou le zinc. Cette expérience doit être faite dans une atmosphère privée d'oxygène, parce que le cacodyle s'oxyde facilement. Le cacodyle est liquide, spontanément inflammable; soumis à l'influence de l'oxygène, il reproduit successivement l'oxyde de cacodyle et l'acide cacodylique.

(\*) ACIDE LACTIQUE.  $C^4H^5O_5, HO$ .

L'acide lactique a été découvert par Scheele dans le petit-lait.

L'acide lactique est abondamment répandu dans l'organisation animale. On le trouve à l'état libre ou combiné, dans les muscles, dans le sang, dans l'urine, dans le lait. On a aussi constaté la présence de l'acide lactique dans le suc gastrique (MM. Barreswil et Bernard).

L'acide lactique se rencontre également dans l'organisation végétale; il existe dans presque tous les suc végétaux que l'on a soumis à la fermentation. Les circonstances qui déterminent la production de l'acide lactique ont été examinées dans un mémoire publié sur la *fermentation lactique*. Depuis cette époque, on a pu obtenir à volonté des quantités considérables d'acide lactique (Boutron et Fremy).

Avant de décrire les propriétés de l'acide lactique et des lactates, nous examinerons avec détail les phénomènes qui constituent la fermentation lactique.

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation végétale et animale paraît être le résultat d'une transformation qui s'est opérée sous l'influence d'une sorte de fermentation.

La plupart des substances organiques azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, que l'on abandonne à l'air pendant quelque temps, et qui éprouvent un commencement d'altération, se transforment en *ferments lactiques* et acquièrent la propriété de changer en acide lactique les matières neutres, comme le sucre, la gomme, l'amidon, la cellulose, le sucre de lait, etc. Cette transformation est facile à comprendre. Si l'on compare, en effet, la composition des substances neutres que nous venons de nommer avec celle de l'acide lactique, on reconnaît que ces corps sont isomériques avec l'acide lactique, ou n'en diffèrent que par les éléments de l'eau : on peut donc dire que la fermentation lactique est, dans la plupart des cas, une modification isomérique des corps neutres, ou une transformation qui détermine la fixation des éléments de l'eau.

Ces généralités sur la fermentation lactique permettent d'expliquer la formation de l'acide lactique dans les cas les plus importants.

Le lait contient en suspension un corps gras auquel on donne le nom de *beurre*, et, en dissolution, deux corps neutres : l'un ressemble au sucre et a été nommé *sucre de lait*; l'autre est azoté et de nature albumineuse : on l'appelle *caséum*.

Si le lait est préservé du contact de l'air, le caséum ne se transforme pas en ferment lactique, et le lait peut se conserver indéfiniment. Si, au contraire, on expose le lait à l'air, le caséum qu'il contient s'altère et devient un ferment qui agit sur le sucre de lait et le transforme en acide lactique. Aussi le lait conservé à l'air pendant quelque temps devient-il très-sensiblement acide.

Toutefois le caséum ne transforme pas ainsi en acide lactique tout le sucre contenu dans le lait ; la fermentation s'arrête bientôt : lorsque l'acide lactique est en quantité convenable, il détermine la précipitation du caséum ; le lait se coagule et le caséum rendu insoluble n'agit plus sur le sucre de lait. Si à ce moment on sature l'acide lactique par une base telle que la potasse, la soude ou la chaux, le caséum reprend sa solubilité et agit de nouveau sur le sucre de lait.

En saturant ainsi l'acide lactique à mesure qu'il se produit dans le lait, on transforme en acide lactique non-seulement

tout le sucre contenu dans le lait, mais encore le sucre de lait qu'on aurait ajouté d'avance.

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation animale, et surtout dans les liquides de l'estomac, se forme dans des circonstances semblables ; ce sont les substances azotées de toute espèce introduites dans l'estomac qui réagissent sur les matières neutres, telles que l'amidon et le sucre, et les transforment en acide lactique. On a aussi constaté que des membranes, exposées pendant un certain temps à l'air, peuvent changer rapidement les matières neutres en acide lactique (Fremy).

La présence de l'acide lactique dans l'organisation végétale s'explique avec la même facilité ; lorsqu'on prend, en effet, de l'orge germée et qu'on l'expose à l'air pendant quelques jours, après l'avoir humectée, les grains deviennent fortement acides et contiennent de l'acide lactique. Dans ce cas, c'est la matière albumineuse du grain qui s'est transformée à l'air en ferment lactique et qui acidifie l'amidon.

L'altération rapide que les betteraves éprouvent souvent dans la fabrication du sucre est due en partie à la fermentation lactique. Les betteraves contiennent, en effet, une matière albumineuse qui se transforme en ferment lactique, lorsque ces racines sont exposées à l'air ; ce ferment agit sur le sucre et le change rapidement en acide lactique.

On arrête la fermentation lactique en coagulant le ferment par la chaleur, ou bien en le précipitant par le tannin.

On peut encore s'opposer à la fermentation lactique en préservant du contact de l'air la matière animale qui pourrait se transformer en ferment.

Ces principes rendent compte des procédés de conservation des matières animales.

Pour préparer facilement l'acide lactique, on fait fermenter, à une température de 25 à 30 degrés, un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 250 grammes de glucose ou d'amidon et de 200 grammes de craie en poudre. Il se forme ainsi de l'acide lactique, qui est saturé par la chaux et qui produit du lactate de chaux. Cette fermentation existe en général 40 à 12 jours. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, au bout de quelque temps, des cristaux de lactate de chaux que l'on purifie par cristallisation. Le lactate de chaux, décomposé par l'acide oxalique, donne de l'acide lactique pur.

On obtient encore facilement du lactate de chaux en abandonnant, au contact du caséum et de la craie, une dissolution aqueuse de sucre de canne ou de glucose. La fermentation lac-

tique s'établit dans la masse et précède la formation de l'acide butyrique (Gélis et Pelouze).

Le liquide exprimé de la choucroute, et saturé par du carbonate de zinc, donne par l'évaporation du lactate de zinc qui cristallise facilement, et dont on peut ensuite retirer l'acide lactique (M. Liebig).

Le jus de betterave, conservé pendant quelques semaines au contact de l'air dans un lieu chaud, subit une altération pendant laquelle le sucre qu'il renferme se change en acide lactique, et sans doute en mannite, car cette dernière substance se forme quelquefois en proportion considérable.

L'eau sure des amidonniers, le levain, la jusée, la bière aigrie, le cidre qui a été conservé à l'air, les fermentations alcooliques dont la marche a été entravée, tous les liquides sucrés qu'on retire des végétaux et qu'on a exposés à l'air, contiennent de l'acide lactique. Les digestions difficiles en développent quelquefois de grandes quantités.

L'acide lactique traité par l'oxyde puce de plomb donne de l'acide carbonique et de l'aldéhyde, et dans certaines circonstances cet acide se dédouble par la chaleur en oxyde de carbone, aldéhyde et eau; ces réactions ont permis de produire l'acide lactique artificiellement. Dans ce but, on traite de l'aldéhydate d'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique en dissolution aqueuse par l'acide chlorhydrique. Il se forme du sel ammoniac et du chlorhydrate d'une base particulière, l'alanine. L'alanine, dissoute dans l'eau et traitée par le gaz nitreux, dégage de l'azote et donne de l'acide lactique qui reste en dissolution dans l'eau (M. Strecker).

La composition de l'acide lactique est remarquable; dans cet acide, comme dans la plupart des substances neutres non azotées, l'hydrogène et l'oxygène sont dans les proportions qui constituent l'eau.

L'acide lactique est liquide, incolore, inodore, incristallisable, d'une consistance sirupeuse. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est franchement acide et agréable; versé en petite quantité dans le lait, il en détermine, soit à chaud, soit à froid, la coagulation; aussi le lait caillé naturellement est-il toujours acide.

L'acide lactique dissout facilement le phosphate de chaux: on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre les calculs de la vessie.

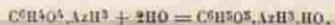
(\*) ACIDE LACTIQUE ANHYDRE. — LACTIDE, LACTONE.

L'acide lactique étendu d'eau se concentre par l'ébullition, mais une petite partie de cet acide distille en produisant des fumées blanches très-épaisses. Le liquide sirupeux qui provient de cette concentration est l'acide lactique monohydraté  $C^6H^8O^5,HO$ . Entre 130 et 150 degrés, il perd 1 équivalent d'eau et se change en acide lactique anhydre  $C^6H^6O^5$  (Pelouze). A une température plus élevée, vers 250 degrés, un nouvel équivalent d'eau se sépare encore, et l'on trouve dans le col de la cornue et dans les récipients un corps neutre, la lactide, qui a pour formule  $C^6H^6O^4$ . (J. Gay-Lussac et Pelouze). On purifie facilement cette substance en la comprimant dans du papier à filtre et la dissolvant dans l'alcool. Elle cristallise par le refroidissement en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

L'acide lactique anhydre et la lactide sont insolubles dans l'eau; mais, au contact de ce liquide, ils se changent peu à peu en acide lactique ordinaire. Cette transformation a lieu immédiatement sous l'influence des bases.

La lactide a offert le premier exemple d'une substance neutre se changeant, par une simple hydratation, en un acide énergétique.

La lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme une substance facilement cristallisable, qui se comporte avec les alcalis et les acides hydratés comme une véritable amide, et à laquelle on a donné le nom de lactamide (Pelouze). En absorbant 2 équivalents d'eau, la lactamide se change en lactate d'ammoniaque.



Lactamide.

Lactate d'ammoniaque.

Lactone. — La lactide n'est pas le seul produit de la décomposition de l'acide lactique par la chaleur; elle est accompagnée d'une substance liquide d'une odeur pénétrante, qui paraît être à l'acide lactique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique. Ce liquide, qui a été appelé lactone, a pour composition  $C^6H^8O^4$ .

(\*) LACTATES.

L'acide lactique forme, avec les bases, des sels neutres, des sels bibasiques et des bisels. Les lactates les mieux connus sont neutres et ont pour formule générale:  $C^6H^6O^5,MO$ .

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 equiv. d'oxyde de carbone.....	= $C^2O^2$ ;
1 equiv. d'acide oxalique dans les oxalates....	= $C^2O^3$ ;
2 equiv. 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  $C^2O^3, H$ .

En réagissant sur un oxyde métallique  $MO$ , cet acide produirait, comme les autres hydracides, de l'eau et un composé  $C^2O^3, M$ .

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

naisons de métaux avec un radical  $C^2O^3$ , 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  $C^2O^2$ , l'*oxalyte*. 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 carbonéux* ou *acide hypocarbonique*, 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 4 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-

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 equiv. d'oxyde de carbone.....	= $C^2O^2$ ;
1 equiv. d'acide oxalique dans les oxalates....	= $C^2O^3$ ;
2 equiv. 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  $C^2O^3, H$ .

En réagissant sur un oxyde métallique  $MO$ , cet acide produirait, comme les autres hydracides, de l'eau et un composé  $C^2O^3, M$ .

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

naisons de métaux avec un radical  $C^2O^3$ , 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  $C^2O^2$ , l'*oxalyte*. 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 carbonéux* ou *acide hypocarbonique*, 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 4 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-

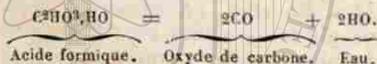
biné avec de l'eau dans l'acide ordinaire, se dédoublait, sous l'influence de la chaleur, en oxyde de carbone et en acide carbonique sans produire aucun autre corps, il se formerait nécessairement des volumes égaux de ces deux gaz ; car l'acide oxalique peut être représenté par des équivalents égaux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

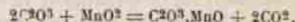
L'action des corps oxydants sur l'acide oxalique est facile à prévoir. En rapprochant, en effet, la composition de l'acide oxalique anhydre  $\text{C}^2\text{O}^3$  de celle de l'acide carbonique  $\text{C}^2\text{O}^2 = 2\text{CO}^2$ ,

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.

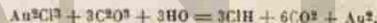
Le peroxyde de manganèse, les sesqui-oxydes de cobalt et de nickel, l'acide plombique, l'acide chromique, etc., décomposent aussi l'acide oxalique et le transforment en acide carbonique aux dépens d'une partie de leur oxygène.

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 miraux*.

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, étendus 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-

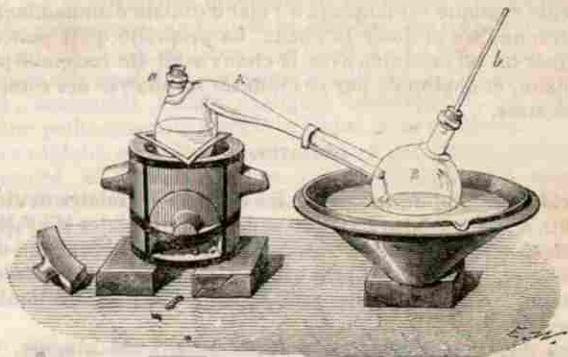


Fig. 154.

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.

100 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.

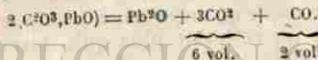
## OXALATES.

L'acide oxalique formé, 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 :



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-oxyle 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.  $C^2O^3AzH^2$ .

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 de l'oxamide  $C^2O^3AzH^2$  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

*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 :



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-oxyle 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.  $C^2O^3AzH^2$ .

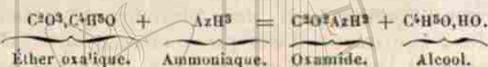
En soumettant à la distillation, dans une petite cornue de verre, l'oxalate neutre d'ammoniaque, ce sel devient opaque et laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque; les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux; 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 de l'oxamide  $C^2O^3AzH^2$  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

2 équivalents d'eau : on peut donc dire que, pour transformer l'oxalate d'ammoniaque en oxamide, il suffit de lui enlever 2 équivalents d'eau.

La distillation de l'oxalate d'ammoniaque ne donne que de très-petites quantités d'oxamide. On l'obtient plus pure et avec beaucoup plus de facilité par un procédé qui consiste à mêler l'éther oxalique avec un excès d'ammoniaque liquide. Au bout de quelques instants, on voit se déposer dans le mélange une quantité considérable d'une poudre blanche d'un aspect cristallin, qui est de l'oxamide. On la recueille sur un filtre où on la lave avec de l'eau distillée, puis on la dessèche à une douce chaleur (M. Liebig).

L'équation suivante rend compte de la formation de l'oxamide :



L'oxamide est blanche, sans saveur, inodore, sans action sur les papiers réactifs. Elle est volatile, mais, lorsqu'on la chauffe, elle éprouve une décomposition partielle. L'eau bouillante la dissout en petite quantité et abandonne en se refroidissant des flocons blancs. L'alcool ne la dissout pas sensiblement.

L'oxamide est surtout caractérisée par la propriété de s'unir aux éléments de l'eau et de se transformer ainsi en oxalate d'ammoniaque.

Cette transformation se fait directement avec l'eau seule, dans la marmite de Papin, à la température de 124 degrés (Henry et Plisson), ou directement sous l'influence des bases et des acides. Dans ce dernier cas, l'oxalate d'ammoniaque qui résulte de la transformation de l'oxamide se trouve décomposé.

Lorsqu'on met l'oxamide en contact, à froid, avec une dissolution de potasse, elle ne paraît pas s'altérer ; mais dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, et l'acide oxalique reste en combinaison avec l'alcali.

Les acides et l'acide oxalique lui-même déterminent également la transformation de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque en fixant 2 équivalents d'eau ; cependant l'acide azotique monohydraté n'attaque l'oxamide qu'avec difficulté. L'acide sulfurique concentré, que l'on fait chauffer avec de l'oxamide, produit du sulfate d'ammoniaque et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : ces deux corps proviennent évidemment de la décomposition de l'acide oxalique qui avait été régénéré.

Si l'on fait passer des vapeurs d'oxamide à travers un tube de

porcelaine chauffé au rouge, l'oxamide se décompose complètement en donnant naissance à du carbonate d'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, de l'oxyde de carbone et de l'urée (M. Liebig).

Le potassium chauffé avec l'oxamide la décompose avec une vive ignition, en produisant du carbonate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et du cyanure de potassium (Lœwig).

On a proposé de considérer l'oxamide comme une combinaison de 2 équivalents d'oxyde de carbone  $\text{C}^2\text{O}^2$  avec 1 équivalent du radical hypothétique  $\text{AzH}^2$ , qui s'unit au potassium et au sodium pour former des amidures. Ce radical  $\text{AzH}^2$ , qui a reçu le nom d'*amide* ou d'*amidogène*, s'unirait aux métaux à la manière du chlore, du brome, de l'iode, etc., pour former les amidures  $\text{KAzH}^2$  —  $\text{NaAzH}^2$  (Gay-Lussac et Thenard) ; il se combinerait avec l'oxyde de carbone pour constituer l'oxamide :  $\text{C}^2\text{O}^2\text{AzH}^2$ .

L'ammoniaque  $\text{AzH}^3$  deviendrait, dans cette hypothèse, un hydrure d'amide  $\text{H}, \text{AzH}^2$  ou une *hydrobase* qui, en présence des oxydes métalliques, formerait, à la manière des hydracides, de l'eau et des amidures métalliques.

Cette théorie est ingénieuse sans doute, mais elle présente l'inconvénient grave de faire admettre l'existence d'un radical  $\text{AzH}^2$  qui n'a pas été isolé.

#### ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BI-OXALATE D'AMMONIAQUE.

ACIDE OXAMIQUE.  $\text{C}^2\text{O}^2\text{AzH}^2, \text{HO}$ .

La découverte de l'acide oxamique est due à M. Balard.

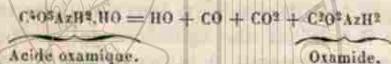
Lorsqu'on distille dans un bain d'huile, à une température de 230 degrés environ, du bi-oxalate d'ammoniaque, ce sel perd d'abord son eau de cristallisation, dégage ensuite de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, puis du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Si la distillation n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu presque uniquement composé d'oxamide et d'un acide soluble dans l'eau, qui est précisément l'acide oxamique. En traitant cette liqueur acide par des dissolutions concentrées de sels de baryte ou de chaux, il se fait des précipités cristallins d'oxamates de baryte ou de chaux dont on retire ensuite facilement l'acide oxamique au moyen de l'acide sulfurique.

En évaporant avec précaution la dissolution d'acide oxamique, on obtient cet acide sous la forme d'une poudre légèrement jaunâtre.

L'acide oxamique hydraté a pour formule  $C^3O^3AzH^2,HO$ . En rapprochant cette formule de celle qui représente le bi-oxalate d'ammoniaque  $2C^2O^3,AzH^2,HO$ , et en négligeant les produits secondaires, on voit que, sous l'influence de la chaleur, le bi-oxalate d'ammoniaque a perdu simplement 2 équivalents d'eau en se changeant en acide oxamique.

L'acide oxamique doit être considéré comme une amide acide, car il se transforme facilement par l'action de l'eau bouillante en bi-oxalate d'ammoniaque ; il reprend ainsi les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre.

Lorsqu'on soumet l'acide oxamique à l'action de la chaleur, cet acide se décompose en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et se transforme en oxamide, comme l'exprime l'équation suivante :



Cette réaction permet de supposer que, dans la distillation de l'oxalate d'ammoniaque neutre, il se produit d'abord du bi-oxalate qui se change en acide oxamique, et que l'oxamide qui se forme ensuite provient de la décomposition de l'acide oxamique qui avait pris naissance en premier lieu.

On a obtenu un certain nombre d'oxamates cristallisés qui sont représentés par la formule générale  $C^3O^3AzH^2,MO$  (M. Balard).

(\*) ACIDE MALIQUE.  $C^3H^4O^3,3HO$ .

Cet acide a été découvert par Scheele en même temps que l'acide citrique.

L'acide malique se rencontre en abondance dans l'organisation végétale, soit seul, soit combiné avec les bases. Il existe dans presque tous les fruits rouges, dans les pommes, les prunelles, les prunes et les groseilles vertes, les poires, les baies de sureau, dans le sorbier, la pulpe de tamarin, l'épine-vinette, les feuilles de joubarbe, l'ananas, le tabac, l'épinard, la gaude, l'absinthe, etc.

L'acide malique à l'état libre retient 2 équivalents d'eau qui peuvent être remplacés par 2 équivalents de base ; on le considère donc comme un acide bibasique.

On prépare l'acide malique en précipitant les sucs végétaux qui le contiennent, et surtout le suc du sorbier, par l'acétate de plomb. Le malate de plomb est peu soluble dans l'eau froide ; on peut le laver à grande eau et le décomposer ensuite par l'hy-

drogène sulfuré. Pour obtenir de l'acide malique pur, on doit purifier préalablement le malate de plomb en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante.

On retire facilement l'acide malique du tabac ; 1 kilogramme de tabac desséché donne 35 à 40 grammes de bimalate d'ammoniaque (M. Goupil). On peut aussi obtenir de l'acide malique en décomposant par l'acide hypo-azotique une substance azotée, l'asparagine, qui existe dans plusieurs végétaux et principalement dans l'asperge et dans les vesces. L'asparagine doit être considérée comme l'amide de l'acide malique (M. Piria).

L'acide malique est soluble dans l'eau ; il se dépose d'une dissolution sirupeuse, et donne des cristaux confus et déliquescents. Sa saveur est acide et agréable ; l'acide azotique le transforme en acide oxalique. L'acide malique, chauffé entre 175 et 200°, perd de l'eau et se transforme en acides *maléique* et *paramaléique*. Ces deux acides sont isomériques et ont pour formule  $C^4H^2O^4,2HO$  (Pelouze). L'acide maléique a été trouvé dans plusieurs végétaux et principalement dans l'*quisetum fluviatile* ; aussi lui donne-t-on quelquefois le nom d'*acide quisetique*. L'acide maléique se change en acide paramaléique lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à 150 degrés.

L'acide paramaléique est très-peu soluble dans l'eau, tandis que l'acide maléique est très-soluble. Il forme avec l'oxyde d'argent un sel qui est remarquable par son insolubilité ; il a été trouvé dans les végétaux, principalement dans la fumeterre ; aussi lui a-t-on donné le nom d'*acide fumarique*.

M. Pasteur a étendu à l'acide malique les belles observations qu'il a faites sur l'acide racémique ; il a prouvé qu'il existe deux modifications isomériques de l'acide malique : celui qu'on trouve dans les fruits dévie à gauche le plan de polarisation ; c'est l'*acide malique actif*. Celui qui provient de la décomposition spontanée de l'éther azoteux, n'agit pas sur le plan de polarisation ; c'est l'*acide malique inactif*.

*Malates*. — Les malates de potasse et de soude cristallisent difficilement.

L'acide malique forme avec l'ammoniaque un sel acide qui cristallise avec une grande facilité et peut servir à la purification de l'acide malique. Pour y parvenir, on peut décomposer le malate de plomb brut par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de plomb que l'on sépare par la filtration ; l'acide malique reste dans la liqueur. On partage cette dissolution en deux parties égales : l'une est saturée complètement par du carbonate d'ammoniaque ; puis on ajoute dans la liqueur l'autre partie qui avait été mise en réserve ; on évapore jusqu'à cristallisa-

tion : il se forme des cristaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par cristallisation. Le sel d'ammoniaque est ensuite décomposé par l'acétate de plomb ; il se précipite du malate de plomb qu'on lave à l'eau froide et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique ; on obtient ainsi de l'acide malique très-pur (M. Liebig).

Le bimalate d'ammoniaque cristallise en prismes rhomboïdaux ; l'angle du biseau est de  $120^{\circ},30$ , et les angles des faces sont de  $137^{\circ}$  et de  $159^{\circ},25$  (M. Goupil).

Le malate acide de chaux existe dans les végétaux ; on l'extrait surtout du suc des baies de sorbier. On recueille dans ce but le fruit au mois d'août lorsqu'il n'est pas encore mûr ; on l'écrase et l'on en exprime le jus. La liqueur, saturée par la chaux, est portée à l'ébullition ; elle laisse bientôt déposer du malate neutre de chaux. On lave ce sel à l'eau froide et on l'introduit dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide azotique et de 10 parties d'eau ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores de malate acide de chaux. Ce sel, traité par l'acétate de plomb, donne le malate de plomb qui sert à la préparation de l'acide malique.

Une infusion de sumac, abandonnée à elle-même pendant quelques semaines, laisse déposer une abondante cristallisation de bimalate de chaux (M. Kœchlin). M. Dessaignes a fait sur le malate de chaux une observation des plus curieuses, qui a été confirmée depuis par M. Liebig. Ce chimiste a reconnu que le malate de chaux se dédouble sous l'influence des ferments en succinate et en carbonate de chaux. 1500 grammes de malate de chaux peuvent donner jusqu'à 500 grammes d'acide succinique pur.

Le malate de plomb présente la propriété curieuse de passer, du jour au lendemain, avec ou sans le contact de l'eau, de l'état amorphe à l'état cristallin. Ce caractère distingue l'acide malique des autres acides organiques.

ACIDE TARTRIQUE.  $C^8H^6O^{10}, 2HO$ .

On a pendant longtemps représenté l'acide tartrique par la formule  $C^8H^6O^8, HO$  ; mais la facilité avec laquelle il forme des sels doubles et des sels acides l'a fait considérer plus tard comme un acide bibasique. Sa formule a été doublée et est devenue :

$C^8H^6O^{10}, 2HO$ .

Les observations suivantes démontrent, en effet, que l'acide tartrique est véritablement bibasique.

Lorsqu'une base réagit sur cet acide, elle déplace d'abord 1 équivalent d'eau, et forme un sel que l'on peut considérer comme un sel acide, dans lequel l'acide tartrique est saturé à la fois par 1 équivalent d'eau et par 1 équivalent de base. Ce sel a pour formule :  $C^8H^6O^{10}, MO, HO$ . Si la base qui réagit sur l'acide tartrique est en excès, elle chasse les 2 équivalents d'eau et forme un sel neutre qui est représenté par  $C^8H^6O^{10}, MO$ . L'acide tartrique peut aussi être saturé par deux bases différentes et former alors des sels doubles qui ont pour formule :  $C^8H^6O^{10}, MO, NO$ .

L'acide tartrique se rencontre en abondance dans un grand nombre de fruits, de feuilles ou de racines ; il a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Scheele, en 1770.

On le prépare en décomposant, par le carbonate de chaux, le bitartrate de potasse (crème de tartre) qui a pour formule :  $C^8H^6O^8, KO, HO$ .

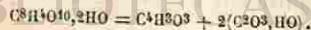
La craie ne précipite à l'état de tartrate de chaux que la moitié de l'acide tartrique contenu dans la crème de tartre, l'autre moitié reste dans la liqueur à l'état de tartrate neutre de potasse qu'on précipite ensuite par du chlorure de calcium. Le tartrate de chaux, ainsi obtenu, est lavé et décomposé par de l'acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau. On fait bouillir pendant quelques minutes l'acide avec le sel de chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux qui s'est précipité ; la liqueur, amenée à consistance sirupeuse, abandonne bientôt des cristaux d'acide tartrique.

L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, terminés par des sommets dièdres ; ces cristaux sont inaltérables à l'air.

L'acide tartrique possède une saveur acide et agréable ; il se dissout dans 1 partie et demie d'eau froide, et dans une proportion beaucoup moindre d'eau bouillante.

L'acide tartrique est soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois ; l'action de ces deux liquides sur l'acide tartrique présente quelques phénomènes dignes d'intérêt.

L'acide tartrique se décompose vers  $150^{\circ}$ , sous l'influence d'un excès de potasse caustique, en acétate et en oxalate de potasse. Cet acide peut être représenté, du reste, par 1 équivalent d'acide acétique et 2 équivalents d'acide oxalique :



Les corps oxydants décomposent facilement l'acide tartrique, et le transforment en acide carbonique et en acide formique ; c'est ainsi que le peroxyde de plomb (acide plombique) réagit

III.

même à froid sur une dissolution concentrée d'acide tartrique et la décompose.

L'acide tartrique est employé dans l'analyse chimique pour reconnaître les sels de potasse. Il forme des précipités dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane; mais il ne précipite pas les chlorures de ces bases.

L'acide tartrique est décomposé sous l'influence de la chaleur et donne naissance à des corps pyrogénés que nous décrirons plus loin.

L'acide tartrique se présente sous deux modifications qui sont également dissymétriques, et ont sur la lumière polarisée des actions égales et inverses. L'une de ces modifications est hémidriqué à droite, et dévie vers la droite la lumière polarisée; l'autre est hémidriqué à gauche, et dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

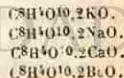
On a désigné la première de ces modifications par le nom d'*acide tartrique droit*; l'autre par le nom d'*acide tartrique gauche*.

L'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche sont identiques sous le rapport de la composition et des propriétés chimiques. Toutefois cette identité cesse complètement lorsque ces acides sont unis à des corps qui exercent une action sur la lumière polarisée.

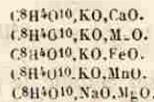
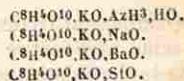
Ainsi l'acide tartrique droit forme avec l'asparagine un composé cristallisé; l'acide tartrique gauche ne donne, avec ce corps, qu'un composé incristallisable.

**Composition générale des tartrates.** — Avant de commencer l'étude des tartrates, il est indispensable de présenter quelques généralités sur leur constitution.

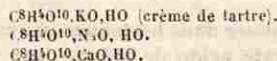
On connaît des tartrates neutres dans lesquels l'équivalent de l'acide tartrique est saturé par 2 équivalents d'une même base. Nous citerons ici les sels suivants :



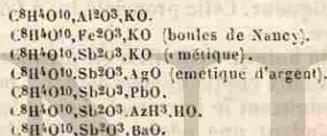
L'acide tartrique peut former une autre série de sels neutres, dans lesquels l'équivalent d'acide est saturé par 2 équivalents de bases différentes :



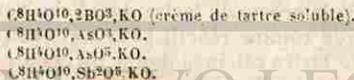
L'acide tartrique peut être saturé par une seule base et par 1 équivalent d'eau qui remplace 1 équivalent de base. On donne à ces sels le nom de *tartrates acides*.



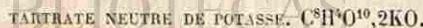
On donne enfin le nom d'*émétiques* à des sels dans lesquels l'acide tartrique est saturé par une base à 1 équivalent d'oxygène, et une autre base à 3 équivalents d'oxygène.



On a même donné récemment le nom d'*émétiques* à des composés particuliers dans lesquels le second équivalent de base des tartrates neutres est remplacé par 1 équivalent d'un acide faible. Ces composés ont pour formules :



Parmi les nombreuses espèces de tartrates doubles, nous parlerons de ceux qui présentent le plus d'intérêt.



On prépare facilement le tartrate neutre de potasse en traitant la crème de tartre par le carbonate de potasse. Ce sel est sans usage.

TARTRATE ACIDE DE POTASSE.  $C^4H^4O^6, KO, HO.$ 

On peut considérer ce sel comme le plus intéressant de tous les tartrates ; il sert à préparer un grand nombre de tartrates doubles. Il existe dans le suc de certains végétaux, mais surtout dans le jus de raisin et dans le tamarin. Les raisins verts en contiennent une plus grande quantité que les raisins mûrs. Ce sel est moins abondant dans les bons que dans les mauvais vins. Il y est toujours accompagné d'une certaine quantité de tartrate de chaux.

Les vins laissent déposer dans les tonneaux une couche épaisse et cristalline de tartrate acide de potasse, qui porte le nom de *tartre cru*. Ce sel, qui est impur et coloré en rouge, doit être purifié par des cristallisations ou à l'aide d'une certaine quantité d'argile ou de charbon animal, qui s'emparent des matières colorantes.

Lorsque le tartre se sépare d'une dissolution bouillante, il surnage souvent la liqueur. Cette propriété lui a fait donner le nom de *crème de tartre*.

Le bitartrate de potasse cristallise en prismes obliques à base rhombe ; ses cristaux craquent sous la dent, possèdent une saveur acide et rougissent le tournesol. Lorsqu'on les expose à la chaleur, ils répandent une odeur agréable de caramel. Cette odeur, que répand également l'acide tartrique en brûlant, est caractéristique.

Le bitartrate de potasse est peu soluble dans l'eau : 184 parties d'eau froide ne dissolvent que 1 partie de ce sel ; il est insoluble dans l'alcool ; il se dépose en cristaux grenus, lorsqu'on traite un sel de potasse par un excès d'acide tartrique. Le peu de solubilité de la crème de tartre dans l'eau permet d'employer l'acide tartrique comme réactif pour reconnaître la potasse.

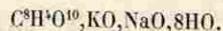
La crème de tartre calcinée donne un résidu noir qui porte le nom de *flux noir*. Le flux noir est un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse ; il est employé comme fondant et comme réductif. Le flux noir traité par l'eau donne du carbonate de potasse pur, que l'on nomme *potasse du tartre*. Lorsqu'on calcine la crème de tartre avec 2 parties de nitre, le charbon de la matière organique est entièrement brûlé, et le résidu de la combustion est appelé *flux blanc* : on l'emploie comme fondant.

Le tartrate acide de potasse sert de mordant en teinture.

Le tartre brut peut se décomposer spontanément et produire un acide qui a été nommé *acide butyracétique*. Cet acide a pour

formule  $C^2H^2O^3, HO$  (M. Nicklès). MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ont constaté sa parfaite identité avec l'acide métacétonique.

## TARTRATE DE POTASSE ET DE SOUDE (SEL DE SEIGNETTE).

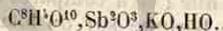


On connaît depuis longtemps en médecine, sous le nom de *sel de Seignette*, un tartrate double de potasse et de soude.

On obtient ce sel en saturant la crème de tartre par du carbonate de soude ; il est surtout remarquable par sa belle forme cristalline ; il se dépose en cristaux volumineux qui sont des prismes rectangulaires à base rhombe. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et fondent dans leur eau de cristallisation avant de se décomposer.

Le sel de Seignette est employé en médecine comme purgatif.

## TARTRATE D'ANTIMOINE ET DE POTASSE (ÉMÉTIQUE).



On a fait connaître un grand nombre de procédés de préparation de l'émétique, qui consistent tous à chauffer de la crème de tartre avec de l'oxyde d'antimoine, ou bien avec un composé qui puisse en produire. C'est ainsi que l'on obtient l'émétique en faisant bouillir de la crème de tartre avec du sulfure, du sous-sulfate, de l'oxychlorure ou du verre d'antimoine. La liqueur filtrée abandonne, par le refroidissement ou par l'évaporation, de beaux cristaux dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhombe. Ces cristaux, qui sont transparents au moment de leur formation, deviennent assez rapidement opaques.

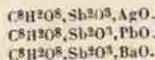
L'émétique a une saveur métallique et désagréable ; il est vomitif et vénéneux.

La dissolution d'émétique présente une réaction acide ; elle est précipitée immédiatement par le tannin : les alcalis et les carbonates alcalins la troublent lorsqu'elle est concentrée ; l'hydrogène sulfuré la précipite en rouge brun et régénère la crème de tartre.

Lorsque l'émétique est desséché à 100 degrés, il perd son eau de cristallisation et devient anhydre.

L'émétique, chauffé pendant longtemps à 220 degrés, perd 2 équivalents d'eau, et devient  $C^2H^2O^3, KO, Sb^2O^3, HO$  (MM. Dumas et Liebig).

Les autres émétiques éprouvent une pareille déshydratation et deviennent :



Les émétiques ainsi déshydratés ne contiennent donc plus les éléments de l'acide tartrique anhydre.

Lorsque l'émétique est chauffé au rouge, il se décompose complètement, et laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine mêlé à du charbon. Cet alliage est avide d'oxygène et peut souvent s'enflammer immédiatement lorsqu'on le met dans l'eau : il se forme alors de la potasse, et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'émétique, avant la calcination, a été préalablement mélangé avec du noir de fumée, l'alliage, qui se trouve alors divisé par le charbon, peut devenir pyrophorique et s'enflammer avec détonation, quand on le met en contact avec l'air humide (voir *Antimoine*).

La crème de tartre se combine avec quelques acides faibles et produit des composés que l'on a comparés à l'émétique. En faisant réagir de l'acide borique sur du bitartrate de potasse, on obtient en dissolution un corps qui porte le nom de *crème de tartre soluble*. Ce sel, chauffé à une température de 250 degrés, perd 2 équivalents d'eau comme les émétiques (MM. Soubeiran et Capitaine).

L'acide arsénieux peut, comme l'acide borique, se combiner avec la crème de tartre. On a obtenu une combinaison du tartrate acide de potasse avec l'acide arsénique (Pelouze). L'acide antimonique se combine également avec le bitartrate de potasse (Fremy).

(\*) **Action de la chaleur sur l'acide tartrique.** — L'action de la chaleur sur l'acide tartrique constitue un des points les plus intéressants de l'histoire des corps pyrogénés. La découverte de l'acide tartrique anhydre et d'une série d'hydrates qui forment autant d'acides distincts, vient établir une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique et celles que nous avons examinées en détail en traitant des hydrates de l'acide phosphorique. On a reconnu, en effet, que l'acide tartrique anhydre peut, comme l'acide phosphorique, former des hydrates qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, et qui, pour produire des sels neutres, prennent une proportion de base qui correspond exactement à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés (Fremy).

Les corps précédents constituent la première phase de décomposition de l'acide tartrique. Les acides qu'elle comprend ne diffèrent, comme on le voit, de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ; ils sont de plus caractérisés par la propriété de pouvoir régénérer l'acide tartrique par l'action de l'eau, tandis que les acides qui se produisent ensuite, dans la seconde période de décomposition, diffèrent de l'acide tartrique par de l'acide carbonique, et ne peuvent, dans aucun cas, reproduire l'acide tartrique.

En outre, l'acide tartrique, soumis à l'action d'une température de 170°, entre en fusion et se transforme, sans rien perdre de son poids, en deux nouveaux acides isomériques qui ont été nommés : *acide métatartrique* et *acide isotartrique* (Laurent et Gerhardt).

En chauffant l'acide tartrique avec précaution, on obtient les corps suivants :

1° L'acide tartralique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, 1\frac{1}{2}\text{HO}$ , qui est déliquescent et qui forme avec la chaux un sel soluble ;

2° L'acide tartrélique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, \text{HO}$ , qui est déliquescent comme le précédent, mais qui produit avec la chaux un sel visqueux et insoluble ;

3° L'acide tartrique anhydre  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^9$ , qui est insoluble dans l'eau ;

4° L'acide pyruvique  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^{10}, 2\text{HO}$ .

5° L'acide pyrotartrique  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^8, 2\text{HO}$ .

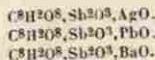
Ces deux derniers acides sont pyrogénés et ne reproduisent dans aucune circonstance l'acide tartrique.

(\*) ACIDE PARATARTRIQUE OU RACÉMIQUE.  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, 2\text{HO}, \text{HO}$ .

Un travail important de M. Pasteur a donné à l'acide paratartrique une grande importance théorique. Ce chimiste a démontré que l'acide paratartrique n'exerce aucune action rotatoire sur le plan de polarisation, parce qu'il est formé par la réunion, en poids égaux, de deux acides, dont l'un est l'acide tartrique lui-même, et l'autre un acide qui n'en diffère que par une opposition d'hémédrie dans les formes cristallines, et par un pouvoir rotatoire identiquement égal, mais de sens opposé.

L'acide tartrique ordinaire retiré de l'acide paratartrique par M. Pasteur a été nommé *acide dextro-racémique* pour rappeler son origine ; le second acide a reçu le nom d'*acide lévo-racémique* : il cristallise sous la même forme que l'acide tartrique ; seulement ses cristaux portent des facettes hémédriques de sens

Les autres émétiques éprouvent une pareille déshydratation et deviennent :



Les émétiques ainsi déshydratés ne contiennent donc plus les éléments de l'acide tartrique anhydre.

Lorsque l'émétique est chauffé au rouge, il se décompose complètement, et laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine mêlé à du charbon. Cet alliage est avide d'oxygène et peut souvent s'enflammer immédiatement lorsqu'on le met dans l'eau : il se forme alors de la potasse, et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'émétique, avant la calcination, a été préalablement mélangé avec du noir de fumée, l'alliage, qui se trouve alors divisé par le charbon, peut devenir pyrophorique et s'enflammer avec détonation, quand on le met en contact avec l'air humide (voir *Antimoine*).

La crème de tartre se combine avec quelques acides faibles et produit des composés que l'on a comparés à l'émétique. En faisant réagir de l'acide borique sur du bitartrate de potasse, on obtient en dissolution un corps qui porte le nom de *crème de tartre soluble*. Ce sel, chauffé à une température de 250 degrés, perd 2 équivalents d'eau comme les émétiques (MM. Soubeiran et Capitaine).

L'acide arsénieux peut, comme l'acide borique, se combiner avec la crème de tartre. On a obtenu une combinaison du tartrate acide de potasse avec l'acide arsénique (Pelouze). L'acide antimonique se combine également avec le bitartrate de potasse (Fremy).

(\*) **Action de la chaleur sur l'acide tartrique.** — L'action de la chaleur sur l'acide tartrique constitue un des points les plus intéressants de l'histoire des corps pyrogénés. La découverte de l'acide tartrique anhydre et d'une série d'hydrates qui forment autant d'acides distincts, vient établir une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique et celles que nous avons examinées en détail en traitant des hydrates de l'acide phosphorique. On a reconnu, en effet, que l'acide tartrique anhydre peut, comme l'acide phosphorique, former des hydrates qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, et qui, pour produire des sels neutres, prennent une proportion de base qui correspond exactement à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés (Fremy).

Les corps précédents constituent la première phase de décomposition de l'acide tartrique. Les acides qu'elle comprend ne diffèrent, comme on le voit, de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ; ils sont de plus caractérisés par la propriété de pouvoir régénérer l'acide tartrique par l'action de l'eau, tandis que les acides qui se produisent ensuite, dans la seconde période de décomposition, diffèrent de l'acide tartrique par de l'acide carbonique, et ne peuvent, dans aucun cas, reproduire l'acide tartrique.

En outre, l'acide tartrique, soumis à l'action d'une température de 170°, entre en fusion et se transforme, sans rien perdre de son poids, en deux nouveaux acides isomériques qui ont été nommés : *acide métatartrique* et *acide isotartrique* (Laurent et Gerhardt).

En chauffant l'acide tartrique avec précaution, on obtient les corps suivants :

1° L'acide tartralique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, 1\frac{1}{2}\text{HO}$ , qui est déliquescent et qui forme avec la chaux un sel soluble ;

2° L'acide tartrélique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, \text{HO}$ , qui est déliquescent comme le précédent, mais qui produit avec la chaux un sel visqueux et insoluble ;

3° L'acide tartrique anhydre  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^9$ , qui est insoluble dans l'eau ;

4° L'acide pyruvique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, 2\text{HO}$ .

5° L'acide pyrotartrique  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^8, 2\text{HO}$ .

Ces deux derniers acides sont pyrogénés et ne reproduisent dans aucune circonstance l'acide tartrique.

(\*) ACIDE PARATARTRIQUE OU RACÉMIQUE.  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^{10}, 2\text{HO}, \text{HO}$ .

Un travail important de M. Pasteur a donné à l'acide paratartrique une grande importance théorique. Ce chimiste a démontré que l'acide paratartrique n'exerce aucune action rotatoire sur le plan de polarisation, parce qu'il est formé par la réunion, en poids égaux, de deux acides, dont l'un est l'acide tartrique lui-même, et l'autre un acide qui n'en diffère que par une opposition d'hémédrie dans les formes cristallines, et par un pouvoir rotatoire identiquement égal, mais de sens opposé.

L'acide tartrique ordinaire retiré de l'acide paratartrique par M. Pasteur a été nommé *acide dextro-racémique* pour rappeler son origine ; le second acide a reçu le nom d'*acide lévo-racémique* : il cristallise sous la même forme que l'acide tartrique ; seulement ses cristaux portent des facettes hémédriques de sens

opposé. Cet acide est exactement l'inverse de l'acide tartrique, quant à ses propriétés rotatoires qui s'exercent à gauche. Les acides lévo-racémique et dextro-racémique, étant dissous ensemble et à poids égaux, se combinent, et reproduisent ainsi de l'acide paratartrique qui devient neutre à la lumière polarisée.

Cet acide, comparé à l'acide tartrique, présente un des exemples les plus remarquables d'isomérisie que l'on puisse citer en chimie. L'acide paratartrique et les paratartrates sont, en effet, isomériques avec l'acide tartrique et les tartrates, et ils ont le même équivalent; cette isomérisie se retrouve encore dans quelques dérivés de ces deux acides.

L'acide paratartrique a été découvert par M. Kestner, de Thann, qui lui avait donné le nom d'acide *thannique*. Ce nom fut remplacé par celui d'acide *paratartrique* lorsque Gay-Lussac et Berzelius eurent prouvé que l'acide thannique était isomérique avec l'acide tartrique.

Cet acide est solide; il cristallise avec plus de facilité que l'acide tartrique. Ses cristaux sont des prismes obliques à base rhombe. Ils contiennent 3 équivalents d'eau: un de ces équivalents se dégage à 100 degrés. Les cristaux d'acide paratartrique s'effleurissent à l'air. La dissolution de cet acide précipite l'azotate de chaux et le chlorure de calcium. Cette propriété, qui indique une grande insolubilité du paratartrate de chaux, permet de distinguer l'acide paratartrique de l'acide tartrique; ce dernier acide, en effet, ne précipite pas les sels de chaux précédents.

L'acide paratartrique, soumis à l'action de la chaleur, perd successivement plusieurs équivalents d'eau, et produit une série de nouveaux acides qui, mis en présence de l'eau, régénèrent l'acide paratartrique cristallisé (Fremy).

M. Pasteur a pu transformer l'acide tartrique en acide racémique en chauffant certaines combinaisons d'acide tartrique avec des bases organiques.

(\*) ACIDE CITRIQUE,  $C^6H^8O^7$ , 3HO.

Cet acide a été découvert par Scheele, en 1784. Il existe dans un grand nombre de fruits acides, tels que les citrons, les oranges, les tamarins, les baies vertes des groseilles à maquereau, les baies rouges des groseilles communes, les fraises, etc. Il se trouve dans ces fruits tantôt à l'état de liberté, tantôt à l'état de citrate acide. On le retire ordinairement du suc de citron.

On commence par clarifier ce suc en le faisant bouillir avec

du blanc d'œuf, puis on le traite par de la craie jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On emploie ordinairement 1 partie de craie pour saturer 46 parties de jus de citron: une partie du citrate de chaux se précipite pendant cette saturation, mais une autre partie reste en dissolution à l'état de sel acide. On ajoute alors dans la liqueur une certaine quantité d'eau de chaux, jusqu'à ce qu'elle soit neutre au tournesol. Tout le citrate devient insoluble et se dépose; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée.

On décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique en léger excès, qui forme du sulfate de chaux peu soluble et de l'acide citrique qui reste dans la liqueur; on filtre de nouveau la dissolution, on la concentre dans une chaudière de plomb, et on l'abandonne au refroidissement lorsque sa surface commence à se recouvrir d'une pellicule; il se dépose alors de beaux cristaux d'acide citrique.

En Angleterre, où la fabrication de l'acide citrique se fait en grand, on opère en général avec les proportions suivantes: 10 parties de jus de citron neutralisé par la craie sont traitées par 9 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,845, étendu de 50 parties d'eau.

2 litres de jus de citron de bonne qualité donnent environ 250 à 260 grammes d'acide citrique cristallisé.

M. Tilloy, de Dijon, a proposé de retirer l'acide citrique du suc de groseilles à maquereau mûres. Il soumet d'abord le suc à la fermentation, le distille pour en retirer l'alcool, puis sature la liqueur par la craie, et décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique.

100 parties de groseilles donnent ainsi 10 parties d'alcool de 0,928 de densité et 1 partie d'acide citrique cristallisé.

L'acide citrique est considéré comme un acide tribasique; il a pour formule  $C^6H^8O^7, 3HO$ . Ces 3 équivalents d'eau peuvent être remplacés par 3 équivalents de base; les citrates sont représentés par  $C^6H^8O^7, 3MO$ . On sait qu'un oxyde métallique peut être remplacé quelquefois par de l'eau qui joue le rôle de base; certains citrates ont pour formule  $C^6H^8O^7, 2MO, HO$  —  $C^6H^8O^7, MO, 2HO$ .

On a représenté longtemps l'acide citrique par la formule  $C^6H^8O^7, HO$ . On admettait alors que cet acide était monobasique, et que les citrates neutres avaient pour composition  $C^6H^8O^7, MO$ . Mais en étudiant avec soin l'action de la chaleur sur les citrates, on vit que ces sels perdaient  $\frac{1}{3}$  d'équivalent d'eau. Afin de ne pas introduire de fractions d'équivalents dans la constitution de

ces sels, on a multiplié la formule de l'acide citrique par 3. L'acide citrique est devenu alors  $C^3H^3O^{11}, 3HO$ , et les citrates ont été représentés par la formule générale  $C^3H^3O^{11}, 3MO$ .

L'acide citrique est soluble dans l'eau et cristallise en prismes rhomboïdaux; sa saveur est acide et agréable. On peut le distinguer de l'acide tartrique, en ce qu'il ne précipite pas la potasse et qu'il ne forme un précipité avec l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. L'acide citrique est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther.

Une dissolution d'acide citrique abandonnée pendant un certain temps à l'air se couvre bientôt de moisissures; la dissolution d'acide tartrique s'altère aussi dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on fait cristalliser à 100 degrés une dissolution bouillante d'acide citrique, les cristaux qui se forment ont pour formule  $C^3H^3O^{11}, 4HO$ . Cet hydrate résiste à la température de 100 degrés. Si la dissolution d'acide citrique a été faite à froid et qu'on la laisse évaporer lentement, on obtient un hydrate qui a pour composition  $C^3H^3O^{11}, 5HO$ ; et qui, par une dessiccation à 100 degrés, devient  $C^3H^3O^{11}, 3HO$ .

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'acide citrique et en dégage de l'oxyde de carbone. Il se forme, en outre, dans cette réaction, un corps résineux soluble dans l'alcool, de l'acétone et un acide double provenant de la combinaison de l'acide citrique avec l'acide sulfurique (Robiquet).

L'acide citrique est décomposé, sous l'influence d'un excès de potasse, en acides acétique et oxalique (Gay-Lussac).

L'acide azotique, chauffé avec de l'acide citrique, le transforme en acide oxalique.

L'acide citrique est employé dans la préparation des limonades. Il peut servir, comme l'acide oxalique, à enlever les taches de rouille. On l'emploie ordinairement pour précipiter la couleur du carthame; les teinturiers s'en servent avec avantage pour certaines opérations de teinture délicates.

Lorsqu'on soumet l'acide citrique à l'action de la chaleur et qu'on arrête l'opération au moment où les corps huileux apparaissent, on obtient un résidu déliquescant, qui a été nommé *acide aconitique* parce qu'on l'a trouvé d'abord dans un végétal, *l'aconitum napellus*. Cet acide a pour formule  $C^3H^3O^9, 3HO$ . Il est isomérique avec l'acide maléique. L'acide aconitique forme avec la chaux un sel qui est moins soluble à 100 degrés qu'à la température ordinaire, dont la dissolution se trouble par l'ébullition et s'éclaircit par le refroidissement.

L'acide aconitique, chauffé à 200 degrés, dégage de l'acide

carbonique et produit deux nouveaux acides pyrogénés, bibasiques et isomériques entre eux, l'acide *itaconique* et l'acide *citraconique*  $C^6H^6O^8, 2HO$ .

(\*) ACIDE MÉCONIQUE.  $C^6H^6O^{11}, 3HO$ .

L'acide méconique est tribasique, c'est-à-dire qu'il prend 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

Séguin avait remarqué que les dissolutions d'opium rougissent en présence des sels de fer au maximum. Sertuerner obtint l'acide méconique en décomposant le méconate de baryte par l'acide sulfurique, et admit que l'acide sublimé était de l'acide méconique pur. Robiquet reprit les expériences de Sertuerner, et reconnut que l'acide méconique se décompose par la distillation.

On prépare l'acide méconique en décomposant par un acide énergique les méconates cristallisés.

On le retire ordinairement d'une solution alcoolique d'opium en employant le chlorure de calcium, qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux. On purifie le méconate, et l'on extrait ensuite l'acide méconique au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide méconique cristallise en paillettes blanches, douces au toucher; sa saveur est acide et astringente; il cristallise avec 9 équivalents d'eau, et il en perd 6 avec facilité. Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante; l'alcool le dissout; il est fortement coloré en rouge par les sels de fer au maximum.

L'acide méconique hydraté, soumis à la distillation, perd 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'acide carbonique, et forme un nouvel acide, l'acide *coménique*  $C^6H^6O^8, 2HO$ . Chauffé à 266 degrés, l'acide coménique se transforme en partie en un acide isomérique, l'acide *para-coménique*. L'autre portion d'acide se décompose, perd 1 équivalent d'eau et 2 d'acide carbonique, et donne de l'acide *pyroméconique*  $C^6H^6O^5, HO$  qui est monobasique et isomérique avec l'acide pyrommique.

(\*) ACIDE QUINIQUE.  $C^{20}H^{20}O^9, 3HO$ .

Cet acide bibasique, que l'on trouve dans les différentes espèces de quinquinas, paraît y être combiné avec la quinine et la cinchonine.

Pour préparer l'acide quinique, on traite la décoction de

quinquina par la chaux, qui précipite la quinine et la cinchonine. L'acide quinique reste dans la liqueur à l'état de quinate de chaux, que l'on peut faire cristalliser en concentrant les eaux-mères provenant de la préparation de la quinine et les abandonnant à elles-mêmes à une basse température.

Le quinate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide quinique se trouve ainsi éliminé; il cristallise, par l'évaporation de la liqueur, en prismes à base rhomboïdale.

En distillant 4 parties d'acide quinique avec 4 parties de peroxyde de manganèse et 1 partie d'acide sulfurique, on obtient une matière cristalline qui a reçu le nom de *quinone*  $C^{12}H^{10}O^2$  et qui diffère de l'acide quinique par de l'eau et de l'acide carbonique.

PRINCIPES ASTRINGENTS DES VÉGÉTAUX. — TANNINS.

Plusieurs substances végétales, et principalement la noix de galle, l'écorce de chêne, de marronnier d'Inde, d'orme, de saule, les feuilles des arbres, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, les pepins de raisin, le sumac, le cachou, certaines sèves, etc., contiennent des matières astringentes particulières qui paraissent différer entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Ces matières sont considérées comme des acides faibles, et on leur a donné le nom générique de *tannins*.

Nous ne décrivons ici que le tannin qui existe dans la noix de galle et dans l'écorce de chêne: c'est le plus important par ses applications; les autres principes astringents présentent du reste une grande analogie avec le tannin de la noix de galle.

ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN.  $C^{54}H^{22}O^{54}$ .

Il serait difficile d'obtenir le tannin pur en le précipitant d'une décoction aqueuse de noix de galle ou d'écorce de chêne, au moyen des réactifs: le tannin retiendrait toujours des matières colorantes et éprouverait, eu outre, pendant la précipitation, une altération plus ou moins grande. Pour préparer le tannin pur, on suit aujourd'hui un procédé très-simple (Pelouze).

On introduit de la noix de galle en poudre dans un appareil à déplacement, qui a été employé pour la première fois par Robiquet, et qui se compose d'une allonge de verre placée sur une carafe (fig. 153). Afin de retenir la noix de galle dans l'allonge, on ferme la partie inférieure de celle-ci par un bouchon que l'on recouvre de coton et qui porte des rainures qui per-

mettent au liquide de s'écouler lentement. On verse sur la noix de galle de l'éther du commerce qui contient toujours 10 pour 100 d'eau. Le tannin entre d'abord en dissolution dans l'éther et se trouve ensuite précipité, sous la forme d'un sirop épais, par l'eau que l'éther contient. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin se rendent dans le flacon; la couche sirupeuse, après avoir été lavée plusieurs fois avec de l'éther pur, est évaporée dans le vide ou à une température qui ne doit pas dépasser 400 degrés. Elle laisse du tannin pur ou ne retenant que des traces de substances étrangères.

L'éther peut contracter une combinaison avec le tannin; le meilleur dissolvant pour enlever complètement le tannin à la noix de galle serait un mélange de 20 parties d'éther anhydre et 1 partie d'esprit de vin contenant  $\frac{2}{3}$  d'alcool absolu (M. Guibourt).

Lorsqu'on veut préparer le tannin en grand avec économie, on fait macérer la noix de galle pendant 24 heures dans l'éther aqueux; on filtre pour séparer l'éther; la dissolution éthérée est évaporée et laisse une quantité considérable de tannin: on a pu retirer ainsi de la noix de galle 66 pour 100 de tannin.

La méthode d'expression ne donne pas du tannin aussi pur que le procédé de déplacement.

L'acide tannique est solide, incolore, sans odeur; sa saveur est fortement astringente; il est soluble dans l'eau et incristallisable; il se dissout dans l'alcool et l'éther, mais l'éther le dissout moins facilement que l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit faiblement la teinture de tournesol; elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence. Le tannin en dissolution dans l'eau absorbe facilement l'oxygène de l'air, et se transforme en acide gallique en dégageant de l'acide carbonique. Cette transformation est favorisée par la présence d'une matière animale, et constitue la *fermentation tannique*.

Le tannin pur et sec est inaltérable à l'air; aussi le conserve-t-on toujours en poudre. On ne le fait dissoudre qu'au moment où l'on doit l'employer. Le tannin agit tantôt comme un acide,



Fig. 153.

tantôt comme une base : il se combine avec des acides minéraux, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique, borique, et produit des composés blancs et insolubles. Il ne précipite pas les acides organiques.

Le tannin forme avec les bases des composés peu solubles : ainsi les dissolutions de potasse, de chaux, de baryte, sont précipitées par le tannin ; le tannin précipite également presque tous les sels qui contiennent des alcalis organiques. Cette propriété est mise à profit pour arrêter, dans quelques cas d'empoisonnement, l'action des alcalis organiques ; elle peut aussi servir à isoler certaines bases végétales. Lorsque, en effet, on se propose d'isoler une base organique, on traite sa dissolution par du tannin qui forme avec la base un tannate insoluble ; on traite ensuite ce sel par de la chaux ; il se forme du tannate de chaux insoluble et la base se trouve à l'état de liberté ; on peut alors la dissoudre dans l'alcool ou l'éther (M. Henry).

Le tannin est rapidement décomposé, lorsqu'on le met en présence d'un excès d'alcali ; l'oxygène est absorbé et le tannin se transforme en une matière colorante rouge. Le chlore humide agit sur le tannin et le décompose complètement (M. Chevreul).

Le tannin en dissolution dans l'eau est entièrement absorbé par une peau animale. Il se forme une combinaison insoluble de tannin et de substance animale : l'eau ne retient plus de matière astringente, et l'on peut faire ainsi l'analyse d'une dissolution de tannin en pesant la peau avant et après l'absorption.

La peau qui s'est combinée avec le tannin porte le nom de cuir ; elle est devenue presque imputrescible et imperméable.

Les dissolutions de gélatine sont entièrement précipitées par le tannin et forment un précipité blanc et insoluble.

Le tannin précipite presque toutes les matières animales ; il est employé, dans la fabrication des vins blancs, pour coaguler une matière qui a reçu le nom de *gluadine* : cette substance peut exciter dans les vins blancs la fermentation visqueuse et les faire tourner au gras.

Le tannin sert quelquefois en médecine pour arrêter les hémorrhagies.

*Tannates de fer. — Encre.*

On prépare l'encre en faisant réagir du tannin ou de la noix de galle sur un sel de fer au maximum : on fait bouillir 1 kilogramme de noix de galle dans 15 litres d'eau ; on filtre la liqueur et on la mélange avec 500 grammes de sulfate de fer et 500

grammes de gomme ; on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. La liqueur est abandonnée à l'air jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire foncée.

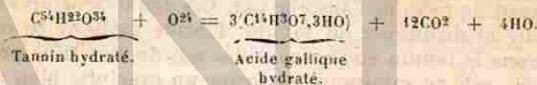
La gomme que l'on ajoute à l'encre est destinée à empêcher que le tannate de peroxyde de fer ne se sépare du liquide sous la forme d'un précipité noir.

L'encre n'est pas inaltérable ; le chlore et l'acide oxalique la décolorent facilement ; elle s'altère même spontanément à l'air.

L'instabilité de l'encre a fait chercher depuis longtemps une composition moins altérable que l'encre ordinaire et pouvant servir d'encre de sûreté. On a résolu jusqu'à un certain point ce problème en composant une encre formée de noir de fumée tenu en suspension dans une eau gommeuse à laquelle on a ajouté de faibles quantités d'acide chlorhydrique ou de soude.

(\*) ACIDE GALLIQUE.  $C^{14}H^{10}O^7, 3HO$ .

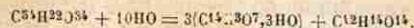
Une dissolution de tannin, exposée à l'air, se décompose et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé acide *gallique*, comme l'indique la formule suivante :



L'oxydation du tannin pur, au contact de l'air, est toujours assez lente ; elle se détermine, au contraire, rapidement lorsque le tannin est mélangé à une matière azotée en décomposition qui agit comme un véritable ferment : cette décomposition prend alors le nom de *fermentation gallique*.

L'acide gallique peut être préparé par plusieurs procédés. On peut précipiter à froid par l'acide sulfurique une dissolution de tannin ; on lave le précipité avec de l'acide sulfurique étendu, et on le fait bouillir pendant quelques minutes avec un mélange de 4 parties d'acide sulfurique et 2 parties d'eau ; la liqueur abandonnée par refroidissement des cristaux d'acide gallique que l'on purifie par une nouvelle cristallisation (M. Liebig).

Le tannin se dédouble ainsi en acide gallique et en glucose :



L'action de l'air sur le tannin permet d'expliquer la méthode que Scheele a fait connaître pour préparer l'acide gallique. Dans

ce procédé, on pulvérise la noix de galle, on l'humecte et on l'expose à l'air pendant quelques mois à une température de 25 à 30 degrés; la matière animale que contient la noix de galle se décompose bientôt et se transforme en un ferment qui agit sur le tannin pour le changer en acide gallique. Lorsque la masse a perdu sa saveur astringente, on la traite par l'eau bouillante, qui abandonne des cristaux d'acide gallique, qu'on décolore complètement au moyen du charbon animal.

On a cru pendant longtemps que l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, et que l'exposition des noix de galle à l'air avait pour but de détruire une matière azotée qui s'opposait à la séparation de l'acide gallique. Mais il est bien démontré aujourd'hui que l'acide gallique que l'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas et résulte de l'altération du tannin (Pelouze). La méthode de Scheele donne 8 pour 100 d'acide gallique (M. Buchner).

L'acide gallique est blanc; il cristallise en prismes confus qui sont solubles dans 100 parties d'eau froide et 3 parties seulement d'eau bouillante.

Cet acide est très-soluble dans l'alcool; l'éther le dissout assez difficilement. Sa dissolution ne précipite pas la gélatine; un fragment de peau ne l'absorbe pas. Ces deux caractères suffisent pour le distinguer du tannin. L'acide gallique se comporte comme le tannin en présence des sels de fer. Il ne précipite pas les sels au minimum et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum (gallate ferroso-ferrique, suivant M. Barreswil). Dans la préparation de l'encre et dans les teintures en noir, l'acide gallique est aussi utile que le tannin.

L'acide gallique cristallisé a pour composition  $C^6H^6O^7, 3HO$ . Il perd 1 équivalent d'eau lorsqu'on le dessèche à 100 degrés, et 2 équivalents lorsqu'on le fait cristalliser dans de l'acide sulfurique concentré (M. Robiquet).

L'acide gallique, maintenu en fusion au-dessus de 200 degrés, se modifie et acquiert la propriété de précipiter la gélatine.

Une dissolution d'acide gallique réduit certains sels métalliques, tels que le perchlorure d'or et l'azotate d'argent.

L'acide gallique, chauffé à 180 degrés, dégage de l'acide carbonique et donne naissance à un acide pyrogéné, l'acide pyrogallique qui a pour formule  $C^6H^6O^8$ .

Cet acide pyrogallique, en présence de la potasse, absorbe rapidement l'oxygène et peut être employé dans les analyses eudiométriques (Liebig). On en fait également usage en photographie.

Pour préparer l'acide pyrogallique avec économie, on chauffe

lentement de l'extrait de noix de galle dans une capsule recouverte d'un cône de carton: on obtient ainsi immédiatement de beaux cristaux d'acide pyrogallique.

Si l'acide gallique est chauffé brusquement à 240 degrés, il dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et produit un acide noir qui a été nommé *metagallique*, et qui a pour formule  $C^{12}H^{10}O^7$  (Pelouze).

## (\*) TANNAGE.

Les substances astringentes des végétaux sont employées dans les arts pour rendre les peaux imputrescibles.

Le tannage est un art qui a pour but de combiner le tannin avec la matière animale constituant la peau pour la rendre imperméable, élastique et imputrescible. Le tannin, employé d'ordinaire pour le tannage, est fourni par l'écorce de chêne moulu, qui porte le nom de *tan*. La peau tannée prend le nom de *cuir*. On augmente encore la souplesse et l'imperméabilité du cuir par un battage ou cylindrage que l'on appelle *corroyage*.

Les peaux sont d'abord soumises à l'opération du *pelanage*, qui consiste à les passer successivement dans quatre ou cinq *pelains* ou cuves remplies d'un lait de chaux. Après cette opération, qui dure trois semaines, les poils se séparent facilement de la peau.

Le pelanage étant terminé, on procède au *débourrage* ou *épilage*. Cette opération consiste à racler les peaux pour enlever les poils.

À l'épilage succède le *gonflement*, qui a pour but de disposer les peaux, par l'écartement de leurs pores, à absorber plus facilement la matière tannante, le tannin. Ce résultat est obtenu, pour les peaux molles, au moyen d'une liqueur acide.

Les peaux molles, gonflées, sont portées ensuite dans des cuves de maçonnerie; on les stratifie avec du tan réduit en poudre; lorsque la cuve est remplie, on fait arriver une eau de tan en quantité suffisante pour humecter les peaux et le tan, et faciliter la combinaison de la matière animale avec le tannin. Ce contact dure quatre, six ou huit mois, suivant l'épaisseur des peaux.

Les peaux sont alors transformées en cuirs.

Le tannage des cuirs forts ne diffère du précédent que par le temps de leur séjour dans les fosses, qui est de dix-huit mois à deux ans.

## (\*) MATIÈRES GÉLATINEUSES DES VÉGÉTAUX.

## PECTOSE.

On trouve dans l'organisation végétale un certain nombre de corps jouissant de la propriété de produire des gelées : l'étude de ces substances, qui a été faite d'une manière assez complète, présente un grand intérêt au point de vue de la chimie appliquée à l'étude de l'organisation végétale (Fremy).

On a désigné sous le nom de *pectose* une substance insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui accompagne presque constamment la cellulose dans le tissu des végétaux.

La pectose existe principalement dans les pulpes des fruits verts et de certaines racines, telles que les carottes, les navets; elle se trouve également dans le bois.

Cette substance étant entièrement insoluble dans l'eau et altérable par un grand nombre de réactifs, n'a pu être séparée de la cellulose. Elle présente la propriété caractéristique de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui est la *pectine*. L'acide acétique est peut-être le seul acide énergique qui n'exerce pas d'action sensible sur la pectose.

L'existence de la pectose peut expliquer quelques propriétés qui appartiennent à la pulpe des fruits ou des racines : c'est la pectose qui, en se combinant avec la chaux contenue à l'état de sel dans certaines eaux, durcit les racines pendant leur cuisson : c'est elle encore qui donne aux fruits verts leur dureté, et qui se change en pectine pendant la cuisson ou la maturation des fruits.

La pectose ne peut être confondue avec la substance qui constitue les cellules végétales : il suffit d'une ébullition de quelques secondes en présence d'un acide pour changer en pectine toute la pectose contenue dans les pulpes de racines ou de fruits, tandis que la cellulose, comme l'avait parfaitement établi M. Payen, ne donne pas de traces de pectine par l'action des acides. On ne peut donc pas supposer, comme on l'avait avancé, qu'une cellule végétale est formée par une substance solide qui se trouve à différents états d'agrégation, et que la partie externe, ayant la même composition que la partie interne, peut, à la longue, se transformer en pectine sous l'influence des acides.

PECTINE.  $C^{64}H^{18}O^{64}$ .

La pectine, dont on doit la découverte à Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de

maturation avancée. Elle prend naissance quand les fruits sont soumis à l'influence de la chaleur : sa formation est due alors à l'action des acides citrique et malique, qui, en réagissant sur la pectose, la transforment en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte et d'en extraire le jus : le liquide que l'on retire ne contient pas de traces de pectine; mais si on le fait bouillir pendant quelques instants avec les pulpes du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître, et donner à la liqueur une viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

La pectine peut encore se former par l'ébullition des pulpes de carottes ou de navets avec une liqueur faiblement acidulée.

Pour préparer la pectine pure, on doit avoir recours au procédé suivant :

Au lieu de produire artificiellement la pectine par l'action d'un acide sur la pectose, on la retire de fruits mûrs; sa purification est alors plus facile. On exprime à froid les pulpes de poires très-mûres, on filtre ce jus, on précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique; la matière albumineuse est également précipitée par une dissolution concentrée de tannin. La liqueur est traitée par l'alcool; la pectine se précipite en longs filaments gélatineux : elle est lavée à l'alcool, dissoute à froid dans l'eau, et précipitée de nouveau par l'alcool. Cette opération est répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus dans la liqueur la présence du sucre ou des acides organiques.

La pectine est blanche, soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable en gelée par l'alcool lorsque sa dissolution est étendue, et en longs filaments quand la liqueur est concentrée; elle est neutre aux réactifs colorés. Si elle est pure, elle ne doit pas être précipitée par l'acétate neutre de plomb; elle ne présente ce caractère que lorsqu'elle a été obtenue à froid : ordinairement elle est mélangée à une certaine quantité de *parapectine*, et précipite alors l'acétate de plomb neutre. Le sous-acétate de plomb forme, dans sa dissolution, un précipité abondant; elle n'exerce aucune action rotatoire sur la lumière polarisée.

Les alcalis ou les bases alcalines terreuses la transforment instantanément en peclates : ces sels, traités par les acides, donnent de l'acide pectique insoluble.

La pectine peut, sous l'influence d'un ferment particulier qui a été nommé *pectase*, se changer en un acide gélatineux, l'acide *pectosique*. Les acides la transforment en acide *métapectique*.

**Fermentation pectique.** — *Pectase*. Avant de poursuivre

l'examen des corps gélatineux, il est utile de parler ici d'une modification qu'éprouvent ces corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un ferment particulier : cette modification a été désignée sous le nom de *fermentation pectique*.

On sait que le même fruit contient ordinairement le principe immédiat et le ferment qui peut déterminer les modifications de ce principe immédiat. C'est ainsi que, dans le raisin, le ferment se trouve à côté du sucre ; dans les amandes amères, la synaptase accompagne l'amydaline ; dans l'orge germée, la diastase est voisine de l'amidon.

On a trouvé, dans tous les tissus qui contiennent la pectose, un corps exerçant une action toute spéciale sur la pectine, et comparable en tous points à la diastase, à la synaptase, etc. ; on lui a donné le nom de *pectase*.

La pectase est le ferment des substances gélatineuses ; on peut l'obtenir en précipitant par l'alcool du jus de carottes nouvelles. Après cette précipitation, la pectase, qui d'abord était soluble, devient insoluble dans l'eau, sans perdre cependant son action sur les substances gélatineuses.

La pectase, introduite dans une dissolution de pectine, jouit de la propriété remarquable de transformer en peu de temps la pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. C'est cette réaction qui constitue la fermentation pectique ; elle n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz et peut s'opérer à l'abri de l'air ; on s'est assuré qu'une dissolution de pectine mélangée à de la pectase devient promptement gélatineuse quand on l'introduit à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure. La fermentation pectique se détermine principalement, comme toutes les fermentations, à la température de 30 degrés.

La pectase est incristallisable ; abandonnée dans l'eau pendant deux ou trois jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissures, et n'agit plus alors comme ferment pectique. Une ébullition prolongée paralyse aussi son action sur la pectine.

La pectase existe dans l'organisation végétale sous deux états différents : elle peut être soluble ou insoluble.

Les racines, telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble ; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que les sucs de pommes ou d'autres fruits acides n'agissent pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes ; en mettant des pulpes de pommes vertes dans une dissolution de pectine, on voit cette dissolution devenir en peu de temps gélatineuse : il s'est formé alors deux acides gélatineux insolu-

bles dans l'eau froide, qui sont les acides pectosique et pectique.

On transforme la pectase soluble en pectase insoluble, par une coagulation au moyen de l'alcool : c'est ce que démontre l'expérience suivante. On précipite par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase ont été constatées par une expérience préalable ; le précipité est repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration : la liqueur filtrée n'exerce aucune action sur la pectine, tandis que le précipité produit, au bout de quelque temps, la fermentation pectique.

Si l'on considère les différents phénomènes qui accompagnent la fermentation pectique, on reconnaît que cette fermentation présente la plus grande analogie avec la *fermentation lactique*. En effet, la fermentation pectique se produit, comme la fermentation lactique, à l'abri de l'air, sans dégagement de gaz ; les substances qu'elle forme sont acides et ne diffèrent du corps qui a été soumis à l'influence du ferment que par une certaine quantité d'eau et par leur capacité de saturation.

ACIDE PECTOSIQUE.  $C^{32}H^{21}O^{29}, 2HO.$

Cet acide s'obtient en introduisant de la pectase dans une dissolution de pectine : c'est lui qui prend naissance en premier lieu, et qui rend l'eau gélatineuse.

L'acide pectosique se forme encore par l'action des dissolutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, sur la pectine ; il se produit, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique quand on les traite par des acides.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide ; il devient complètement insoluble en présence des acides ; il se dissout dans l'eau bouillante ; cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement.

L'acide pectosique se transforme rapidement en acide pectique par l'action de l'eau bouillante, de la pectase ou des alcalis employés en excès.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables, et ont pour formule générale  $C^{32}H^{21}O^{29}, 2MO.$

ACIDE PECTIQUE.  $C^{32}H^{20}O^{28}, 2HO.$

L'insolubilité de l'acide pectique dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile, ont fixé depuis longtemps l'attention des chimistes sur ce corps singulier ; l'acide pectique a été pen-

dant longtemps le seul terme connu de la série des corps gélatineux.

L'acide pectique a été découvert par Braconnot. Il prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine. Si l'on abandonne, en effet, pendant quelque temps, à la température de 30 degrés, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude et de carbonates alcalins, les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. Le pectate alcalin reste en dissolution dans l'eau; on le précipite par du chlorure de calcium; il se forme du pectate de chaux, qui est lavé à grande eau; ce sel est ensuite traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique qui doit être lavé à l'eau distillée.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de la renouveler à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complètement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent, l'acide *parapectique*,  $C^5H^{15}O^{21}.2HO$ .

L'acide azotique attaque l'acide pectique et le transforme en acide oxalique et en acide mucique (Braconnot). Les alcalis en excès décomposent rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très-soluble, qui est l'acide *métapectique*,  $C^5H^9O^9.2HO$ .

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique; c'est que, dans ce cas, on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide *métapectique* soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectique est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200 degrés la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les

acides *parapectique* et *métapectique*, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, qui a été nommé *acide pyropectique* et a pour formule  $C^{14}H^6O^9$ .

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables; ils jouissent de la propriété de faire prendre l'eau en gelée. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule  $C^3H^6O^{18}.2MO$ .

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles. Leur réaction est toujours très-sensiblement acide; ils peuvent se dissoudre dans l'eau bouillante, et former, par le refroidissement, une gelée consistante.

**Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales.** — Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine, qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit, résulte de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'élever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure; on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes du fruit sans produire de traces de pectine; tandis que la pectine se forme aussitôt quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits, abandonné à lui-même, se prend, au bout de quelque temps, en une gelée incolore.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement la production des gelées végétales. Elles sont dues en général:

- 1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase;
- 2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine;
- 3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent qu'un suc de groseille se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange avec du suc de framboise: cette production instantanée de gelée est facile à comprendre. En effet, le suc de framboise contient une quantité considérable de pectase; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseille, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est

dant longtemps le seul terme connu de la série des corps gélatineux.

L'acide pectique a été découvert par Braconnot. Il prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine. Si l'on abandonne, en effet, pendant quelque temps, à la température de 30 degrés, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude et de carbonates alcalins, les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. Le pectate alcalin reste en dissolution dans l'eau; on le précipite par du chlorure de calcium; il se forme du pectate de chaux, qui est lavé à grande eau; ce sel est ensuite traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique qui doit être lavé à l'eau distillée.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de la renouveler à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complètement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent, l'acide *parapectique*,  $C^5H^{15}O^{21}, 2HO$ .

L'acide azotique attaque l'acide pectique et le transforme en acide oxalique et en acide mucique (Braconnot). Les alcalis en excès décomposent rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très-soluble, qui est l'acide *métapectique*,  $C^5H^9O^9, 2HO$ .

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique; c'est que, dans ce cas, on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide *métapectique* soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectique est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200 degrés la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les

acides *parapectique* et *métapectique*, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, qui a été nommé *acide pyropectique* et a pour formule  $C^{14}H^6O^9$ .

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables; ils jouissent de la propriété de faire prendre l'eau en gelée. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule  $C^3H^6O^{18}, 2MO$ .

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles. Leur réaction est toujours très-sensiblement acide; ils peuvent se dissoudre dans l'eau bouillante, et former, par le refroidissement, une gelée consistante.

**Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales.** — Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine, qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit, résulte de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'élever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure: on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes du fruit sans produire de traces de pectine; tandis que la pectine se forme aussitôt quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits, abandonné à lui-même, se prend, au bout de quelque temps, en une gelée incolore.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement la production des gelées végétales. Elles sont dues en général:

- 1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase;
- 2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine;
- 3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent qu'un suc de groseille se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange avec du suc de framboise: cette production instantanée de gelée est facile à comprendre. En effet, le suc de framboise contient une quantité considérable de pectase; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseille, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est

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 pectase 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 cuisson 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 sucres 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 sucres 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

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 pectase 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 cuisson 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 sucres 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 sucres 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 vécratine, sont précipités de leurs dissolutions 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 les dévie à droite (M. Bouchardat). 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-

quefois 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.

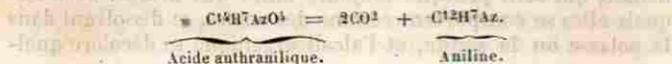
Quand la base organique est volatile, on distille le végétal avec un excès de potasse ou de chaux. La base qui passe à la distillation est purifiée en l'engageant dans des combinaisons salines. La base volatile ainsi obtenue est ordinairement mêlée avec de l'ammoniaque. Pour l'en séparer, on sature le 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.

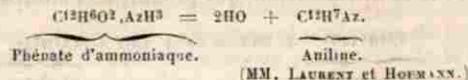
M. Wœhler prouva le premier que l'acide cyanique, en s'unissant avec l'ammoniaque, forme une substance azotée, l'urée. Cette belle expérience permettait non-seulement de produire artificiellement un corps qui existe dans l'organisation animale, mais elle démontrait, en outre, la possibilité de produire 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,  $C^6H^7Az$ , en soumettant à la distillation l'acide anthranilique qui se produit dans la réaction de la potasse sur l'indigo:

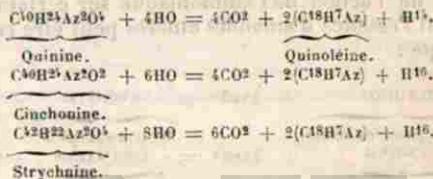


On produit aussi de l'aniline en chauffant à 200 degrés, dans un tube scellé à la lampe, du phénate d'ammoniaque:



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

Gerhardt a produit une base organique artificielle, la quino- léine, 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:

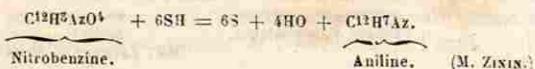


De tous les procédés employés pour produire artificiellement les bases organiques, les plus curieux, sans aucun doute, sont dus à MM. Zinin, Fownes, Wurtz, Hofmann; ils permettent d'obtenir un grand nombre de bases artificielles et jettent un nouveau jour sur la constitution encore incertaine des alcalis 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  $AZO^4$  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.

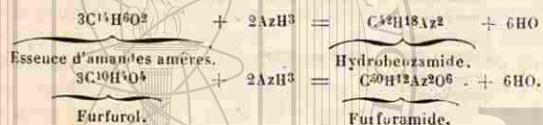
Quand on fait agir l'acide sulfurique, ou mieux le sulfhydrate d'ammoniaque sur les produits nitrés dérivés de substances neutres, et notamment de certains carbures d'hydrogène, il se fait un dépôt de soufre et il se produit de l'eau aux dépens de l'oxygène de la matière organique et de l'hydrogène d'une portion de l'acide sulfurique; 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 hypoazotique, 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 :



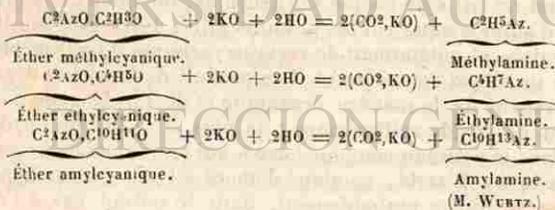
Les alcoïdes engendrés dans ces circonstances présentent une grande analogie avec l'ammoniaque, dont ils offrent les réactions les plus caractéristiques.

Le procédé de M. Fownes 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 cyanurique 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 :



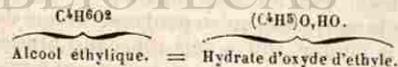
L'ammoniaque peut même agir sur 2, 3, ou même 4 molécules d'éther, de manière à donner naissance à autant de bases nouvelles très-énergiques et présentant l'analogie la plus grande avec l'ammoniaque.

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* :

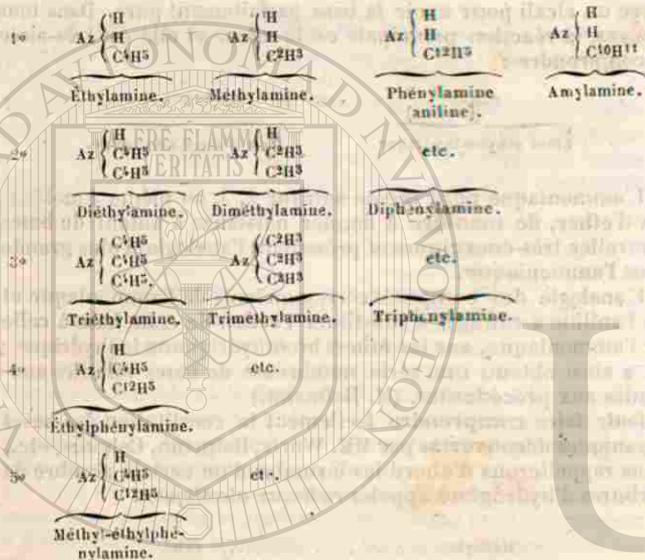
Méthyle.....	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> .
Éthyle.....	C <sup>4</sup> H <sup>5</sup> .
Butyle.....	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> .
Valyle.....	C <sup>8</sup> H <sup>9</sup> .
Amyle.....	C <sup>10</sup> H <sup>11</sup> .
Phényle.....	C <sup>12</sup> H <sup>5</sup> .

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 :

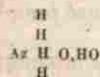


Ces différentes bases peuvent en engendrer d'autres dans lesquelles l'hydrogène des radicaux alcooliques peut être remplacé par le chlore, le brome, l'iode, l'acide hypoazotique : on voit donc que le nombre des bases artificielles est aujourd'hui très-considérable.

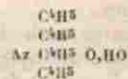
Toutes les bases précédentes, dérivant de l'ammoniaque, sont volatiles. Celles dont nous allons parler et qui ont été également découvertes par M. Hofmann, ne sont pas volatiles et présentent une telle analogie avec les bases organiques naturelles, telles que la quinine, la morphine, qu'on peut espérer 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

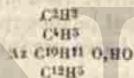
de l'oxyde d'ammonium hydraté qui peut être représenté de la manière suivante :



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 :



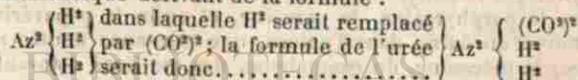
qui sera l'oxyde de tétréthylammonium. Les équivalents d'hydrogène de l'ammonium peuvent aussi être remplacés par des radicaux alcooliques différents : c'est ainsi que l'on obtiendra la base suivante :



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  $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^2\text{O}^2$  serait une di-ammoniaque dérivant de la formule :



serait donc.....  
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 arséniures 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 thébaine, 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 10 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

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 thébaine, 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 10 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

une coloration d'un rouge brun; le mélange exhale une odeur d'iode: ce caractère a été indiqué pour la première fois par Sénullas, qui a prouvé qu'on peut reconnaître ainsi dans une liqueur  $\frac{1}{7000}$  de morphine.

Le perchlorure de fer colore en bleu une dissolution de morphine, mais la teinte n'est pas persistante.

Pour découvrir la morphine dans une matière animale, on peut dessécher cette matière entre 100 et 110 degrés, en y ajoutant préalablement de l'alumine, et reprendre par l'eau froide aiguisée d'acide acétique le résidu bien porphyrisé. La dissolution traitée par l'ammoniaque laisse précipiter la morphine, qu'on reconnaît ensuite à ses divers caractères (M. Flandin).

*Sels de morphine.* — On prépare ces sels directement, en saturant la morphine par les acides; ils cristallisent souvent avec régularité; ils sont solubles dans l'alcool et l'eau, et peu solubles dans l'éther: leur saveur est amère et nauséabonde. Lorsqu'on les fait agir en petite quantité sur l'économie animale, ils produisent des effets narcotiques; si on les administrait à haute dose, leur action serait mortelle.

Les sels de morphine réduisent les dissolutions d'or et d'argent, et précipitent le bichlorure de platine et l'iodure de potassium. La noix de galle ne les précipite que lorsque leur dissolution est concentrée.

(\*) CODÉINE.  $C^{35}H^{21}AzO^6$ .

La découverte de cet alcali est due à Robiquet.

Lorsqu'on a traité les deux chlorhydrates de morphine et de codéine par l'ammoniaque, la codéine reste dans la liqueur à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque et de codéine. On peut obtenir ce sel double cristallisé en évaporant la liqueur qui le contient. On le traite ensuite par la potasse, qui précipite la codéine sous forme d'une masse gluante, qui devient bientôt cristalline. On reprend cette masse par l'éther qui la dissout et qui laisse cristalliser la codéine. On facilite la cristallisation de cette base en ajoutant à l'éther de petites quantités d'eau. 80 parties d'eau froide et 17 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de codéine.

La codéine ramène au bleu le papier rouge de tournesol, et forme des précipités abondants dans les sels de fer, de cuivre, de plomb, etc., dont elle sépare les bases à la manière des autres alcalis solubles. Elle cristallise tantôt en octaèdres, tantôt en prismes volumineux de la plus parfaite régularité.

La codéine est très-soluble dans l'éther et se précipite souvent de cette dissolution en prismes assez fins; elle contient 2 équivalents d'eau de cristallisation qu'elle peut perdre par la chaleur.

Elle fond à 150 degrés, et peut être facilement distinguée de la morphine, car elle ne se colore pas par l'acide azotique et ne bleuit pas sous l'influence du perchlorure de fer.

Elle est, en outre, complètement insoluble dans les alcalis qui la séparent de ses dissolutions. Enfin l'eau bouillante en dissout une quantité considérable dont elle laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement, tandis que la morphine est presque insoluble. La codéine est employée en médecine; elle paraît produire les mêmes effets que l'opium.

(\*) NARCOTINE.  $C^{46}H^{35}AzO^{14}$ .

Cette base est la première qu'on ait extraite de l'opium. Elle a été découverte, en 1804, par Derosne; c'est en 1817 que Robiquet constata les propriétés basiques de cette substance, à laquelle on donnait alors le nom de *sel de Derosne*.

Pour préparer la narcotine, on traite par l'acide acétique le résidu d'opium épuisé par l'eau qui a servi à la préparation de la morphine et de la codéine; on précipite la liqueur acide par l'ammoniaque; le précipité est repris par l'éther, qui dissout facilement la narcotine et sépare la morphine, qui est presque insoluble dans ce dissolvant.

On peut aussi obtenir immédiatement la narcotine en traitant l'opium par l'éther, qui dissout la narcotine et la laisse souvent déposer en cristaux volumineux.

Cette base cristallise en prismes droits à base rhomboïdale, fusibles à 170 degrés, à peine solubles dans l'eau bouillante; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. L'acide azotique et le perchlorure de fer ne se colorent pas en présence de la narcotine.

Les propriétés précédentes se rapportent à la narcotine ordinaire; on a découvert dans l'opium trois autres bases qui diffèrent de la narcotine par  $C^2H^2$ , de sorte qu'on connaît la série:

$C^{42}H^{31}AzO^{12}$ ,  
 $C^{44}H^{33}AzO^{13}$ ,  
 $C^{46}H^{35}AzO^{14}$ ,  
 $C^{48}H^{37}AzO^{15}$ .

## ALCALIS DES QUINQUINAS.

Les propriétés fébrifuges des quinquinas ont dû engager les chimistes à rechercher le principe actif de cette écorce.

Fourcroy et Vauquelin ont fait d'abord, dans ce but, quelques recherches qui sont restées sans résultat.

Le docteur Gomès (de Lisbonne) retira le premier, des quinquinas, une substance cristallisée à laquelle il donna le nom de *cinchonin*.

En 1820, MM. Pelletier et Caventou reprirent le travail de Gomès et montrèrent que le cinchonin était une véritable base à laquelle ils donnèrent le nom de *cinchonine*; ils prouvèrent, en outre, que tous les quinquinas ne contiennent pas la même base, et retirèrent du quinquina jaune la *quinine*, qui est devenue un médicament précieux.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quinquinas :

Le *quinquina gris*, peu employé en médecine, qui contient beaucoup de cinchonine et sert principalement à la préparation de cette base;

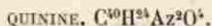
Le *quinquina jaune*, qui sert exclusivement à la préparation de la quinine, et fournit jusqu'à 40 grammes de sulfate par kilogramme d'écorce. C'est en analysant ce dernier quinquina, que MM. Pelletier et Caventou firent la découverte de la quinine;

Le *quinquina rouge*, dont le prix est très-élevé. Cette écorce contient des proportions à peu près égales de quinine et de cinchonine.

La quinine et la cinchonine sont ordinairement accompagnées de plusieurs bases isomériques (quinidine, quinicine, cinchonidine, cinchonine).

Enfin, MM. Pelletier et Coriol ont extrait d'une écorce vendue comme quinquina, et venant d'Arica, une nouvelle base qu'ils ont nommée *aricine*.

M. Manzini a extrait de quelques espèces de quinquina blanc une base, la *cinchovatine*, qui est identique à l'aricine (M. Winckler).



On retire ordinairement cette base du sulfate de quinine, que l'on se procure parfaitement pur dans le commerce. On fait dissoudre ce sel dans l'eau et on le précipite par l'ammoniaque; on obtient de la quinine que l'on dissout dans l'alcool, et l'on

ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur devienne laiteuse. La quinine, qui était d'abord sous la forme de résine, prend l'état cristallin au bout d'un certain temps (MM. Henry et Delondre).

Cette base est peu soluble dans l'eau : il faut 400 parties d'eau froide et 250 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de quinine; elle est soluble dans l'alcool et l'éther; elle présente les propriétés générales des alcalis organiques. Lorsque la quinine est cristallisée, elle retient 3 équivalents d'eau qu'une température de 120 degrés peut lui faire perdre.

La quinine possède une propriété qui permet de la distinguer des autres bases organiques. Les sels de quinine, étendus d'eau et traités successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colorent fortement en bleu légèrement verdâtre (M. André).

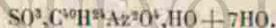
## SELS DE QUININE.

L'oxalate, le tartrate, le citrate, le gallate, le tannate et l'iodate acide de quinine sont peu solubles dans l'eau.

Les sels de quinine solubles sont plus amers que les sels de cinchonine; ils sont précipités par les bichlorures de mercure et de platine, et par les sels d'argent.

*Sulfates de quinine.* — L'acide sulfurique s'unit en deux proportions avec la quinine. On connaît un sulfate acide, longtemps considéré comme un sulfate neutre, et un sulfate neutre qui avait été rangé parmi les sels bibasiques de quinine. Ce dernier sel est le plus important des sels de quinine, et presque le seul employé en médecine. Sa fabrication est devenue l'objet d'une industrie très-considérable.

*Sulfate de quinine du commerce, ou sulfate neutre.*



Ce sel se présente en aiguilles blanches, soyeuses et flexibles, ou en lamelles déliées, aussi légères que la magnésie et d'une saveur très-amère. Il est facilement fusible et répand une lueur phosphorescente, lorsque, après l'avoir fondu, on le frotte dans l'obscurité. Il s'effleurit au contact de l'air et perd peu à peu les trois quarts de son eau de cristallisation.

Le sulfate de quinine est très-peu soluble dans l'eau : il exige plus de 700 parties d'eau pour se dissoudre à froid; mais il suffit de 30 parties d'eau bouillante pour en opérer la dissolution. Le sel acide est beaucoup plus soluble; aussi dans la préparation du sulfate de quinine faut-il éviter un excès d'acide

sulfurique, et, lorsqu'on a dépassé la proportion nécessaire pour former le sulfate basique, on ajoute à la solution une petite quantité d'alcali (potasse ou soude) qui détermine rapidement la formation et la cristallisation du sulfate de quinine basique.

On a proposé plusieurs méthodes différentes pour extraire la quinine des quinquinas et préparer le sulfate de quinine. Nous nous bornerons à indiquer le procédé que M. O. Henry a fait connaître.

On commence par réduire le quinquina jaune en une poudre grossière. On le fait bouillir avec 40 parties d'eau; on ajoute 12 pour 100 d'acide sulfurique, ou mieux 25 pour 100 d'acide chlorhydrique; on filtre la liqueur à travers une toile et l'on épuise complètement l'écorce avec une nouvelle quantité de liqueur acide jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de saveur. On laisse alors refroidir la décoction, et on la traite par un excès de chaux, qui précipite la quinine, la cinchonine et la matière colorante. Le précipité, qui est très-hydraté, est soumis à une pression graduée; il est séché, pulvérisé et traité ensuite par l'alcool bouillant, qui dissout la quinine.

Les liqueurs alcooliques sont distillées aux trois quarts; on traite le résidu par un faible excès d'acide sulfurique: la liqueur ne tarde pas à cristalliser et abandonne des cristaux de sulfate de quinine brut.

Souvent on purifie ce sel en le faisant dissoudre dans de l'alcool en présence du charbon animal; dans quelques cas, on est obligé de décomposer le sulfate de quinine par la chaux, de traiter le précipité de nouveau par l'alcool et de le faire cristalliser après l'avoir neutralisé par l'acide sulfurique. Les cristaux sont desséchés à l'étuve; on doit opérer la dessiccation à une température assez basse, afin qu'ils ne soient pas efflorescents.

Les eaux-mères sont précipitées par l'ammoniaque, qui en sépare de la cinchonine et de la quinine; le précipité est dissous dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et décoloré par le charbon animal. La dissolution, convenablement rapprochée, fournit par le refroidissement une nouvelle quantité de sulfate de quinine.

On peut, dans la préparation précédente, obtenir à volonté du sulfate neutre ou basique en faisant varier les proportions d'acide. On a vainement tenté de remplacer l'alcool par l'essence de térébenthine dans la fabrication du sulfate de quinine.

Aujourd'hui, dans quelques fabriques, le sulfate de quinine est produit de la manière suivante: les écorces sont mises en ébullition avec de la chaux qui isole la quinine; cette base est dissoute par des corps gras ou des carbures d'hydrogène li-

quides, puis saturée par l'acide sulfurique: on obtient ainsi plus de sulfate de quinine que par l'ancienne méthode.

Le sulfate de quinine est quelquefois mêlé par fraude avec du sulfate de chaux, de l'acide borique, du sucre, des acides gras, de l'amidon, de la salicine, etc.

Pour constater la présence d'une matière inorganique dans ce sel, il suffit d'en brûler une petite quantité sur une lame de platine. Le sulfate de quinine ne doit laisser aucune trace de résidu lorsqu'il est pur.

Quand le sulfate de quinine est altéré par de l'acide stéarique, le mélange n'est pas entièrement soluble dans l'eau même acidulée: le sel de quinine se dissout seul et laisse un résidu dont la nature est facile à apprécier.

La salicine se colore en rouge lorsqu'on la chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique concentré. Si elle existe en proportion considérable dans le sulfate de quinine, on peut mettre à profit cette propriété pour en reconnaître la présence; mais lorsqu'elle n'y entre pas pour plus de 10 pour 100, il vaut mieux dissoudre le mélange dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré, et ajouter 12 parties d'eau qui déterminent la précipitation de la salicine à l'état de pureté.

Lorsque enfin le sulfate de quinine est mélangé avec du sucre, on reconnaît la présence de ce corps à l'odeur caractéristique de caramel que prend le mélange quand on le brûle; on peut, du reste, pour plus de certitude, traiter le sulfate de quinine fraudé, par de la baryte, qui précipite à la fois les deux éléments du sulfate de quinine; on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et il ne reste plus dans la liqueur que du sucre que l'on reconnaît à ses caractères ordinaires.

*Sulfate acide de quinine.*  $2\text{SO}^2, \text{C}^{20}\text{Az}^2\text{O}^4, 2\text{HO} + 14\text{HO}$ . — On obtient ce sel en traitant le sulfate neutre par un léger excès d'acide. Il cristallise en petits prismes rectangulaires ou en aiguilles allongées, soyeuses, présentant l'aspect de l'amiante. Il se distingue du sulfate de quinine du commerce (sel neutre) par une réaction acide et une solubilité beaucoup plus grande. Il forme, avec le sulfate de sesqui-oxyde de fer, un sel double cristallisé en octaèdres semblables à ceux de l'alun.

(\*) CINCHONINE,  $\text{C}^{20}\text{H}^{23}\text{Az}^2\text{O}^2$ .

La formule de la cinchonine présente, avec celle de la quinine, un rapprochement curieux; on voit, en effet, que ces deux bases ne diffèrent que par 2 équivalents d'oxygène.

On peut obtenir la cinchonine en traitant le quinquina gris; mais ordinairement cette base est mélangée à la quinine. Pour séparer ces deux bases, on les transforme en sulfates, et on évapore la dissolution: le sulfate de quinine cristallise en premier lieu; on précipite l'eau-mère par l'ammoniaque et l'on fait cristalliser la cinchonine dans l'alcool.

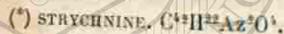
Pour séparer la quinine de la cinchonine, on emploie aussi l'éther, qui ne dissout pas cette dernière base.

La cinchonine cristallise en gros prismes quadrilatères qui réfractent fortement la lumière; elle est presque sans saveur et à peine soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle se volatilise sans se décomposer; elle cristallise avec la plus grande facilité dans l'alcool: cette propriété la distingue de la quinine.

Lorsqu'on soumet la cinchonine à la distillation en présence de la potasse, elle donne de la quinoléine en abondance.

La cinchonine est moins fébrifuge que la quinine.

Quand on traite par le chlore ou par le brome une dissolution chaude et concentrée de chlorhydrate de cinchonine, une certaine quantité d'hydrogène peut être remplacée par une quantité équivalente de chlore ou de brome. On a obtenu ainsi deux nouveaux alcalis chlorés et bromés (Laurent).



La strychnine est presque toujours accompagnée d'une autre base qui porte le nom de *brucine*. Elle existe dans plusieurs genres de strychnos; on la trouve dans la noix vomique, la fève de Saint-Ignace, le bois de couleuvre. On a rencontré cette base dans une préparation vénéneuse, désignée sous le nom d'*upas tiéu*, dont les Indiens de la province de Caracas se servent pour empoisonner leurs flèches.

La strychnine fut isolée pour la première fois, en 1818, par MM. Pelletier et Caventou. D'après ces chimistes, la strychnine serait ordinairement combinée dans les végétaux avec un acide particulier qu'ils ont nommé *acide igasurique*, mais qui pourrait bien n'être autre chose que de l'acide lactique.

On prépare la strychnine en faisant bouillir la noix vomique avec de l'eau acidulée; on filtre et l'on précipite la liqueur par la chaux: le précipité est un mélange de strychnine et de brucine; on le reprend par l'alcool, qui, par une évaporation convenable, laisse cristalliser la strychnine et retient la brucine en dissolution.

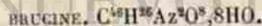
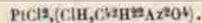
La strychnine cristallise en octaèdres ou en prismes à quatre

pans terminés par des pyramides à quatre faces. Sa saveur est métallique et d'une amertume insupportable. Une liqueur qui ne contient que  $\frac{1}{600000}$  de strychnine, possède encore une saveur caractéristique. Cette base n'est ni fusible ni volatile; elle est à peine soluble dans l'eau; elle exige, pour se dissoudre, 2500 parties d'eau bouillante et 7000 parties d'eau froide. La strychnine est peu soluble dans l'alcool et l'éther. Elle donne de la quinoléine lorsqu'on la distille avec une dissolution concentrée de potasse. On doit considérer la strychnine comme une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse: elle exerce une action stimulante sur la moelle épinière et produit des attaques de tétanos. On emploie, en médecine, la strychnine dans certains cas de paralysie, à la dose d'un douzième de grain.

Les sels de strychnine, qui sont plus solubles que la strychnine sont aussi plus vénéneux.

La réaction suivante est caractéristique pour la strychnine. Cette base, arrosée avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pur ou mêlé de composés nitreux, ne change pas de couleur; mais si l'on ajoute au mélange la plus petite quantité d'oxyde puce de plomb, la liqueur prend aussitôt une belle couleur bleue qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur (M. Marchand). Une dissolution de strychnine dans l'acide sulfurique, à laquelle on ajoute du bichromate de potasse, produit sur-le-champ une liqueur violette d'une teinte beaucoup plus vive qu'avec l'oxyde puce de plomb (M. Otto).

La strychnine peut former avec les acides des sels parfaitement cristallisés. On connaît même le carbonate de strychnine. Le chlorhydrate de strychnine forme avec le chlorure de platine un sel double:



La découverte de la brucine est due à MM. Pelletier et Caventou.

Pour séparer la strychnine de la brucine, on se fonde sur la solubilité de cette dernière base dans l'alcool.

La brucine cristallise en prismes droits à base rhomboïdale; elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine: elle se dissout dans 500 parties d'eau bouillante et 800 d'eau froide.

Elle est insoluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool, elle est moins vénéneuse que la strychnine; on la distingue, du

reste, facilement de cette dernière base : elle est, en effet, colorée en rouge de sang par l'acide azotique. Cette liqueur rouge devient violette par le chlorure d'étain. La brucine peut aussi prendre une teinte bleue sous l'influence du brome.

CAFÉINE OU THÉINE.  $C^8H^{10}Az^2O^4$ .

On a désigné sous le nom de *cafféine* le principe cristallisable que l'on trouve dans le café, et l'on a donné ensuite le nom de *théine* à la substance que l'on peut extraire des différentes espèces de thé. Plus tard, on démontra que ces deux substances sont identiques.

On obtient la *cafféine* en épuisant le café par l'eau bouillante, qui dissout cette substance, et, de plus, une certaine quantité d'acide malique et de malates acides. On précipite l'acide malique par l'acétate de plomb; on filtre la liqueur; l'excès de plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré, et, en faisant concentrer convenablement la dissolution, on obtient de belles aiguilles soyeuses de *cafféine*. Le café contient de 2 à 5 pour 100 de *cafféine* (MM. Robiquet, Boutron et Payen).

Les cristaux de *cafféine* sont purifiés par une cristallisation dans l'éther, qui les dissout et les laisse cristalliser de nouveau.

On peut, par un procédé exactement semblable à celui que nous venons de décrire, retirer la *théine* du thé.

On peut aussi préparer la *théine* en traitant une décoction de thé par un léger excès d'acétate de plomb, filtrant et évaporant la liqueur à sec. Cet extrait, distillé avec précaution, donne de beaux cristaux de *théine* parfaitement blanche (M. Stenhouse).

On obtient de 2 à 4 pour 100 de *théine* cristallisée, en traitant une infusion chaude de thé par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès de plomb : en évaporant convenablement, on obtient de la *théine* cristallisée (M. Péligot).

La *théine* est blanche; elle cristallise en longues aiguilles soyeuses; elle ne paraît se combiner qu'avec les acides énergiques : elle est fusible et volatile : elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse est précipitée par le tannin. L'acide azotique la transforme en une matière cristalline, la *nitrothéine* (M. Stenhouse).

Les acides concentrés peuvent se combiner avec la *cafféine*, mais l'eau et l'alcool détruisent ces combinaisons.

## (\*) BASES ORGANIQUES VOLATILES.

La classe des bases volatiles qui ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote est aujourd'hui très-nombreuse; les découvertes de M. Wurtz et de M. Hofmann ont enrichi la science d'un très-grand nombre de composés de cette nature, dont nous avons indiqué précédemment le mode de production.

La plupart des corps qui appartiennent à ce groupe sont liquides à la température ordinaire; quelques-uns sont gazeux; ils sont généralement volatils, et peuvent être distillés sans décomposition.



On obtient cet alcali en traitant par la potasse le mélange des éthers cyano-méthyliques, que l'on prépare en chauffant le cyanate de potasse avec le sulfométhylate de la même base; le produit de la distillation, saturé par de l'acide chlorhydrique, évaporé à siccité, redissous dans l'alcool et cristallisé, constitue le chlorhydrate de la nouvelle base. Il suffit de chauffer ce corps avec le double de son poids de chaux vive, pour en extraire la méthylamine que l'on recueille dans des cloches sur le mercure.

La méthylamine est un gaz incolore, non permanent; à quelques degrés au-dessous de zéro, il se condense en un liquide très-mobile que l'on n'a pas encore pu solidifier.

C'est le plus soluble de tous les gaz; à 12°,5 l'eau en dissout 1150 fois son volume; une température plus élevée diminue cette solubilité.

Sa densité, prise à 43 degrés, est égale à 1,08; la densité théorique est 1,0731, pour 4 volumes correspondant à la formule  $C^2H^5Az$ .

La méthylamine a une odeur fortement ammoniacale, à tel point qu'on pourrait la confondre au premier abord avec l'ammoniaque; comme cette base, elle ramène instantanément au bleu le papier de tournesol rougi et répand des fumées blanches très-épaisses au contact d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique; on la distingue du gaz ammoniac en ce qu'elle prend feu au contact d'une bougie allumée et brûle avec une flamme jaunâtre et livide, en produisant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote.

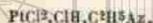
La solution aqueuse de la méthylamine possède l'odeur du gaz lui-même; elle est caustique et brûlante au plus haut degré; elle perd par l'ébullition le gaz qu'elle tient en dissolution, réagit sur un grand nombre de dissolutions métalliques, comme l'ammoniaque elle-même, en précipite les oxydes et peut quelquefois redissoudre le précipité si on l'emploie en excès.

Elle réagit immédiatement sur l'éther oxalique à la manière de l'ammoniaque, en produisant de l'alcool et de l'oxaméthylide :



La méthylamine se combine avec tous les acides pour former des sels parfaitement définis et cristallisables.

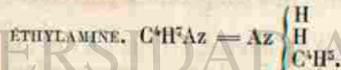
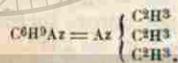
Le sel double de platine correspondant au chloroplatinate d'ammoniaque a pour formule :



En faisant réagir une dissolution alcoolique de méthylamine sur l'éther méthyliodhydrique, on obtient un iodhydrate d'une nouvelle base que l'on appelle la *diméthylamine* :



On prépare aussi facilement la *triméthylamine* :



Cette base se prépare, comme la précédente, en faisant réagir la potasse sur l'éther cyanique de l'alcool éthylique.

M. Hofmann l'a obtenue en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther éthylbromhydrique.

L'éthylamine à l'état de pureté est un liquide incolore très-mobile; elle bout à 18°,7; versée sur la main, elle se volatilise instantanément en produisant la sensation d'un froid très-vif; elle ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Sa densité à 8 degrés est égale à 0,6964.

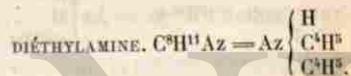
Elle a pour densité de vapeur 1,394 et sa formule représente 4 volumes.

L'éthylamine a une odeur ammoniacale très-pénétrante; sa causticité est comparable à celle de la potasse; elle neutralise les acides aussi complètement que l'ammoniaque; au contact du gaz chlorhydrique, elle répand des vapeurs blanches très-épaisses; à l'approche d'un corps en combustion, elle prend feu et brûle avec une flamme jaunâtre.

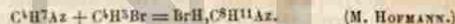
Elle se mêle à l'eau en toutes proportions; la dissolution précipite les sels métalliques comme la solution de méthylamine.

Elle précipite l'alumine de ses dissolutions, et, si on l'emploie en excès, elle a, comme la potasse, la propriété de redissoudre le précipité.

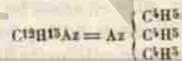
L'éthylamine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons; elle réagit sur l'éther oxalique en produisant de l'oxaméthylide et de l'alcool.



On obtient le bromhydrate de diéthylamine en chauffant dans un tube scellé à la lampe de l'éthylamine avec de l'éther éthylbromhydrique :



La TRIÉTHYLAMINE



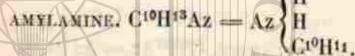
se prépare d'une manière analogue; en traitant l'éther bromhydrique par la diéthylamine, on obtient un bromhydrate cristallisé que l'on décompose ensuite par la potasse; la base distille sous forme d'un liquide incolore, inflammable, très-alkalin, soluble dans l'eau, mais moins soluble cependant que la diéthylamine.



Cette base a été découverte, comme les deux précédentes, par M. Hofmann; elle se prépare en traitant l'éther iodhydrique

par la triéthylamine ; il se fait un iodhydrate de tétréthylamine que l'on dissout dans l'eau. Pour isoler la base, il faut faire bouillir la dissolution avec de l'oxyde d'argent ; il se fait de l'iodure d'argent et l'alcali reste en dissolution dans l'eau ; on chasse une partie de l'eau par l'évaporation au bain-marie, et l'on achève la concentration dans le vide.

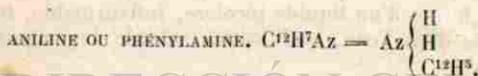
L'oxyde de tétréthylammonium est une base très-remarquable à cause de son énergie ; elle agit non-seulement sur les couleurs végétales, mais sur l'épiderme qu'elle corrode de la même manière que la potasse et la soude ; elle saponifie les corps gras comme la potasse ; décompose l'éther oxalique en alcool et en acide oxalique qui reste combiné avec elle, et dégage même à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux ; enfin, ses réactions sur les sels métalliques sont les mêmes que celles des alcalis minéraux.



Cette base s'obtient en décomposant par la potasse l'éther cyanique de l'huile de pomme de terre.

L'amyamine pure est un liquide incolore, fluide et très-léger ; son odeur rappelle à la fois celle de l'ammoniaque et celle des composés amyliques : elle est très-caustique. Sa densité est 0,7503 à 18 degrés. Elle bout à 95° ; à l'approche d'une bougie enflammée, elle brûle avec une flamme éclairante et livide sur les bords ; exposée à l'air, elle en absorbe lentement l'acide carbonique ; elle se mêle à l'eau en toutes proportions ; sa dissolution précipite presque tous les sels métalliques.

La diamylamine, la triamylamine et la tétramylamine ont été obtenues par les mêmes procédés que les composés correspondants de l'éthyle.



On avait annoncé depuis longtemps que les matières azotées neutres donnent naissance, par la distillation, à des alcalis organiques volatils.

MM. Runge et Hofmann sont en effet parvenus à retirer de l'huile de houille trois alcalis volatils particuliers.

Les huiles qui proviennent de la distillation de la houille peu-

vent être divisées en huiles plus lourdes et en huiles plus légères que l'eau.

Les bases se trouvent dans l'huile pesante.

Pour préparer les deux bases que M. Hofmann a nommées *kyanol* ou *aniline* et *leukol* ou *quinoléine*, on sature l'huile de houille plus lourde que l'eau par du gaz chlorhydrique ; on traite l'huile par l'eau qui dissout les chlorhydrates d'aniline et de quinoléine, et l'on décompose ces deux sels par la chaux.

On obtient ainsi un mélange des deux alcalis liquides qu'on soumet à la distillation : l'aniline distille en premier lieu, et la quinoléine passe à la fin de la distillation.

L'aniline se produit en outre dans un grand nombre de circonstances, elle a été nommée successivement *crystallin* par M. Unverdorben ; *aniline* par M. Fritzsche, et *benzidame* par M. Zinin.

L'aniline se forme :

1° En chauffant dans un tube fermé de l'acide phénique saturé d'ammoniaque : c'est ce qui l'a fait considérer comme l'amide de l'acide phénique ;

2° Dans l'action de la potasse alcoolique, du sulfhydrate d'ammoniaque, ou d'un autre agent de réduction, sur la nitrobenzine ;

3° Dans la distillation de l'acide anthranilique et de l'acide carbanilique, qui se dédoublent en acide carbonique et en aniline (MM. Fritzsche et Chancel) ;

4° Dans l'action de la potasse sur l'indigo ou sur l'isatine ;

5° Dans la distillation de la chaux avec la nitrobenzine ou la salicylamide.

On obtient surtout l'aniline avec facilité en chauffant avec un excès de potasse l'indigo, qui donne ainsi de 18 à 20 pour 100 d'aniline.

L'aniline est liquide, incolore ; elle ne se solidifie pas à — 20 degrés ; elle forme sur le papier des taches qui disparaissent par la chaleur ; elle bout à 182 degrés. Elle est peu soluble dans l'alcool, et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur est égale à 3,022 (M. Barral).

La formule  $\text{C}^12\text{H}^7\text{Az}$  correspond à 4 volumes de vapeur d'aniline.

La saveur de l'aniline est brûlante : cette base est plus lourde que l'eau. Sa densité est de 1,028. Lorsqu'on l'expose à l'air, elle se résinifie et verdit le sirop de violettes.

L'aniline n'exerce aucune action sur la lumière polarisée (Laurent).

L'aniline dissout à chaud le soufre, le phosphore ; elle paraît

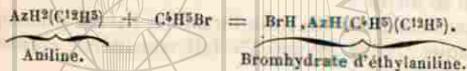
être vénéneuse ; elle est sans action sur le papier de tournesol.

Quand on retire l'aniline de sa combinaison avec l'acide oxalique, on obtient un hydrate qui a pour formule  $C^{12}H^7Az,HO$ .

L'aniline colore en bleu violet les hypochlorites alcalins ; cette réaction est caractéristique. On l'a appliquée à la teinture et à l'impression des tissus. L'aniline forme des sels cristallisés avec les différents acides, et précipite le chlorure de mercure.



Cette base s'obtient à l'état de bromhydrate quand on fait réagir l'aniline sur l'éther éthylbromhydrique :



(M. HOFMANN.)

En décomposant ce sel par une dissolution de potasse, on voit surnager une huile que l'on décante avec une pipette et que l'on distille après l'avoir fait digérer sur de la potasse en morceaux ; on obtient ainsi un liquide huileux, incolore et très-réfringent, dont l'odeur diffère peu de celle de l'aniline. L'éthylaniline bout à 204 degrés ; avec le chlorure de chaux, elle ne donne pas la réaction caractéristique de l'aniline ; l'acide chromique sec en détermine l'inflammation.

Elle se combine avec les acides, et forme des sels très-solubles et difficilement cristallisables.

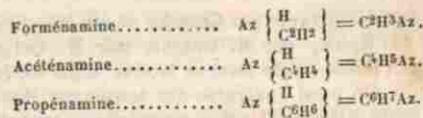
La diéthylaniline s'obtient par l'action de l'éthylaniline sur l'éther bromhydrique. Elle a pour formule :



#### BASES VOLATILES DÉRIVÉES DE LA LIQUEUR DES HOLLANDAIS.

En faisant réagir à 100°, dans un tube fermé, l'alcool ammoniacal sur la liqueur des Hollandais bromée, M. Cloëz a obtenu trois bases volatiles fort remarquables qu'on peut regarder comme dérivées de l'ammoniaque. Voici les noms et les formu-

les de ces bases, supposées anhydres, telles qu'elles existent dans les sels qu'elles forment avec l'acide chlorhydrique :



Dans ces formules, on peut admettre que le méthylène  $C^2H^2$ , l'éthylène (ou hydrogène bicarboné)  $C^4H^4$ , le propylène  $C^6H^6$ , remplacent 2 équivalents d'hydrogène. Chacun de ces gaz correspond en effet à 4 volumes et  $H^2$  représente aussi 4 volumes.

Les bases volatiles autres que l'ammoniaque réagissent aussi sur la liqueur des Hollandais bromée, en formant des bases analogues aux précédentes. Les hydrocarbures bromés ou chlorés de la formule générale  $C^{2n}H^{2n}Br^2$  ou  $C^{2n}H^{2n}Cl^2$  donnent aussi des composés basiques bien définis quand on les traite à chaud par l'alcool ammoniacal.

#### QUINOLÉINE. $C^{18}H^{17}Az$ .

Le leukol a été découvert par M. Runge dans le goudron de houille. M. Hofmann a reconnu que cette substance jouit de propriétés alcalines. Gerhardt a constaté l'identité du leukol et de la quinoléine qu'il a découverte en distillant certains alcalis organiques avec la potasse.

Cette base est liquide, incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et brûlante. Elle est très-combustible. Un froid de — 20 degrés ne la solidifie pas ; elle se résinifie à l'air. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, les huiles fixes et les huiles volatiles. Elle entre en ébullition à 239 degrés. Sa densité est égale à 1,082. Elle ne colore pas les hypochlorites alcalins et ne forme pas avec les acides des sels cristallisables.

Les sels de quinoléine sont précipités par les bichlorures de mercure et de platine, et forment des composés cristallins. La quinoléine produit avec l'eau un hydrate qui a pour composition  $C^{18}H^{17}Az,3HO$ . Cet hydrate, chauffé à 100 degrés, perd 2 équivalents d'eau et devient  $C^{18}H^{17}Az,HO$ .

La quinoléine est constamment accompagnée d'une autre base, la lépidine  $C^{20}H^{19}Az$ , plus volatile que la quinoléine (M. Williams).

CONINE.  $C^{10}H^{15}Az$ .

La conine fut découverte par Gieseke et étudiée plus tard par Ch. Boutron et Henri, par M. Geiger, par M. Ortigosa et par MM. Kekulé et Planta. Cette base se trouve dans toutes les parties de la ciguë. On peut l'extraire des semences, des feuilles et des tiges de cette plante; il est à remarquer, toutefois, que la ciguë desséchée ne donne pas de conine.

On prépare ordinairement la conine en distillant les semences de ciguë avec la potasse : la liqueur qui passe à la distillation contient un mélange de conine et d'ammoniaque; on la sature par l'acide sulfurique, et l'on traite le produit par l'alcool froid, qui ne dissout que le sulfate de conine; on décompose ce sulfate par la potasse, qui détermine la séparation de la conine; on peut alors distiller la liqueur ou la traiter par l'éther, qui dissout cette base.

La conine est incolore, oléagineuse, plus légère que l'eau. Sa densité est égale à 0,89. Elle a une odeur pénétrante et désagréable; elle bout à 170 degrés; elle se résinifie lorsqu'on l'expose à l'air; elle est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La conine est très-vénéneuse; elle agit instantanément sur l'économie animale à la dose de 1/8 de gramme.

Les sels de conine sont acrés, incristallisables et vénéneux. Ils devraient être employés en pharmacie et remplacer les extraits de ciguë, qui s'allèrent avec tant de facilité.

NICOTINE.  $C^{10}H^{14}Az^2$ .

Cette substance a été découverte par MM. Reimann et Posselt, étudiée par MM. Boutron et Henry, obtenue pure pour la première fois et analysée par M. Barral, et retrouvée depuis par M. Melsens dans la fumée de tabac. En dernier lieu, les propriétés de la nicotine ont été examinées avec le plus grand soin par M. Schlösing, qui a donné un procédé pour la préparer en grande quantité, et qui a fait connaître en même temps une méthode ingénieuse pour la doser exactement dans toute espèce de tabac.

Pour préparer la nicotine, on fait bouillir dans l'eau les feuilles de tabac grossièrement hachées; la dissolution est filtrée sur une toile et concentrée jusqu'à consistance sirupeuse : on traite l'extrait par le double de son volume d'alcool à 36 degrés, qui

forme un dépôt considérable de matières noires, et dissout les sels de nicotine en se colorant en brun. Après la décantation et la concentration de la liqueur, on la traite par une dissolution de potasse et on l'agite vivement avec de l'éther. La nicotine, éliminée par la potasse, se dissout dans l'éther avec d'autres matières jaunâtres.

Pour la purifier, il faut précipiter la nicotine de sa dissolution en y ajoutant peu à peu de l'acide oxalique en poudre : l'oxalate de nicotine, insoluble dans l'éther, forme au fond du vase une couche sirupeuse qu'on lave en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther pur. Il est facile d'en retirer ensuite la nicotine en renouvelant le traitement par la potasse et l'éther.

La dissolution étherée de nicotine est distillée au bain-marie, puis transvasée dans une cornue où circule un courant d'hydrogène sec; on l'expose dans un bain d'huile, pendant un jour, à une chaleur de 140 degrés, afin d'éliminer entièrement l'eau, l'éther et l'ammoniaque; on élève ensuite la température à 180 degrés; la nicotine passe alors goutte à goutte et parfaitement pure.

Ce procédé permet de retirer 400 grammes au moins de nicotine d'une dizaine de kilogrammes de tabac de Virginie.

Quand on opère avec du tabac du Lot, on peut se dispenser du traitement par l'alcool, car la dissolution aqueuse de ce tabac dépose, par la concentration, la majeure partie des matières étrangères, consistant surtout en malate de chaux et albumine noire.

On peut aussi retirer la nicotine du produit de la distillation des feuilles de tabac avec la potasse, en faisant dissoudre dans la liqueur distillée du sel marin, du carbonate de potasse, du chlorure de calcium, ou tout autre sel soluble qui détermine la séparation de la nicotine.

**Propriétés.** — La nicotine est un liquide incolore, tant qu'on la conserve dans des tubes bouchés, mais prenant peu à peu une couleur d'un brun foncé quand il est exposé à l'air; d'une odeur âcre, d'une saveur brûlante, d'une densité égale à 1,024; il est très-vénéneux. Ses vapeurs sont si irritantes, qu'on a peine à respirer dans un appartement où l'on en a vaporisé une goutte. Sa densité de vapeur est égale à 5,607 (M. Barral).

La nicotine se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses et les essences. Elle bout à 250 degrés.

C'est un alcali puissant, neutralisant tous les acides, précipitant de leurs dissolutions les oxydes de presque tous les métaux; elle n'est déplacée de ses combinaisons salines que par l'ammo-

niaque et les bases des deux premières sections, l'alumine exceptée.

Ses sels sont très-déliquescents : quelques-uns, tels que le tartrate, l'oxalate, le phosphate, cristallisent lentement dans un air sec : ces mêmes sels cristallisent mieux avec un excès d'acide. L'alcool les dissout, mais la plupart sont à peu près insolubles dans l'éther ; cependant l'acétate s'y dissout notablement.

La nicotine absorbe l'acide chlorhydrique sec, et tend alors à former des aiguilles cristallines ; mais la combinaison est difficile, parce qu'il se forme à la surface de la nicotine une croûte qui protège les portions d'alcali non attaquées. A chaud, la nicotine absorbe rapidement l'acide chlorhydrique et se colore en rouge.

Lorsqu'on verse de la nicotine étendue d'eau dans une dissolution de sublimé corrosif, on obtient un précipité blanc peu soluble : c'est un chlorure double. Quand la nicotine a été légèrement sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas immédiatement de précipité, mais, au bout de quelque temps, on voit apparaître des aiguilles cristallines formées par la combinaison du chlorhydrate de nicotine avec le chlorure de mercure.

Exposée à l'air, la nicotine absorbe de l'humidité ; mais elle n'a pas une grande affinité pour l'eau, car elle la perd dans un air desséché par de l'acide sulfurique ; elle y perd également l'éther et l'ammoniaque qu'elle peut tenir en dissolution.

La nicotine est excessivement vénéneuse ; une petite quantité de cette base suffit pour tuer instantanément un animal de forte taille ; son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide prussique.

#### CORPS NEUTRES.

##### LIGNEUX.

On a considéré pendant longtemps le tissu fibreux du bois, dépouillé par l'action des dissolvants des petites quantités de matières étrangères qu'il contient, comme étant un principe immédiat pur ; mais M. Payen a démontré que la substance qui était considérée comme du ligneux pur est un mélange de différents corps, et qu'elle résulte de la juxtaposition de cellules allongées, tapissées intérieurement d'une matière dure et amorphe qui se trouve en couches plus ou moins irrégulières.

On peut donc dire que chaque cellule du bois est formée prin-

cipalement de deux substances, la cellulose et la matière incrustante dont la composition paraît être assez complexe. On trouve en outre dans les cellules une matière azotée qui est souvent assez abondante et qui paraît précéder la formation des cellules dans le cambium.

##### CELLULOSE.

La cellulose a pour composition  $C^{12}H^{10}O^{10}$ . Elle est isomérique avec l'amidon.

La cellulose constitue en grande partie le vieux linge, la charpie, le papier et la moelle de sureau. Le papier à filtre de Suède, dit papier *Berzelius*, est de la cellulose presque pure.

Pour l'obtenir dans un état de pureté absolue, il suffit de traiter successivement ces diverses matières par l'eau, l'alcool, l'éther, par des acides faibles et des alcalis étendus ; on peut encore préparer la cellulose avec du coton commun, ou bien avec la moelle de l'*yschynomene paludosa* qui fournit le papier de riz.

Les spongioles des racines des jeunes plantes donnent aussi facilement de la cellulose pure ; mais la purification de la cellulose présente de grandes difficultés, lorsque les tissus organiques qui la contiennent sont fortement organisés, comme dans les feuilles. La cellulose contenue dans le ligneux se retrouve en grande partie dans les excréments des ruminants ; la cellulose n'est pas digérée, tandis que les autres parties du ligneux sont complètement absorbées.

La cellulose pure est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, les huiles fixes et les huiles volatiles. Sa densité est 1,525.

La cellulose se dissout dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, préparé par l'action de l'ammoniaque sur la tournure de cuivre ou par la dissolution de l'oxyde de cuivre hydraté dans l'ammoniaque. Les acides la précipitent de cette dissolution (M. Schweitzer).

L'eau désagrège assez facilement la cellulose, lorsque son organisation n'est pas très-avancée.

L'acide sulfurique la dissout sans la colorer et la transforme en dextrine, puis en glucose. Pour opérer cette transformation, on fait réagir 440 parties d'acide sulfurique sur 100 parties de charpie. Le mélange forme un magma gommeux ; on le sature par la craie, on filtre, et l'on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du glucose (Braconnot).

Sous l'influence des acides, la cellulose paraît se modifier complètement. En effet, la cellulose traitée par l'acide sulfurique

niaque et les bases des deux premières sections, l'alumine exceptée.

Ses sels sont très-déliquescents : quelques-uns, tels que le tartrate, l'oxalate, le phosphate, cristallisent lentement dans un air sec : ces mêmes sels cristallisent mieux avec un excès d'acide. L'alcool les dissout, mais la plupart sont à peu près insolubles dans l'éther ; cependant l'acétate s'y dissout notablement.

La nicotine absorbe l'acide chlorhydrique sec, et tend alors à former des aiguilles cristallines ; mais la combinaison est difficile, parce qu'il se forme à la surface de la nicotine une croûte qui protège les portions d'alcali non attaquées. A chaud, la nicotine absorbe rapidement l'acide chlorhydrique et se colore en rouge.

Lorsqu'on verse de la nicotine étendue d'eau dans une dissolution de sublimé corrosif, on obtient un précipité blanc peu soluble : c'est un chlorure double. Quand la nicotine a été légèrement sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas immédiatement de précipité, mais, au bout de quelque temps, on voit apparaître des aiguilles cristallines formées par la combinaison du chlorhydrate de nicotine avec le chlorure de mercure.

Exposée à l'air, la nicotine absorbe de l'humidité ; mais elle n'a pas une grande affinité pour l'eau, car elle la perd dans un air desséché par de l'acide sulfurique ; elle y perd également l'éther et l'ammoniaque qu'elle peut tenir en dissolution.

La nicotine est excessivement vénéneuse ; une petite quantité de cette base suffit pour tuer instantanément un animal de forte taille ; son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide prussique.

#### CORPS NEUTRES.

##### LIGNEUX.

On a considéré pendant longtemps le tissu fibreux du bois, dépouillé par l'action des dissolvants des petites quantités de matières étrangères qu'il contient, comme étant un principe immédiat pur ; mais M. Payen a démontré que la substance qui était considérée comme du ligneux pur est un mélange de différents corps, et qu'elle résulte de la juxtaposition de cellules allongées, tapissées intérieurement d'une matière dure et amorphe qui se trouve en couches plus ou moins irrégulières.

On peut donc dire que chaque cellule du bois est formée prin-

cipalement de deux substances, la cellulose et la matière incrustante dont la composition paraît être assez complexe. On trouve en outre dans les cellules une matière azotée qui est souvent assez abondante et qui paraît précéder la formation des cellules dans le cambium.

##### CELLULOSE.

La cellulose a pour composition  $C^{12}H^{10}O^{10}$ . Elle est isomérique avec l'amidon.

La cellulose constitue en grande partie le vieux linge, la charpie, le papier et la moelle de sureau. Le papier à filtre de Suède, dit papier *Berzelius*, est de la cellulose presque pure.

Pour l'obtenir dans un état de pureté absolue, il suffit de traiter successivement ces diverses matières par l'eau, l'alcool, l'éther, par des acides faibles et des alcalis étendus ; on peut encore préparer la cellulose avec du coton commun, ou bien avec la moelle de l'*yschornome paludosa* qui fournit le papier de riz.

Les spongioles des racines des jeunes plantes donnent aussi facilement de la cellulose pure ; mais la purification de la cellulose présente de grandes difficultés, lorsque les tissus organiques qui la contiennent sont fortement organisés, comme dans les feuilles. La cellulose contenue dans le ligneux se retrouve en grande partie dans les excréments des ruminants ; la cellulose n'est pas digérée, tandis que les autres parties du ligneux sont complètement absorbées.

La cellulose pure est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, les huiles fixes et les huiles volatiles. Sa densité est 1,525.

La cellulose se dissout dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, préparé par l'action de l'ammoniaque sur la tournure de cuivre ou par la dissolution de l'oxyde de cuivre hydraté dans l'ammoniaque. Les acides la précipitent de cette dissolution (M. Schweitzer).

L'eau désagrège assez facilement la cellulose, lorsque son organisation n'est pas très-avancée.

L'acide sulfurique la dissout sans la colorer et la transforme en dextrine, puis en glucose. Pour opérer cette transformation, on fait réagir 440 parties d'acide sulfurique sur 100 parties de charpie. Le mélange forme un magma gommeux ; on le sature par la craie, on filtre, et l'on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du glucose (Braconnot).

Sous l'influence des acides, la cellulose paraît se modifier complètement. En effet, la cellulose traitée par l'acide sulfurique

concentré acquiert la propriété de se colorer en bleu par l'iode (M. Payen).

Du reste, la cellulose que l'on trouve à l'état rudimentaire dans certaines plantes cryptogames se colore en bleu sous l'influence de l'iode; mais lorsque la cellulose est fortement agrégée, elle ne se colore plus par l'iode.

Les acides, même étendus, agissent à la longue sur la cellulose, la colorent en brun et la rendent friable: c'est ainsi qu'une pâte à papier qui n'a pas été complètement débarrassée d'acide par les lavages donne un papier qui est sans consistance et qui se colore à l'air en jaune ou en brun.

La cellulose, plongée dans l'acide azotique fumant, se combine avec l'acide sans changer de forme et constitue un corps très-inflammable qui sera décrit plus loin sous le nom de pyroxyline, ou fulmi-coton.

On voit que toutes ces réactions tendent à rapprocher la cellulose de l'amidon et semblent démontrer que ces deux corps sont des modifications isomériques de la même substance. Du reste, en observant la cellulose dans ses différents états naturels, on reconnaît qu'elle offre des degrés de cohésion très-différents, depuis les fibres résistantes des plantes ligneuses et textiles jusqu'aux membranes friables qui forment le tissu des cryptogames; la cellulose se rapproche alors beaucoup de la substance amylacée.

Les dissolutions alcalines étendues n'exercent pas d'action sensible sur la cellulose; il en est de même du chlore. Les opérations du blanchiment des tissus de chanvre, de lin et de coton sont fondées sur ces propriétés.

Cependant le chlore ou les alcalis employés en excès finissent par désagréger la cellulose et la détruire complètement; l'hyPOCHLORITE de chaux donne les mêmes résultats.

L'enveloppe des tuniciers, qui appartient aux derniers échelons de l'organisation animale, présente tous les caractères de la cellulose (MM. Lœwig et Kœliker).

La cellulose faiblement agrégée, comme celle qu'on trouve dans le parenchyme des jeunes feuilles, les lichens, les périsspermes de certains fruits, peut servir d'aliment comme la matière amylacée. Sous la forme de tubes longs plus ou moins épais et fortement agrégés, elle constitue les filaments de diverses plantes textiles, du lin, du chanvre, du coton, de l'agave, du *phormium tenax*, du bananier, de l'*urtica nivea*, qui servent à la fabrication des fils, des cordes, des tissus, des papiers, du carton, de la pyroxyliné.

On peut découvrir la présence du coton dans les tissus de lin

en employant l'acide sulfurique concentré, qui dissout plus facilement le coton que le lin (M. Kindt).

On a proposé, dans le même but, de tremper le tissu dans l'huile; les fils de lin deviennent translucides; tandis que ceux de coton restent blancs (M. Leykauf).

On peut constater la présence des fibres du *phormium tenax* dans le chanvre en employant l'acide azotique: les fils de phormium prennent une coloration rouge très-foncée, tandis que le chanvre se colore seulement en jaune pâle (M. Vincent).

L'amidon se rencontre dans le chanvre à l'état normal. Certaines parties du chanvre bleuissent par la teinture d'iode et donnent toutes les réactions de l'amidon. Les fils de chanvre écrus qu'on trouve dans le commerce contiennent aussi quelquefois des quantités très-sensibles d'amidon. L'amidon contenu dans les fils écrus n'est pas toujours éliminé par un blanchissage opéré à une température inférieure à l'eau bouillante: il faut, pour l'enlever, des lavages prolongés à 100 degrés (M. Malaguti).

Les toiles naturellement amylacées abandonnent à l'eau bouillante 1 milligramme d'amidon par centimètre carré.

Le dépôt mucilagineux qu'on observe quelquefois dans les dissolutions de sucre contenant de l'acide carbonique est formé en grande partie d'une matière insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis, qui présente la composition et les propriétés de la cellulose. Cette matière n'offre aucune des réactions des gommés, des sucres et de l'amidon. Elle donne de l'acide oxalique lorsqu'on la traite par l'acide azotique (M. Tilley).

La matière incrustante prédomine dans les bois durs; elle est abondante dans les noyaux de fruits: c'est elle qui forme les concrétions pierreuses de certaines poires. Elle est déposée en couches plus ou moins épaisses et irrégulières dans les cellules allongées des tissus ligneux. Elle est plus abondante dans le cœur que dans l'aubier. Elle est souvent colorée en jaune ou en brun; on la trouve en plus grande quantité dans les bois lourds et durs que dans les bois blancs et légers.

On peut extraire la matière incrustante du bois, en broyant celui-ci pendant un certain temps dans un mortier. La matière incrustante, qui est friable, est séparée par un tamisage; on la purifie ensuite par l'alcool. La matière incrustante diffère par sa composition de la cellulose; elle contient plus d'hydrogène que

la cellulose et ne peut pas être représentée dans sa composition par du carbone et de l'eau. La matière incrustante, contenant un excès de carbone et d'hydrogène par rapport à l'oxygène, donne plus de chaleur par la combustion que la cellulose ; aussi les bois durs, qui sont riches en matière incrustante, ont un pouvoir calorifique notablement plus élevé que les bois tendres.

La composition des bois varie donc avec les proportions de cellulose et de matière incrustante qu'ils contiennent.

La matière incrustante se colore en noir par l'acide sulfurique, et se dissout dans l'eau de chlore. Ces deux propriétés permettent de la distinguer de la cellulose ; ainsi la partie du bois qui noircit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré n'est pas la cellulose, mais bien la matière incrustante.

(\*) COMPOSITION CHIMIQUE DES TISSUS DES VÉGÉTAUX.

Nous donnerons ici le résumé des travaux qui ont été publiés récemment, dans le but d'établir la composition chimique des tissus des végétaux (Fremy).

Au lieu de considérer ces tissus comme formés essentiellement par une seule substance, la cellulose, qui serait différemment agrégée et incrustée de matières organiques ou minérales diverses, on admet qu'ils contiennent des principes immédiats particuliers et que la composition chimique des tissus organiques varie avec le rôle physiologique que ces organes doivent jouer dans la végétation.

Dans quelques cas les principes organiques des tissus ne présentent pas entre eux des différences bien considérables et paraissent dériver d'un même corps qui se trouverait dans la végétation sous plusieurs états isomériques ; mais aussi, dans d'autres cas, ces substances s'éloignent les unes des autres par leur composition élémentaire et leurs propriétés générales.

On est arrivé ainsi à signaler dans la végétation les tissus suivants : Les tissus cellulotiques, les tissus pectosiques, les tissus épidermiques et les tissus vasculaires.

1° Les *tissus cellulotiques* présentent quelques caractères communs que nous allons signaler ; ils ont pour base une substance ternaire qui peut être représentée dans sa composition par du carbone et de l'eau ; sous l'influence de quelques réactifs, tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique ou la potasse, ils acquièrent la propriété de bleuir par l'iode : il ne faut pas confondre cette coloration avec celle qui est produite directement par l'amidon que l'on soumet à l'action de l'iode : tandis que l'iodure

d'amidon résiste assez longtemps à l'action de l'eau froide et qu'il se décolore vers 100 degrés, la substance bleue produite par l'action de l'iode sur les tissus cellulotiques modifiés par les réactifs, se décolore immédiatement par l'eau froide. Les tissus cellulotiques se dissolvent sans éprouver de coloration dans l'acide sulfurique concentré, forment d'abord une combinaison que l'eau précipite et se transforment ensuite en dextrine et en glucose. Ils se dissolvent dans le réactif cuivrique que l'on obtient en faisant passer à plusieurs reprises de l'ammoniaque sur la tournure de cuivre : quelquefois cette dissolution se fait immédiatement, souvent aussi elle ne s'opère que quand les tissus ont éprouvé l'action de l'eau bouillante ou celle des acides et des alcalis.

Tels sont les caractères distinctifs des tissus cellulotiques : les différences s'observent lorsqu'on fait agir sur eux des réactifs tels que les acides, les alcalis, le réactif ammoniaco-cuivrique, etc. ; on constate alors des réactions différentielles si tranchées, que l'on doit donner à ces principes immédiats des noms particuliers. Ainsi les fibres corticales, les parois utriculaires de certains fruits ou de quelques racines, le coton, ont pour base la cellulose.

Plusieurs tissus utriculaires, tels que ceux qui constituent la moelle ou les rayons médullaires des arbres, sont formés par une substance qui a reçu le nom de *paracellulose*.

Les fibres ligneuses ont pour base une matière qui a été nommée *fibrose*.

Le tissu des champignons paraît différer également des précédents et avoir pour base un principe immédiat particulier.

2° Les *tissus pectosiques* dérivent d'une substance qui a été étudiée sous le nom de *pectose* ; ils se déposent surtout sur les parois internes des cellules de fruits et de racines ; ils sont caractérisés par l'action des alcalis qui les transforment en pectates et par celle des acides qui les changent en pectine.

Ils s'éloignent par leur composition des tissus cellulotiques ; car ils dérivent d'une molécule qui peut être représentée d'une manière générale par la formule  $(C^8H^5O^7)^n$ .

3° Viennent les *tissus épidermiques* ; ils diffèrent des précédents par leur composition élémentaire ; ils contiennent souvent un grand excès de carbone et d'hydrogène.

Ainsi l'enveloppe des pommes de terre contient 62 p. 100 de carbone et 7 p. 100 d'hydrogène. Le liège donne à l'analyse élémentaire 65 p. 100 de carbone et 8 p. 100 d'hydrogène (M. Mitscherlich).

La membrane épidermique des fruits peut contenir 73 p. 100

de carbone et 12 p. 100 d'hydrogène; elle est formée par un principe immédiat, étudié sous le nom de *cutine*, qui se saponifie par l'action des alcalis (Fremy).

La substance épidermique qui constitue le liège a été étudiée par M. Chevreul sous le nom de *subérine*; c'est elle qui produit l'acide subérique, par l'action de l'acide azotique.

Les cellules et les fibres ligneuses présentent souvent à leurs parties externes des membranes épidermiques qui offrent une certaine analogie avec les précédentes et qui sont caractérisées par leur insolubilité dans l'acide sulfurique concentré (MM. Mulder, Harting et Hartig).

4° Les *tissus vasculaires* sont formés par un principe immédiat nouveau, ayant quelque analogie avec la cutine et qui a été étudié sous le nom de *vasculose*.

Telle est à peu près dans son ensemble la composition du tissu des végétaux: on voit qu'à l'aide de quelques réactifs la chimie peut aujourd'hui caractériser des organes qui diffèrent entre eux par leurs fonctions physiologiques.

D'après les idées qui viennent d'être exposées, le bois ne serait pas formé par la cellulose et des matières incrustantes, mais bien par la fibrose et la paracellulose: l'excès d'hydrogène et de carbone que l'on constate dans les bois durs serait dû en grande partie aux substances épidermiques qui recouvrent les fibres ou les utricules et à la vasculose.

(\*) PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU BOIS ET DES COMBUSTIBLES.

Le bois est plus dense que l'eau; il ne flotte qu'à cause de l'air qu'il contient dans ses pores. La densité d'un bois blanc, d'érable ou de sapin, est égale à 1,46; celle des bois lourds, de chêne ou de hêtre, s'élève à 1,53. Du reste, l'âge, le climat, la nature du sol, exercent une grande influence sur la densité d'une même espèce de bois.

Le bois vert contient, en moyenne, 40 pour 100 d'eau; par une dessiccation à la température de 8 à 10 degrés, il n'en perd que 25 pour 100. C'est dans cet état que se trouve ordinairement le bois, qui contient par conséquent le quart de son poids d'eau. Cette eau est évidemment nuisible à la combustion; elle absorbe une grande quantité de chaleur pour passer à l'état de vapeur. Dans certaines usines, on fait sécher le bois avant de l'employer. Le bois desséché à 100 degrés et exposé de nouveau à l'air, à la température ordinaire, reprend de 8 à 12 pour 100 d'eau.

Les bois contiennent, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène qui constituent leur partie combustible, un certain nombre de substances minérales fixes qui forment les cendres. La proportion des cendres est toujours très-faible, et varie, du reste, dans le même végétal. Ainsi les feuilles et l'écorce des bois donnent plus de cendres que les branches; les branches en donnent plus que le tronc. Nous indiquerons ici les quantités de cendres que laissent les principaux bois:

	Cendres.
Peuplier, érable, bourdaine, liège.....	0,0020
Buis.....	0,0036
Chêne écorcé, fusain, frêne, aune, sapin, pin, noisetier, bouleau.....	0,0040
Épine.....	0,0050
Tremble.....	0,0060
Toile de fil.....	0,0090
Coton blanc.....	0,0100
Ecorce de chêne.....	0,0120
Asjon, chêne.....	0,0160
Fagots.....	0,0220
Fougères.....	0,0450

(M. BERTHIER.)

Les cendres de bois se composent de sels alcalins solubles qui sont formés par la combinaison de la potasse et de la soude avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, et de matières insolubles qui contiennent de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer, de manganèse et de la silice.

Le bois se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; il commence à s'altérer vers 140 degrés.

Les produits de la distillation du bois varient avec la nature du ligneux et la température à laquelle on le décompose. On obtient constamment dans cette distillation un dégagement de gaz inflammable, de l'eau qui tient en dissolution de l'acide acétique et de l'esprit de bois, de l'acétate de méthylène et différentes substances goudronneuses. Nous donnons ici la composition des gaz qui se produisent au commencement et à la fin de la distillation du bois.

Gaz dégagés au commencement de la distillation:

Acide carbonique.....	44,9
Oxyde de carbone.....	56,8
Hydrogène.....	16,8
Azote et perte.....	1,5
	100,0

Gaz dégagés à la fin de la distillation :

Acide carbonique.....	29,2
Oxyde de carbone.....	24,9
Hydrogène.....	44,2
Azote et perte.....	1,7
	100,0

Le résidu de la distillation est du charbon qui conserve la forme du bois. Les quantités de charbon produit varient avec la rapidité même de la distillation : on en obtient de 13 à 28 pour 100.

Les bois d'un tissu compacte et serré, comme le chêne, le hêtre, le charme, se carbonisent plus lentement que les bois blancs, et laissent ainsi un dépôt de charbon plus considérable. Les charbons produits par les bois légers brûlent rapidement et avec flamme.

On emploie dans quelques hauts fourneaux un combustible que l'on désigne sous le nom de *bois torréfié* ou de *bois roux*. On le prépare en plaçant du bois ordinaire dans des cylindres de fonte qui sont chauffés par la flamme perdue des hauts fourneaux ; le bois perd ainsi jusqu'à 50 pour 100 de son poids, et produit en brûlant plus de chaleur que le bois ordinaire.

Lorsqu'on traite le bois par l'acide sulfurique, on obtient, comme nous l'avons dit précédemment, de la dextrine et du glucose ; mais il se forme, en outre, dans cette réaction, un acide double qui a pour formule  $2\text{SO}^3, \text{C}^6\text{H}^{18}\text{O}^{18}$  et que l'on nomme *acide végéto-sulfurique*.

Pour obtenir cet acide, on traite le bois par un grand excès d'acide sulfurique ; on sature ensuite l'acide par le carbonate de plomb qui forme du sulfate de plomb insoluble et du *végéto-sulfate de plomb* soluble ; on filtre la liqueur et l'on décompose le sel de plomb soluble par l'hydrogène sulfuré, qui isole l'acide végéto-sulfurique. Cet acide possède une saveur fortement acide ; il se combine à toutes les bases et forme des sels cristallisables. Le ligneux paraît, du reste, se combiner avec l'acide sulfurique en plusieurs proportions.

Le bois s'altère facilement lorsqu'on l'expose à l'influence simultanée de l'air et de l'humidité ; il se colore, se désagrège et transforme l'oxygène de l'air en acide carbonique. C'est dans ces conditions que se forment le *terreau* et la *tourbe*.

## TOURBE.

La tourbe provient de l'altération qu'éprouvent dans les lieux marécageux les plantes aquatiques herbacées.

La tourbe se trouve en bancs horizontaux souvent fort épais ; on y rencontre quelquefois des débris de poteries et d'ustensiles divers qui prouvent son origine toute moderne.

On peut distinguer deux espèces de tourbes qui correspondent à des états de décomposition différents : 1° la *tourbe compacte*, qui est brune et dans laquelle on distingue quelques débris de végétaux ; 2° la *tourbe herbacée*, qui est spongieuse et formée de débris de végétaux très-faciles à reconnaître.

La tourbe s'exploite au printemps ; on l'extrait en briquettes qu'on laisse dessécher à l'air pendant l'été : elle éprouve alors un retrait de  $\frac{3}{5}$  à  $\frac{4}{5}$ . Le poids du mètre cube de la tourbe est, en général, compris entre 250 et 400 kilogrammes.

La tourbe se rapproche beaucoup du terreau par sa composition chimique : les alcalis étendus peuvent en extraire une quantité considérable d'acide ulmique.

Voici la composition d'une tourbe de Vulcaire, près d'Abbeville, qui était dans un état de décomposition avancée.

Cette tourbe avait été desséchée à 100 degrés avant l'analyse :

Hydrogène.....	5,63
Carbone.....	57,63
Oxygène.....	29,67
Azote.....	2,09
Cendres.....	5,58
	100,00 (M. REGNAULT.)

En comparant cette analyse à celle du ligneux, on voit que la proportion de carbone est plus considérable dans la tourbe que dans le ligneux, et que l'hydrogène se trouve en excès par rapport à l'oxygène.

La composition des cendres de la tourbe varie avec la nature des terrains qui avoisinent les gîtes tourbeux.

Le charbon que l'on fait avec la tourbe est, en général, très-friable et très-léger ; il est peu employé.

## (\*) COMBUSTIBLES FOSSILES.

## LIGNITE, HOUILLE ET ANTHRACITE.

On divise ordinairement les combustibles fossiles en trois grandes classes : lignite, houille et anthracite. L'anthracite et la houille se trouvent dans les terrains de transition et dans les terrains secondaires. Les lignites appartiennent aux terrains tertiaires.

Les combustibles fossiles proviennent évidemment de l'altération des substances végétales. On trouve, en effet, dans les lignites qui se rapprochent le plus de l'époque actuelle, des parties qui présentent des traces d'organisation végétale, et on peut ainsi rattacher les lignites aux bois fossiles et aux tourbes. On trouve également dans les lignites des parties qui présentent une grande analogie avec les houilles. Par la seule inspection, on peut constater dans les combustibles fossiles un passage graduel des substances ligneuses aux anthracites, qui sont formés presque exclusivement de carbone. Nous donnons ici, sous la forme de tableau, le résumé d'un travail de M. Regnault sur les combustibles fossiles, dans lequel se trouvent indiqués, par l'analyse, les changements que la substance ligneuse a éprouvés dans sa composition en se transformant successivement en lignite, en houille et en anthracite.

On peut tirer la conséquence suivante de ce tableau : la proportion de charbon laissée par un combustible fossile est d'autant plus grande que ce combustible renferme moins d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Le pouvoir calorifique des anthracites et des houilles est au moins égal à celui du charbon. A mesure qu'on se rapproche des combustibles de l'époque actuelle, le pouvoir calorifique diminue rapidement. Les bitumes seuls font exception à cette règle.

A mesure que la décomposition de la substance organique avance, la proportion d'oxygène et d'hydrogène diminue graduellement, tandis que la quantité de charbon augmente.

*Propriétés des houilles.* — Les houilles sont formées par un mélange de différents corps insolubles dans tous les dissolvants ordinaires, et que l'on n'a pu, par conséquent, séparer les uns des autres. La *propriété collante* des houilles, c'est-à-dire la facilité qu'elles ont de se ramollir et de se coller au feu, dépend en général du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène. Une houille est d'autant plus collante qu'elle contient un plus grand excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène. Quand la proportion d'hydrogène devient très-considérable, comme dans les bitumes, il ne reste plus sensiblement de coke ; presque tout le charbon passe alors à l'état de carbures d'hydrogène qui sont volatils.

Les *houilles grasses* et *dures* servent surtout à la fabrication d'un coke qui est peu boursoufflé, dense et doué d'une forte cohésion : il est d'un bon emploi pour la fusion des minerais de fer.

Les *houilles grasses maréchales*, ou les *houilles grasses à longue flamme*, conviennent surtout pour les forges ou pour le chauffage

DÉSIGNATION des COMBUSTIBLES.	LIEUX d'où ils proviennent.	NATURE DU COKE.	DENSITÉS.	CALORIQUE.	COMPOSITION.			LA CALCINATION. Coke laissé par	FOURNAIR CALORIFIQUE à la loi de WELTER.
					HYDROGÈNE	OXIGÈNE et AZOTE.	CENDRES.		
Anthracite.....	Pays de Galles.....	Pulvérisé.....	1,348	93,56	3,33	2,53	1,58	89,5	7300
Anthracite.....	Lanuro.....	Pulvérisé.....	1,362	89,77	4,67	3,09	4,57	90,0	6500
Houilles grasses et dures.....	Alais.....	Boursoufflé.....	1,322	89,27	4,85	4,47	1,44	77,7	7370
Houilles grasses maréchales.....	Rive-de-Gier (Grand-Croix).....	Tres-boursoufflé.....	1,298	87,45	5,14	5,03	1,78	68,5	7270
Houilles grasses à longue flamme.....	Lancashire (cas- nel coal).....	Boursoufflé.....	1,317	83,75	5,66	8,04	2,55	57,9	7050
Houilles grasses à longue flamme.....	Comentary.....	Boursoufflé.....	1,319	82,72	5,29	11,75	0,24	63,4	6730
Houilles sèches à longue flamme.....	Blauzy.....	Fritté.....	1,362	76,48	5,33	16,01	2,28	57,0	6230
Lignite parfait (ver- rain tertiaire).....	Dax.....	Pulvérisé.....	1,272	70,39	5,29	18,93	4,99	49,1	5790
Lignite imparfait.....	Grèce.....	Pulvérisé.....	1,185	61,20	5,00	24,78	9,02	38,9	4430
Bois fossile.....	Usnach.....	Pulvérisé.....	1,197	46,04	3,70	36,07	2,19	*	4320
Lignite passé au bitume.....	Billigen.....	Boursoufflé.....	1,157	73,79	7,46	13,79	4,96	27,4	6360
Asphalte.....	Cuba.....	Boursoufflé.....	1,063	79,18	9,30	8,72	2,80	9,0	7500

des fours à réverbère. Elles sont surtout employées dans la fabrication du gaz de l'éclairage, parce qu'elles donnent une grande quantité de produits gazeux. Le coke qu'elles produisent est boursouflé et ne convient pas en général aux applications métalliques.

Les houilles maigres, ou les houilles sèches à longue flamme, donnent un coke qui a peu de consistance. Elles sont employées pour chauffer les chaudières à vapeur, et sont appliquées aux usages qui n'exigent pas une haute température. Elles conviennent peu aux opérations métallurgiques.

La pyrite martiale se rencontre fréquemment dans les houilles et leur donne des propriétés fort nuisibles. En effet, le soufre qu'elles contiennent altère rapidement le fond des chaudières et modifie les propriétés des métaux avec lesquels le combustible se trouve en contact.

Les houilles donnent, par distillation, de l'eau, des gaz combustibles, de l'ammoniaque, des huiles empyréumatiques et des goudrons contenant plusieurs carbures d'hydrogène et notamment un carbure d'hydrogène solide, qui a reçu le nom de *naphthaline*. Nous examinerons les propriétés de ce corps en traitant des carbures d'hydrogène.

(\*) PROCÉDÉS DE CONSERVATION DU BOIS.

La conservation du bois est une des questions les plus importantes de la chimie appliquée à l'industrie. Le bois contient une substance azotée qui, agissant comme un ferment, en détermine la décomposition.

Plusieurs causes concourent à la destruction du bois; nous citerons principalement l'influence alternative de l'air et de l'humidité, les piqûres des insectes et certaines plantes de la famille des cryptogames qui croissent à la surface du bois et pénètrent souvent dans son intérieur. La matière azotée contenue dans le tissu ligneux sert à la fois de nourriture aux insectes et d'engrais aux champignons qui croissent sur le bois.

On sait depuis longtemps que les bois qui contiennent un principe résineux, tels que l'ébénier et le gaïac, ont toujours une grande durée; on a donc pensé à couvrir le bois de substances résineuses qui le préservent du contact de l'air et de l'humidité; on reconnut ensuite que les essences, la créosote, l'acide pyroligneux, le sulfate ou l'acétate de fer, le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre, l'acide arsénieux, peuvent être employés utilement pour conserver les bois. On s'est préoccupé

surtout de faire pénétrer les préservatifs dans les conduits capillaires du ligneux.

M. Bréant proposa le premier d'introduire des huiles dans l'intérieur des bois, à l'aide d'une forte pression: c'est ainsi que des planches imprégnées d'*huile de lin siccative*, employées comme tablier d'un pont sur la Seine, ont résisté pendant dix années, tandis que des planches du même bois non préparé se sont complètement détériorées en un très-petit nombre d'années.

Les moyens de pression employés étaient assez énergiques pour faire pénétrer l'alliage fusible de Darcet jusque dans les parties centrales des morceaux de bois les plus épais.

Toutefois ce procédé apporte dans le prix du bois une telle augmentation, que jusqu'à présent il n'a pas été appliqué industriellement.

M. Mohl a proposé d'introduire dans le tissu du bois de la vapeur qui, en se refroidissant, laisse un vide et détermine ainsi l'aspiration des liquides destinés à la préservation.

M. Boucherie s'est servi d'abord, pour la conservation des bois, de différentes solutions salines qu'il introduit dans les vaisseaux séveux au moyen de la force d'ascension qui détermine la sève à parcourir les tissus ligneux depuis la racine des arbres jusqu'à leur sommité garnie de feuilles.

On plonge l'arbre coupé dans une cuve contenant le liquide à absorber; pour que l'absorption ait lieu, il n'est pas nécessaire que l'arbre soit debout: l'expérience réussit avec un arbre couché, pourvu qu'il soit en contact avec le liquide, et même en pratiquant à la base de l'arbre tenant encore au sol par ses racines un trait de scie circulaire et en l'entourant d'une espèce de bassin qui contient le liquide: celui-ci ne tarde pas à être complètement absorbé et à pénétrer tous les tissus.

On peut, pour cette opération, supprimer toutes les branches et les feuilles latérales de l'arbre, pourvu qu'on réserve à son sommet une touffe de feuilles qui détermine l'ascension.

Les liquides employés varient avec les résultats qu'on veut obtenir. S'il s'agit de préserver les bois de la carie sèche ou humide, d'augmenter leur dureté et d'assurer leur conservation, M. Boucherie propose d'employer le pyrolignite de fer et le sulfate de cuivre; les chlorures terreux sont employés surtout pour conserver aux bois leur souplesse.

L'introduction des substances salines dans l'intérieur des bois présente le grand avantage de les préserver du *voilage*, des retraits, et les rend en quelque sorte incombustibles.

Le déplacement de la sève par les dissolutions salines est très-

prompt. Ainsi un peuplier, de 40 centimètres à sa base, a absorbé en six jours 3 hectolitres de pyrolignite ; un platane, de 30 centimètres, a absorbé 2 hectolitres de chlorure de calcium en sept jours. En 1843, il a été constaté dans la forêt de Compiègne, par des agents forestiers, que d'un hêtre, cubant 294 mètres, il a été déplacé, en vingt-quatre heures, 3060 litres de sève pure, qui ont été remplacés par 3210 litres de pyrolignite. Cette expérience intéressante permet d'établir le rapport qui existe entre le volume de la partie solide du bois et celui des fluides qui circulent dans les canaux séveux.

M. Boucherie a pensé que l'ébénisterie pourrait aussi profiter de ses procédés, en introduisant dans les pores du bois des substances pouvant donner naissance à des matières colorantes par leur décomposition mutuelle. C'est ainsi qu'avec un sel de fer et de la matière tannante, du prussiate de potasse, de l'acétate de plomb, du chromate de potasse, on produit dans le bois des veinages noirs, gris, bleus, jaunes, bruns, verts et d'autres teintes qu'on peut varier à l'infini.

L'expérience a déjà prononcé sur la valeur des procédés de M. Boucherie appliqués à la conservation des bois. Ainsi des traverses de bois destinées à la construction des chemins de fer ont été enfoncées dans la terre, après avoir été préparées par la méthode de M. Boucherie ; après plusieurs années, on les a retrouvées dans un état de parfaite conservation, tandis que des traverses de même bois non préparées et placées dans les mêmes circonstances, étaient entièrement décomposées.

Plusieurs chimistes ont proposé d'introduire dans le bois des matières colorantes ou conservatrices par un procédé très-simple, qui consiste à couper le tronc d'un arbre à sa base et à la naissance des branches, à mettre l'une des extrémités en communication, à l'aide de tissus imperméables, avec un réservoir contenant le liquide ; à l'autre extrémité, est adapté un appareil dans lequel on fait un vide partiel en dilatant l'air au moyen d'une petite quantité d'alcool que l'on enflamme dans un cylindre. Le liquide traverse l'arbre dans le sens seulement de sa longueur et en chassant devant lui la sève.

(\*) FABRICATION DU PAPIER.

Le papier est fabriqué, comme on le sait, avec des chiffons réduits à un état de division qui détruit en grande partie les filaments de cellulose qui les constituent.

Pour préparer la pâte à papier on commence par soumettre

les chiffons à un *lessivage* dans une liqueur alcaline : les chiffons sont lavés et soumis ensuite à l'*effilochage*, qui a pour but de les amener à un grand état de division. On obtient ce résultat au moyen d'un cylindre armé de lames qui agissent sur les chiffons humides. Le cylindre doit agir plutôt comme des doigts qui arrachent que comme des ciseaux qui coupent, pour conserver dans la pâte des filaments de cellulose qui donnent de la consistance au papier.

La pâte doit subir ensuite l'opération du *blanchiment* : à cet effet elle est soumise à l'action du chlorure de chaux ou du chlore libre : il faut éviter dans ce cas l'influence d'un excès de chlore qui modifierait d'une manière fâcheuse les propriétés de la cellulose en détruisant sa consistance. La pâte, après des lavages convenables, peut être alors convertie en *feuilles* par la méthode dite à la *forme* ou par le procédé à la *mécanique*.

Par la méthode à la forme, l'ouvrier étale la pâte à papier sur une espèce de tamis appelé *forme*. La pâte s'égoutte, prend bientôt de la consistance, peut être déposée sur un morceau d'étoffe et recouverte d'un drap : l'ouvrier recommence cette opération jusqu'à ce que la pâte soit épuisée. Le tout est porté sous une presse qui donne aux feuilles assez de cohésion pour qu'elles puissent quitter l'étoffe sans se désagréger. Pour *coller* ces feuilles, c'est-à-dire pour détruire la porosité du papier et faire en sorte que l'encre reste à sa surface, on les trempe dans une dissolution de gélatine et d'alun. L'alun a pour but de précipiter la substance azotée qui s'interpose dans les pores du papier.

Dans la fabrication du papier à la mécanique, on introduit la colle dans la pâte même.

La colle est un mélange de fécule et d'une combinaison de résine avec l'alumine. La pâte est alors soumise à l'action de la machine ; elle arrive sur une toile métallique qui reçoit un mouvement de va-et-vient, et se trouve comprimée et desséchée par des rouleaux de nature différente qui sont inégalement chauffés. La machine reçoit à une de ses extrémités de la pâte à papier et donne à l'autre extrémité une feuille de papier continu d'une fabrication parfaite.

PYROXYLINE.

L'amidon mis en contact avec plusieurs fois son poids d'acide azotique très-concentré se dissout rapidement ; l'eau précipite de cette dissolution une matière blanche, pulvérulente, insipide, à laquelle Braconnot a donné le nom de *xyloidine*.

prompt. Ainsi un peuplier, de 40 centimètres à sa base, a absorbé en six jours 3 hectolitres de pyrolignite ; un platane, de 30 centimètres, a absorbé 2 hectolitres de chlorure de calcium en sept jours. En 1843, il a été constaté dans la forêt de Compiègne, par des agents forestiers, que d'un hêtre, cubant 294 mètres, il a été déplacé, en vingt-quatre heures, 3060 litres de sève pure, qui ont été remplacés par 3210 litres de pyrolignite. Cette expérience intéressante permet d'établir le rapport qui existe entre le volume de la partie solide du bois et celui des fluides qui circulent dans les canaux séveux.

M. Boucherie a pensé que l'ébénisterie pourrait aussi profiter de ses procédés, en introduisant dans les pores du bois des substances pouvant donner naissance à des matières colorantes par leur décomposition mutuelle. C'est ainsi qu'avec un sel de fer et de la matière tannante, du prussiate de potasse, de l'acétate de plomb, du chromate de potasse, on produit dans le bois des veinages noirs, gris, bleus, jaunes, bruns, verts et d'autres teintes qu'on peut varier à l'infini.

L'expérience a déjà prononcé sur la valeur des procédés de M. Boucherie appliqués à la conservation des bois. Ainsi des traverses de bois destinées à la construction des chemins de fer ont été enfoncées dans la terre, après avoir été préparées par la méthode de M. Boucherie ; après plusieurs années, on les a retrouvées dans un état de parfaite conservation, tandis que des traverses de même bois non préparées et placées dans les mêmes circonstances, étaient entièrement décomposées.

Plusieurs chimistes ont proposé d'introduire dans le bois des matières colorantes ou conservatrices par un procédé très-simple, qui consiste à couper le tronc d'un arbre à sa base et à la naissance des branches, à mettre l'une des extrémités en communication, à l'aide de tissus imperméables, avec un réservoir contenant le liquide ; à l'autre extrémité, est adapté un appareil dans lequel on fait un vide partiel en dilatant l'air au moyen d'une petite quantité d'alcool que l'on enflamme dans un cylindre. Le liquide traverse l'arbre dans le sens seulement de sa longueur et en chassant devant lui la sève.

(\*) FABRICATION DU PAPIER.

Le papier est fabriqué, comme on le sait, avec des chiffons réduits à un état de division qui détruit en grande partie les filaments de cellulose qui les constituent.

Pour préparer la pâte à papier on commence par soumettre

les chiffons à un *lessivage* dans une liqueur alcaline : les chiffons sont lavés et soumis ensuite à l'*effilochage*, qui a pour but de les amener à un grand état de division. On obtient ce résultat au moyen d'un cylindre armé de lames qui agissent sur les chiffons humides. Le cylindre doit agir plutôt comme des doigts qui arrachent que comme des ciseaux qui coupent, pour conserver dans la pâte des filaments de cellulose qui donnent de la consistance au papier.

La pâte doit subir ensuite l'opération du *blanchiment* : à cet effet elle est soumise à l'action du chlorure de chaux ou du chlore libre : il faut éviter dans ce cas l'influence d'un excès de chlore qui modifierait d'une manière fâcheuse les propriétés de la cellulose en détruisant sa consistance. La pâte, après des lavages convenables, peut être alors convertie en *feuilles* par la méthode dite à la *forme* ou par le procédé à la *mécanique*.

Par la méthode à la forme, l'ouvrier étale la pâte à papier sur une espèce de tamis appelé *forme*. La pâte s'égoutte, prend bientôt de la consistance, peut être déposée sur un morceau d'étoffe et recouverte d'un drap : l'ouvrier recommence cette opération jusqu'à ce que la pâte soit épuisée. Le tout est porté sous une presse qui donne aux feuilles assez de cohésion pour qu'elles puissent quitter l'étoffe sans se désagréger. Pour *coller* ces feuilles, c'est-à-dire pour détruire la porosité du papier et faire en sorte que l'encre reste à sa surface, on les trempe dans une dissolution de gélatine et d'alun. L'alun a pour but de précipiter la substance azotée qui s'interpose dans les pores du papier.

Dans la fabrication du papier à la mécanique, on introduit la colle dans la pâte même.

La colle est un mélange de fécule et d'une combinaison de résine avec l'alumine. La pâte est alors soumise à l'action de la machine ; elle arrive sur une toile métallique qui reçoit un mouvement de va-et-vient, et se trouve comprimée et desséchée par des rouleaux de nature différente qui sont inégalement chauffés. La machine reçoit à une de ses extrémités de la pâte à papier et donne à l'autre extrémité une feuille de papier continu d'une fabrication parfaite.

PYROXYLINE.

L'amidon mis en contact avec plusieurs fois son poids d'acide azotique très-concentré se dissout rapidement ; l'eau précipite de cette dissolution une matière blanche, pulvérulente, insipide, à laquelle Braconnot a donné le nom de *xyloidine*.

Si l'on abandonne à elle-même la solution nitrique d'amidon, elle cesse bientôt d'être troublée par l'eau ; la xyloïdine qu'elle contient se transforme en un acide particulier, très-soluble, déliquescant, qui ne contient pas d'azote, et au bout de quelques semaines de contact avec l'acide azotique, cet acide déliquescant disparaît lui-même et se trouve remplacé par l'acide oxalique qui se dépose sous la forme de beaux prismes incolores. L'eau-mère qui les surnage contient une quantité considérable d'acide hypo-azotique (Pelouze). Ainsi l'amidon, sous l'influence d'un excès d'acide azotique concentré, se change successivement, à la température ordinaire, en xyloïdine, en un acide déliquescant et en acide oxalique. La xyloïdine est azotée ; on peut la considérer comme de l'amidon qui a échangé une certaine quantité d'eau contre les éléments de l'acide azotique : c'est, en quelque sorte, un azotate d'amidon ; aussi est-elle très-combustible.

D'après Braconnot, la cellulose, traitée à chaud par l'acide azotique concentré, s'y dissout et donne une liqueur de laquelle l'eau précipite une matière identique à la xyloïdine. Cette matière n'a pas été analysée. Si, au lieu de dissoudre la cellulose (coton, chanvre, lin, papier, etc.) dans l'acide azotique monohydraté, on l'immerge pendant quelques minutes dans cet acide, et si on la retire ensuite pour la laver à grande eau, on obtient une matière qui a conservé les formes mêmes de la cellulose et qui est d'une excessive combustibilité (Pelouze). Cette matière avait été primitivement confondue avec la xyloïdine de Braconnot.

Vers la fin de 1846, M. Schœnbein annonça qu'il avait trouvé une nouvelle poudre beaucoup plus énergique que la poudre à canon ; mais il n'indiqua ni sa nature ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable, à laquelle il donna le nom de *poudre-coton*.

Plusieurs chimistes, et particulièrement M. Otto, à Brunswick, crurent voir dans la découverte de M. Schœnbein l'application d'une réaction déjà connue ; ils annoncèrent que le produit de l'imprégnation des matières ligneuses (coton, papier, etc.) par l'acide azotique monohydraté brûle dans les armes comme une véritable poudre, et ils émirent en conséquence l'opinion que le coton-poudre de M. Schœnbein n'était autre chose que cette matière même. On examina avec plus de soin cette substance inflammable, et l'on reconnut qu'elle diffère par ses propriétés et par sa composition de la xyloïdine, et qu'elle constitue une substance particulière pour laquelle on proposa le nom de *pyroxyle* ou *pyroxyline*.

Quelques mois après, M. Schœnbein rendit publique la préparation de la poudre-coton. Son procédé consiste à plonger pen-

dant quelques instants le coton cardé dans un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique. Il fournit un produit en tout point identique à la pyroxyline. L'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique monohydraté, très-utile, nécessaire même au point de vue économique et industriel, n'apporte pas de modification dans les propriétés, dans la composition et le rendement de la pyroxyline.

Quelques mois avant que M. Schœnbein eût fait connaître la modification qu'il apportait au mode de préparation de la cellulose nitrique, modification consistant dans l'emploi du coton cardé au lieu du coton tissé, et dans l'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique, M. Knopp, et après lui plusieurs autres chimistes, avaient proposé l'usage d'un pareil mélange.

**Préparation de la pyroxyline.** — Cette préparation est toujours facile, et donne constamment une matière très-inflammable lorsqu'on emploie des acides bien concentrés. L'acide azotique peut être obtenu en distillant dans une cornue de verre, munie de son récipient, un mélange de 1 kilogramme d'azotate de potasse sec ou de 800 grammes d'azotate de soude et de 830 grammes d'acide sulfurique concentré, et en arrêtant l'opération lorsqu'il est passé dans le récipient 400 à 500 grammes d'acide azotique. On peut encore distiller l'acide azotique du commerce sur le double de son poids d'acide sulfurique et ne recueillir que le tiers environ de l'acide employé. Dans tous les cas, l'acide n'est propre à la préparation de la pyroxyline que lorsqu'il a été amené à une densité de 1,500 à 1,515.

Quant à l'acide sulfurique, celui du commerce est en général d'une concentration convenable. Il doit marquer 66 degrés à l'aéromètre.

Le mélange qui paraît se prêter le mieux à la préparation d'une bonne poudre est celui qu'on fait avec 3 volumes d'acide azotique et 5 volumes d'acide sulfurique. Le mélange de 1 volume du premier et de 2 volumes du second de ces acides donne une poudre dont les effets balistiques ne diffèrent pas d'une manière sensible de celle préparée avec les proportions ci-dessus indiquées ou avec des volumes égaux des deux acides, mais elle est moins blanche et se désagrège plus facilement ; elle donne, par conséquent, un déchet plus considérable ; elle attire d'ailleurs un peu plus l'humidité.

L'acide sulfurique, dans la fabrication de la pyroxyline, présente plusieurs avantages : il permet d'employer un acide azotique un peu moins concentré, soit en enlevant l'eau que contient encore cet acide, soit en s'emparant de celle quise produit dans

Les produits nitreux et prussiques ne paraissent pas se produire en quantités appréciables, lorsque la pyroxyline brûle dans les armes, ou qu'on l'enflamme dans les trous de mine. La détonation, à peu près aussi forte que celle de la poudre, n'est pas accompagnée de fumée.

Dans les expériences faites par MM. Combes et Flandin sur le coton-poudre employé comme poudre de mine, la combustion de plusieurs kilogrammes de pyroxyline n'avait laissé apercevoir ni gaz nitreux ni odeur prussique. Les produits ordinaires et les plus abondants de l'inflammation de la pyroxyline sont : l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'azote et la vapeur d'eau.

Lorsque, au lieu de brûler la pyroxyline avec un corps enflammé, ou en élevant sa température, on la réduit par la torsion en fils qu'on place sur un corps bon conducteur comme un métal, et qu'on la touche avec un charbon, elle brûle lentement et presque sans flamme, en répandant une odeur fortement nitreuse. Exposée à l'air, la poudre-coton n'en attire que très-peu l'humidité; son poids augmente à peine de 2 ou 3 centièmes dans l'espace de plusieurs mois, et ses propriétés balistiques ne sont pas sensiblement modifiées. Le coton ordinaire, placé dans les mêmes conditions, est beaucoup plus hygrométrique. Un séjour dans l'eau prolongé pendant deux ans n'a pas altéré la pyroxyline. Cette matière peut donc être immergée pendant longtemps sans aucun inconvénient, et il est vraisemblable qu'elle se comporterait avec l'eau de mer comme avec l'eau ordinaire.

La pyroxyline n'est attaquée par l'acide azotique concentré qu'avec une extrême lenteur, à la température ordinaire; à chaud, elle s'y dissout en subissant une altération et laissant dégager des vapeurs nitreuses. L'eau et l'acide sulfurique précipitent de cette dissolution une poudre blanche très-inflammable, qui n'a pas été analysée. Ce précipité pourrait bien être identique à celui que forme l'acide sulfurique dans la dissolution nitrique de l'amidon; mais cette question réclame un nouvel examen, et rien ne prouve jusqu'à présent que les matières plus ou moins fulminantes, obtenues par dissolution et précipitation, soient identiques à la pyroxyline, c'est-à-dire à la substance qui prend naissance lorsque la cellulose se combine avec l'acide azotique par une simple imprégnation et sans changement de forme.

Le coton-poudre se dissout à une température inférieure à 100 degrés dans l'acide sulfurique d'une densité de 1,7, et fournit une liqueur incolore, tandis que la cellulose lui communique une teinte brune. Cette réaction permet de s'assurer

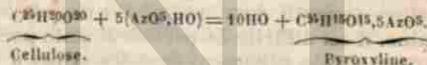
si la pyroxyline est pure ou si elle est encore mêlée à du coton non imprégné (M. Vankerckhoff).

Malgré sa grande combustibilité, la pyroxyline peut être analysée par l'oxyde de cuivre, comme les autres matières organiques; mais comme il est impossible d'empêcher qu'elle ne produise, en brûlant, une grande quantité de bi-oxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes, il faut avoir soin de faire passer les produits de la décomposition sur une longue colonne de cuivre maintenue au rouge.

L'action de l'acide azotique sur la cellulose donne lieu à plusieurs produits qu'on peut regarder comme résultant de l'union des éléments de l'acide azotique avec ceux de la cellulose moins un certain nombre d'équivalents d'eau. On a pu isoler et analyser les combinaisons suivantes :

Cellulose trinitrique.....	$C^{24}H^{17}O^{17},3AzO^5.$
Cellulose tétranitrique.....	$C^{24}H^{16}O^{16},4AzO^5.$
Cellulose pentanitrique (pyroxyline ordinaire)....	$C^{24}H^{15}O^{15},5AzO^5.$

La transformation de la cellulose en pyroxyline peut être expliquée par l'équation suivante :



Soumises à l'influence des agents réducteurs tels que l'acide sulfhydrique, le protochlorure de fer, les différentes celluloses nitriques régénèrent la cellulose. Ces composés se distinguent ainsi très-nettement des dérivés nitrés qui renferment  $AzO^5$  et donnent des produits azotés sous l'influence des corps avides d'oxygène (M. Béchamp).

La formation de l'eau dans la préparation de la pyroxyline n'est pas douteuse, car le mélange d'acides azotique et sulfurique s'affaiblit bientôt au point de ne plus pouvoir servir à préparer une nouvelle quantité de matière inflammable; d'un autre côté, il ne se dégage aucun gaz, et il ne paraît rester aucune matière organique dans le bain acide. L'eau et la pyroxyline sont donc les seuls produits de l'action de l'acide azotique pur ou mêlé d'acide sulfurique sur la cellulose.

MM. Flandin et Combes ont fait sur l'usage de la pyroxyline, dans le tirage des mines, de nombreuses expériences qui ont établi de la manière la plus nette que cette poudre produit des effets supérieurs à ceux de la poudre ordinaire, et que cette su-

priorité augmente en raison de la dureté et de la résistance des roches. Cependant, dans quelques circonstances, l'oxyde de carbone qui s'échappe à travers les fissures peut donner naissance à des accidents et nécessiter une interruption de travail ; car ce gaz est vénéneux et d'ailleurs inflammable. Le prix de revient de la pyroxyline, qui est assez élevé, et les dangers que présente sa fabrication en grand rendent douteux les avantages qu'on pourrait en retirer dans les exploitations industrielles.

En 1840, M. Combes imagina de rendre la combustion de la pyroxyline complète au moyen de divers sels oxydants et fit d'intéressantes expériences sur l'emploi, pour le tirage des mines, d'un mélange de 10 parties de pyroxyline et de 8 à 9 parties de nitre. Lorsqu'on met le feu à ce mélange, la pyroxyline qu'il renferme se réduit complètement en vapeur aqueuse, en acide carbonique et en azote, tandis que la pyroxyline seule donne une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé qu'en fournissant ainsi à la poudre-coton tout l'oxygène qui lui manque pour transformer son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau, on en fait une matière dont le tirage, dans les roches dures et cassantes, est sept fois au moins aussi grand qu'un poids égal de poudre de mine, et cinq ou six fois plus considérable que celui de la poudre de guerre.

La pyroxyline pourrait donc remplacer économiquement la poudre de mine. Il est difficile de prévoir si cette poudre pourra être un jour employée utilement dans les armes à feu et dans l'art de la guerre : il est certain qu'elle brûle avec trop de vivacité et qu'elle constitue une véritable poudre brisante, mais peut-être pourrait-on modérer et régler cette combustibilité, comme on l'a fait pour la poudre elle-même, qui fait éclater les armes quand elle n'est pas assez dense ou que son grain est trop fin ou trop poreux.

Tous les tissus, le papier plus ou moins épais, la pâte à papier, la sciure de bois et plusieurs autres matières organiques formées de cellulose donnent des pyroxylines inflammables. Le degré de compression du coton-poudre cardé influe sur la rapidité de son inflammation et sur ses effets balistiques. On a reconnu qu'on peut l'amener par la pression à n'occuper que le volume d'un poids équivalent de poudre.

#### AMIDON. $C^6H^{10}O^5,HO$ .

Lorsqu'on râpe des pommes de terre et qu'on lave la pulpe sur un tamis, l'eau qui passe est laiteuse et laisse déposer une

matière blanche qui porte le nom de *fécule*. On donne en général le nom d'*amidon* à la substance extraite des céréales par un procédé semblable. Sous le rapport chimique, la fécule et l'amidon sont identiques.

En examinant l'amidon au microscope, Leeuwenhoek reconnut que ce corps est de forme globuleuse, et que la partie interne des globules d'amidon est différente de la partie externe. Cette observation importante resta en quelque sorte oubliée pendant longtemps. On examina les propriétés chimiques de l'amidon en négligeant les observations microscopiques ; or, comme l'amidon est une matière organisée, son étude ne peut être faite convenablement qu'avec le secours du microscope.

De 1825 à 1830, M. Raspail publia sur l'amidon une série d'observations microscopiques très-importantes, et reprit les observations de Leeuwenhoek. Après lui, plusieurs chimistes, parmi lesquels nous citerons Gay-Lussac, MM. Chevreul, Dumas, complétèrent l'étude chimique de l'amidon, et depuis les importants travaux de M. Payen, auquel nous empruntons presque tous les détails que nous allons donner sur l'amidon, ce corps est peut-être un des mieux étudiés de la chimie organique.

On ne trouve jamais l'amidon dans les tissus qui sont à l'état rudimentaire ; ainsi les spongioles des radicelles, les rudiments des bourgeons n'en contiennent pas. On rencontre, au contraire, l'amidon dans l'épiderme des végétaux ; il est souvent renfermé dans les cellules sous la forme de grains qui augmentent en volume et en quantité à mesure qu'on s'approche des parties centrales des végétaux.

Les grains d'amidon se présentent d'abord dans l'organisation végétale sous la forme de granules presque imperceptibles portant un conduit particulier qui a reçu le nom de *hile*. C'est par ce conduit que le granule reçoit sa nourriture et augmente de volume. Cette augmentation paraît intermittente, car les granules sont composés de couches concentriques de densité et de cohésion différentes.

Le volume du grain paraît dépendre de celui des cellules qui le renferment et de l'extensibilité des couches extérieures de ce grain. Ce volume est, du reste, très-variable, comme le démontre le tableau suivant :

	Diamètre des grains.	
	millièmes de millimètres.	
Grosses pommes de terre de Rohan...	185	—
Variétés de pommes de terre.....	140	—
Sagou.....	70	—
Grosses fèves.....	75	—
Lentilles.....	67	—
Gros pois.....	50	—

priorité augmente en raison de la dureté et de la résistance des roches. Cependant, dans quelques circonstances, l'oxyde de carbone qui s'échappe à travers les fissures peut donner naissance à des accidents et nécessiter une interruption de travail ; car ce gaz est vénéneux et d'ailleurs inflammable. Le prix de revient de la pyroxyline, qui est assez élevé, et les dangers que présente sa fabrication en grand rendent douteux les avantages qu'on pourrait en retirer dans les exploitations industrielles.

En 1840, M. Combes imagina de rendre la combustion de la pyroxyline complète au moyen de divers sels oxydants et fit d'intéressantes expériences sur l'emploi, pour le tirage des mines, d'un mélange de 10 parties de pyroxyline et de 8 à 9 parties de nitre. Lorsqu'on met le feu à ce mélange, la pyroxyline qu'il renferme se réduit complètement en vapeur aqueuse, en acide carbonique et en azote, tandis que la pyroxyline seule donne une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé qu'en fournissant ainsi à la poudre-coton tout l'oxygène qui lui manque pour transformer son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau, on en fait une matière dont le tirage, dans les roches dures et cassantes, est sept fois au moins aussi grand qu'un poids égal de poudre de mine, et cinq ou six fois plus considérable que celui de la poudre de guerre.

La pyroxyline pourrait donc remplacer économiquement la poudre de mine. Il est difficile de prévoir si cette poudre pourra être un jour employée utilement dans les armes à feu et dans l'art de la guerre : il est certain qu'elle brûle avec trop de vivacité et qu'elle constitue une véritable poudre brisante, mais peut-être pourrait-on modérer et régler cette combustibilité, comme on l'a fait pour la poudre elle-même, qui fait éclater les armes quand elle n'est pas assez dense ou que son grain est trop fin ou trop poreux.

Tous les tissus, le papier plus ou moins épais, la pâte à papier, la sciure de bois et plusieurs autres matières organiques formées de cellulose donnent des pyroxylines inflammables. Le degré de compression du coton-poudre cardé influe sur la rapidité de son inflammation et sur ses effets balistiques. On a reconnu qu'on peut l'amener par la pression à n'occuper que le volume d'un poids équivalent de poudre.

#### AMIDON. $C^6H^{10}O^5,HO$ .

Lorsqu'on râpe des pommes de terre et qu'on lave la pulpe sur un tamis, l'eau qui passe est laiteuse et laisse déposer une

matière blanche qui porte le nom de *fécule*. On donne en général le nom d'*amidon* à la substance extraite des céréales par un procédé semblable. Sous le rapport chimique, la fécule et l'amidon sont identiques.

En examinant l'amidon au microscope, Leeuwenhoek reconnut que ce corps est de forme globuleuse, et que la partie interne des globules d'amidon est différente de la partie externe. Cette observation importante resta en quelque sorte oubliée pendant longtemps. On examina les propriétés chimiques de l'amidon en négligeant les observations microscopiques ; or, comme l'amidon est une matière organisée, son étude ne peut être faite convenablement qu'avec le secours du microscope.

De 1825 à 1830, M. Raspail publia sur l'amidon une série d'observations microscopiques très-importantes, et reprit les observations de Leeuwenhoek. Après lui, plusieurs chimistes, parmi lesquels nous citerons Gay-Lussac, MM. Chevreul, Dumas, complétèrent l'étude chimique de l'amidon, et depuis les importants travaux de M. Payen, auquel nous empruntons presque tous les détails que nous allons donner sur l'amidon, ce corps est peut-être un des mieux étudiés de la chimie organique.

On ne trouve jamais l'amidon dans les tissus qui sont à l'état rudimentaire ; ainsi les spongioles des radicelles, les rudiments des bourgeons n'en contiennent pas. On rencontre, au contraire, l'amidon dans l'épiderme des végétaux ; il est souvent renfermé dans les cellules sous la forme de grains qui augmentent en volume et en quantité à mesure qu'on s'approche des parties centrales des végétaux.

Les grains d'amidon se présentent d'abord dans l'organisation végétale sous la forme de granules presque imperceptibles portant un conduit particulier qui a reçu le nom de *hile*. C'est par ce conduit que le granule reçoit sa nourriture et augmente de volume. Cette augmentation paraît intermittente, car les granules sont composés de couches concentriques de densité et de cohésion différentes.

Le volume du grain paraît dépendre de celui des cellules qui le renferment et de l'extensibilité des couches extérieures de ce grain. Ce volume est, du reste, très-variable, comme le démontre le tableau suivant :

	Diamètre des grains.	
	millièmes de millimètres.	
Grosses pommes de terre de Rohan...	185	—
Variétés de pommes de terre.....	140	—
Sagou.....	70	—
Grosses fèves.....	75	—
Lentilles.....	67	—
Gros pois.....	50	—

	Diamètre des grains.	
	50 millièmes de millimètre.	
Blé blanc.....	50	—
Haricots.....	36	—
Gros maïs.....	30	—
Racine de panais.....	7,5	—
Graine de betteraves.....	4	—
Graine de chenopodium quinoa.....	2	—

Non-seulement les dimensions varient dans les diverses espèces d'amidon, mais il en est de même de la forme; et l'inspection microscopique d'un grain d'amidon peut servir souvent à reconnaître le mélange des diverses espèces de féculés.

La figure 156 représente différents grains d'amidon vus au microscope.

L'existence du hile est souvent difficile à constater; pour la rendre évidente, on peut soumettre le grain d'amidon à une forte dessiccation qui fait ressortir les différences de cohésion. En effet, les parties de l'amidon qui étaient distendues par l'eau diminuent de volume plus que les autres. Le hile s'ouvre alors et laisse apercevoir dans l'intérieur de l'amidon les couches concentriques qui le contiennent (M. Payen).

Cette observation démontre déjà que la partie interne de l'amidon est consistante, et non liquide, comme on l'avait prétendu à une certaine époque.

Pour apercevoir les couches concentriques de l'amidon, on peut encore comprimer le grain d'amidon entre deux lames de verre: le grain s'ouvre en se déchirant et laisse voir son intérieur.

On est parvenu, pour démontrer d'une manière évidente la structure interne d'un grain d'amidon, à exfolier complètement ce grain. Pour opérer une dissolution locale de la couche extérieure de l'amidon, il suffit de plonger dans de l'alcool aqueux de l'amidon préalablement chauffé à 180 degrés; l'alcool s'évapore plus vite que l'eau, et il reste sur chaque grain d'amidon une petite goutte d'eau qui perfore la couche environnante. Si l'on porte l'amidon ainsi perforé dans de l'eau alcoolisée, les couches internes de l'amidon se dilatent sous l'influence d'



Fig. 156.

l'eau avec plus de facilité que les couches externes; le grain d'amidon s'ouvre en quelque sorte comme une fleur (fig. 157) (M. Payen).

Il résulte donc des observations microscopiques qui ont été faites sur l'amidon, que cette substance n'est pas cristallisée, comme on l'avait cru à une certaine époque, mais qu'elle est véritablement organisée.

Nous venons de dire que l'on peut considérer le grain d'amidon comme formé par la superposition de couches concentriques; mais ces couches paraissent elles-mêmes être constituées par la réunion de granules excessivement ténus, qu'on peut observer en éclairant un microscope avec la lumière polarisée. Ces granules, qui sont au grain d'amidon ce que les cellules d'un fruit sont au fruit entier, peuvent être obtenus par des réactions chimiques, comme nous le prouverons plus loin.

L'amidon contient toujours une petite quantité d'une substance azotée de nature albumineuse, et laisse par la combustion des traces de cendres. L'amidon retient constamment une certaine quantité d'eau qu'on ne doit pas toutefois considérer comme de l'eau de combinaison (M. Jacquelin).

La féculé égouttée contient environ 45 pour 100 de son poids d'eau. La féculé séchée à l'air humide en contient 25 pour 100. Celle qui est conservée dans les magasins secs, 18 pour 100.

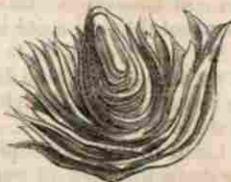


Fig. 157.

Amidon anhydre (combiné avec l'oxyde de plomb).....	=	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> .
Amidon séché de 100 à 140 degrés (vide sec).....	=	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> ,10H.
Amidon séché à 15 degrés (vide sec).....	=	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> ,21H.
Amidon séché à l'air (20 degrés, hyg. 0,6).....	=	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> ,41H.
Amidon séché à l'air saturé d'humidité.....	=	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> ,101H.
Amidon égoutté le plus possible.....	=	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> ,151H.

Pour distinguer immédiatement une féculé à 35 pour 100 d'eau d'une féculé à 18 pour 100, on les jette sur une plaque métallique chauffée à 100 degrés; celle qui contient 35 pour 100 se soude, l'autre reste pulvérulente.

## PROPRIÉTÉS DE L'AMIDON.

Lorsqu'on chauffe l'amidon à 200 degrés, il éprouve un changement isomérique très-remarquable et se transforme en un corps soluble qui a été nommé *dextrine*.

Si l'on introduit de la fécule humide dans un tube de cuivre, et qu'on porte ce tube à la température de 170 degrés, la fécule se transforme en dextrine sous l'influence simultanée de l'eau et de la pression.

L'eau chaude agit rapidement sur l'amidon; si l'on met 1 partie de fécule dans 15 parties d'eau, et qu'on élève lentement la température du liquide, on voit, dès que la température est arrivée à 55 degrés environ, la consistance du liquide changer, il devient épais et mucilagineux; l'empois commence alors à se former et augmente surtout de 72 à 100 degrés.

En regardant l'empois au microscope, on voit que les grains de fécule sont tous fendus; les couches intérieures, en s'hydratant, se sont considérablement développées; les grains de fécule ont augmenté de 30 fois leur volume.

On peut détruire par le refroidissement l'empois que la chaleur a produit; lorsqu'on soumet, en effet, de l'empois à une température basse, les parties internes de l'amidon, qui s'étaient développées dans l'eau bouillante, se contractent sous l'influence de l'eau froide, rentrent dans leur enveloppe, l'empois perd sa consistance et la liqueur reprend sa fluidité première.

Lorsqu'on a fait bouillir de l'amidon dans de l'eau, les granules ont atteint un degré de ténuité extrême, et peuvent passer à travers les pores d'un filtre de papier; mais si l'on remplace le filtre de papier, qui est toujours grossier, par un filtre à pores plus étroits, qu'on prenne par exemple les radicales d'une bulbe de jacinthe, l'amidon est alors complètement retenu et l'eau passe parfaitement pure (M. Payen).

Plusieurs corps jouissent de la propriété de faire prendre l'amidon en empois: nous citerons particulièrement la soude, qui, dans la proportion de 0,02, fait augmenter l'amidon de 75 fois son volume.

Il résulte de ce qui précède que, lorsqu'on place les grains d'amidon dans des circonstances telles qu'ils ne puissent pas se gonfler librement, ils adhéreront les uns aux autres et formeront un empois gélatineux.

Nous avons dit précédemment que l'amidon peut, dans certaines circonstances, éprouver un genre de désagrégation tout à fait particulier, et se transformer en granules. Pour obtenir des

granules d'amidon, on chauffe de l'amidon pendant deux heures avec de l'eau, à 150 degrés, dans une marmite de Papin; la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des granules qui ont à peine 2 millièmes de millimètre et qui ressemblent aux plus petits grains de fécule. Cette expérience curieuse permet de ramener toutes les féculs au même état et de produire des granules qui ont la dimension des plus petits grains de fécule naturelle (M. Jacquelin).

L'alcool, même bouillant, est absolument sans action sur l'amidon et n'en dissout pas la plus faible trace. L'amidon, qui est généralement considéré comme un corps neutre, peut cependant se combiner avec certaines bases, comme la chaux, la baryte et l'oxyde de plomb; l'analyse de ces composés a permis de déterminer la capacité de saturation de l'amidon. On fait dissoudre dans ce but 1 partie d'amidon dans 150 parties d'eau bouillante, et l'on précipite cette dissolution par de l'acétate de plomb ammoniacal. Le composé qui se forme ainsi a pour composition:  $C^{12}H^{10}O^9, 2PbO$ .

L'iode exerce sur l'amidon une action tout à fait caractéristique. Il le colore en bleu foncé; la coloration que l'on obtient dans ce cas varie avec l'état d'agrégation de l'amidon: elle est ordinairement bleue ou violette, et dans quelques cas elle devient rouge, lorsque l'amidon a éprouvé une désagrégation partielle. L'*iodure d'amidon* se détruit lorsqu'on l'expose à la lumière; l'iode qu'il contient se transforme alors en acide iodhydrique (M. Guibourt). Lorsqu'on expose de l'iodure d'amidon, tenu en suspension dans l'eau, à une température de 66 degrés, il devient incolore et reprend sa couleur par le refroidissement (M. Lassaigne).

L'iodure d'amidon parfaitement sec se contracte sous l'influence de faibles proportions d'acides ou de sels: un dix-millième de chlorure de sodium suffit pour produire ce phénomène. L'iodure d'amidon résiste à une température de 200 degrés sans se décomposer, pourvu qu'il ait été préalablement desséché; dans cette circonstance, l'iode préserve l'amidon de la désagrégation.

Lorsqu'on a desséché de l'amidon, et qu'on le met en contact avec une dissolution d'iode dans l'alcool anhydre, l'iodure bleu ne se forme pas; une goutte d'eau détermine immédiatement la coloration de l'amidon.

Il a été impossible de déterminer les proportions exactes d'amidon et d'iode qui entrent dans l'iodure d'amidon. Les quantités d'iode combiné paraissent varier avec l'état d'agrégation de l'amidon: tout porte à croire que la combinaison de l'iode avec

l'amidon doit être comparée aux combinaisons que les matières colorantes contractent avec les tissus dans la teinture.

Le tannin précipite l'amidon de sa dissolution.

L'amidon sec peut se conserver indéfiniment sans s'altérer; il n'en est pas de même de l'empois, qui, dans les temps chauds, s'altère, s'acidifie, se transforme en dextrine et en eau. La matière azotée que contient souvent l'amidon paraît avoir de l'influence sur cette transformation.

Lorsqu'on traite l'amidon par de l'acide azotique d'une densité de 1,5, l'amidon se dissout entièrement; la liqueur, étendue d'eau, laisse déposer de la *xylodine* (M. Braconnot).

Tous les acides étendus paraissent agir sur l'amidon; ils le désagrègent d'abord, et le transforment ensuite en dextrine et en sucre. Parmi les acides organiques solubles dans l'eau, on ne connaît jusqu'à présent que l'acide acétique qui n'exerce aucune action sur la fécule. Aussi emploie-t-on souvent la fécule dans l'analyse commerciale pour reconnaître la présence d'un acide énergique dans le vinaigre. Lorsque le vinaigre est pur, il n'agit pas sur l'amidon; s'il contient seulement des traces d'acide sulfurique, il peut, sous l'influence de la chaleur, opérer rapidement la dissolution de l'amidon (M. Payen).

L'acide sulfurique est surtout employé pour modifier l'amidon: lorsqu'on traite 500 parties de fécule par 1000 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique et qu'on fait passer dans la liqueur de la vapeur d'eau pour réchauffer uniformément, l'amidon se dissout rapidement; si l'on sature l'acide par du carbonate de chaux, on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du sucre. L'inspection des formules suivantes rend compte de ces transformations:

Amidon .....	=	$C^{12}H^{90}O^8.HO.$
Dextrine .....	=	$C^{12}H^{90}O^8.HO.$
Glucose ou sucre d'amidon.....	=	$C^{12}H^{90}O^8,5HO.$

On voit que la transformation de l'amidon en glucose est due à une véritable hydratation. Il nous reste à parler maintenant d'une modification qu'éprouve l'amidon lorsqu'on le met en présence d'une substance que l'on a nommée *diastase*.

## DIASTASE.

On savait depuis longtemps que l'orge germée, mise en digestion dans l'eau à 70 degrés environ, donne une liqueur gommeuse et dense, qui devient ensuite sucrée; cette liqueur, aro-

matisée avec du houblon et soumise à la fermentation, forme la bière. La théorie de la fermentation de la bière est restée pendant longtemps inconnue; elle a été complètement éclaircie par les observations de M. Dubrunfaut sur la propriété que possède l'infusion de malt de convertir à 60 degrés l'amidon en sucre, et surtout par la découverte importante de la diastase, qui est due à MM. Payen et Persoz. Ces chimistes ont prouvé que dans la germination des semences d'orge, d'avoine, de blé, etc., il se développe près des pousses et des racines une substance qui a pour propriété caractéristique de désagréger l'amidon et de le transformer d'abord en dextrine, et en second lieu en sucre. C'est cette propriété qui lui a fait donner le nom de *diastase*.

Pour préparer la diastase, on traite l'orge germée par de l'eau à 25 ou 30 degrés, qui dissout la diastase, et de plus une matière azotée. On porte la liqueur à 75 degrés, afin de coaguler la matière azotée de nature albumineuse qui se trouve dans l'orge; on précipite ensuite la diastase par l'alcool absolu. Pour purifier la diastase, on la fait redissoudre dans l'eau et on la précipite de nouveau par l'alcool.

La diastase est incristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Le sous-acétate de plomb ne la précipite pas; lorsqu'on la fait agir à la température de 70 degrés sur l'amidon, elle le désorganise rapidement et le transforme d'abord en dextrine et ensuite en glucose: 1 partie de diastase opère la dissolution de 2000 parties d'amidon (MM. Payen et Persoz).

Dans la fabrication de la bière, lorsque l'orge germée est mise en dissolution dans l'eau à 70 degrés, la diastase qui s'y trouve transforme l'amidon en glucose; ce sucre, éprouvant ensuite la fermentation, donne à la bière son principe alcoolique. La diastase, qui a été extraite d'abord de l'orge germée, s'est rencontrée dans toutes les céréales germées, autour des pousses de la pomme de terre, près des bourgeons de *Polygonum glandulosum*; en un mot, dans toutes les parties de l'organisation végétale où l'amidon doit se dissoudre avant de servir à former de nouveaux fissues.

DEXTRINE.  $C^{12}H^{90}O^8.HO.$ 

La dextrine jouit de la propriété de dévier à droite un rayon de lumière polarisée. Cette propriété, constatée pour la première fois par M. Biot, a fait donner à ce corps le nom de *dextrine*. La dextrine présente la même composition que l'amidon; elle est solide, soluble dans l'eau et incristallisable. La dextrine

est insoluble dans l'alcool; elle est précipitée de sa dissolution par l'acétate de plomb. Le dextrinate de plomb présente la même composition que l'amidonate de plomb.

La dextrine se fabrique, pour les besoins de l'industrie, par trois procédés différents.

Le premier, découvert par M. Payen et mis en pratique par M. Heuzé, a pour base la transformation de l'amidon en dextrine, sous l'influence des acides.

D'après ce procédé, pour transformer, par exemple, 1000 kilogrammes de fécule sèche en dextrine, on étend 2 kilogrammes d'acide azotique à 36 degrés de 300 kilogrammes d'eau; on mélange ensuite la fécule avec cette eau acidulée, puis on la porte dans un séchoir à air libre.

Lorsque, par la dessiccation, les pains se brisent spontanément, on achève de les écraser à la pelle, et l'on étend la fécule en couches de 3 ou 4 centimètres sur le fond de tiroirs de laiton, dans une étuve où l'on maintient la température entre 100 et 120 degrés centésimaux. En une heure ou une heure et demie, la transformation est opérée.

Le deuxième procédé repose sur la transformation de la fécule en dextrine par la diastase.

On fait chauffer à la température de 75 degrés un mélange d'eau et d'orge germée moulue (*malt*), et l'on y verse la fécule petit à petit. Lorsque la dissolution de la fécule est opérée, on porte rapidement la température à 100 degrés pour arrêter l'action de la diastase et empêcher la formation du glucose. On filtre la liqueur et on l'évapore dans une chaudière à vapeur munie d'un agitateur mécanique; on pousse l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse.

La dextrine impure, ou *amidon torréfié*, se prépare encore dans les arts par une troisième méthode, en pulvérisant l'amidon des céréales et le chauffant graduellement jusqu'à 140 ou 160 degrés, dans un four ou dans un cylindre de fer-blanc semblable à ceux qui servent à brûler le café. L'opération est terminée, quand la matière est devenue d'un brun clair et qu'elle répand l'odeur du pain fortement cuit.

La dextrine peut remplacer la gomme dans presque toutes ses applications; elle sert aux apprêts des indiennes et autres étoffes de coton, à l'application des mordants dans les impressions de couleurs, au collage de certains papiers, etc. On s'en sert en chirurgie pour faire des bandages qui acquièrent en séchant une grande dureté, et qui peuvent ensuite être facilement enlevés au moyen de l'eau chaude.

(\*) INULINE.  $C^{12}H^{20}O^9,HO$ .

M. Rose isole le premier de la racine de l'*inula helenium*, une substance qui présente de grands rapports avec l'amidon, et qu'il nomma *inuline*; l'inuline se trouve surtout dans la famille des radiées; elle existe en abondance dans la racine de dahlia et dans le topinambour. Pour extraire l'inuline, il suffit de traiter par l'eau bouillante ces racines préalablement râpées; on filtre à travers un linge, on clarifie la liqueur avec un blanc d'œuf; on l'évapore jusqu'à pellicule et on laisse refroidir: l'inuline se dépose par le refroidissement. Le topinambour contient 3 pour 100 d'inuline; les racines de dahlia en contiennent 12 pour 100.

L'inuline est isomérique avec l'amidon (M. Mulder). Elle est amorphe, blanche, sans saveur; chauffée à 100 degrés, elle entre en fusion, devient gommeuse, et paraît se transformer en dextrine.

L'action de l'eau permet de distinguer facilement l'inuline de l'amidon. L'inuline est en effet à peine soluble dans l'eau froide, se dissout au contraire très-facilement dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement en petits grains; elle ne forme pas d'empois. Les acides la transforment d'abord en dextrine, puis en glucose. Sa dissolution est précipitée par le tannin. L'iode la colore faiblement en jaune et la rend insoluble dans l'eau froide.

L'inuline possède un pouvoir rotatoire qui s'exerce à gauche (M. Bouchardat). Sous l'influence des acides, elle donne un sucre dont le pouvoir rotatoire est trois fois plus considérable que celui du sucre de canne interverti par les acides. En présence de la potasse, l'inuline agit sur les sels de cuivre comme le sucre de fécule. La diastase n'agit pas sur l'inuline.

EXTRACTION DE L'AMIDON.

L'amidon se trouve mélangé dans le blé à une substance azotée que l'on nomme *gluten*. Les blés les plus durs sont les plus riches en gluten; ils contiennent toujours les plus fortes proportions de substances azotées, et, en général, plus de matières grasses, de sels inorganiques, de cellulose, et moins d'amidon que les blés tendres.

On connaît deux procédés différents pour séparer l'amidon du gluten. Le premier, qui est le plus ancien, consiste à exposer les farines à une longue fermentation: le gluten se détruit alors,

devient soluble et laisse l'amidon. Dans le second procédé, la farine est soumise à l'action d'un faible courant d'eau qui entraîne l'amidon et laisse le gluten sous la forme d'un corps visqueux et insoluble. Nous examinerons d'abord la première méthode.

On délaie les grains grossièrement moulus dans des eaux qui ont déjà servi à de précédentes opérations, et que l'on nomme *eaux sûres*. Ces eaux contiennent de l'alcool, de l'acétate d'ammoniaque, du phosphate de chaux, des acides sulfurique, lactique, de la dextrine, et de plus une matière azotée en état de décomposition qui ne tarde pas à déterminer la fermentation du gluten contenu dans la farine. Au bout de quinze à trente jours, la fermentation a opéré la dissolution du gluten dans les acides des eaux sûres, tandis que l'amidon a conservé son insolubilité et se dépose au fond du vase où la fermentation s'est faite.

On lave à plusieurs reprises le dépôt jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire et incolore; on le jette sur un tamis qui retient le son et une partie des substances étrangères; l'eau de lavage, qui est laiteuse, laisse bientôt déposer l'amidon. On trouve souvent à la surface du dépôt d'amidon quelques points colorés qu'on enlève avec une pelle de bois; enfin l'amidon est passé au tamis de soie, puis versé dans des caisses trouées ou des paniers garnis de toile. Il y prend la forme de pains. Lorsque l'eau est égouttée, on porte ces pains dans un grenier sur une aire de plâtre épaisse. Quand les pains ont acquis la consistance convenable, on les partage en quatre morceaux réguliers qu'on expose pendant vingt-quatre ou trente-six heures, si le temps est beau, dans un séchoir à air libre, puis on achève la dessiccation dans une étuve dont on élève progressivement la température de 40 à 80 degrés. Si l'on chauffait rapidement à 80 degrés, les portions d'amidon encore humides pourraient se convertir en empois.

Ce mode de fabrication présente des inconvenients graves. La décomposition du gluten est accompagnée d'émanations fétides qui se communiquent aux eaux sûres et aux eaux de lavage; aussi repousse-t-on avec raison les amidonneries loin de toute habitation; de plus, le rendement en amidon est toujours de 10 pour 100 au-dessous de ce qu'il devrait être; les grains, au lieu de donner 50 pour 100 d'amidon, n'en fournissent que 40 pour 100. Cette perte est due certainement à la transformation d'une partie de l'amidon en dextrine sous l'influence des substances azotées et de l'acide lactique.

Le procédé suivant permet de retirer de la farine une quantité d'amidon plus considérable.

On fait une pâte contenant 40 à 50 parties d'eau pour 100 de farine. On la pétrit pour la rendre homogène, et on la laisse reposer pendant près d'une demi-heure en été et près d'une heure en hiver. On la soumet ensuite à un lavage mécanique qui se fait dans une espèce de pétrin demi-cylindrique, appelé *amidonnière*, garni latéralement de deux toiles métalliques par lesquelles l'amidon peut s'échapper. La pâte y est soumise à l'action de filets d'eau formant gerbe, tandis qu'un cylindre cannelé, animé d'un mouvement de va-et-vient, fait rouler la pâte contre les parois. On peut placer dans une amidonnière jusqu'à 38 kilogrammes de pâte, et il faut quatre ou cinq fois son poids d'eau pour la laver. Le gluten qui reste dans l'amidonnière devient tenace lorsque l'amidon a été entraîné complètement. Comme une certaine quantité de gluten est entraînée pendant les lavages, on passe l'amidon de la cuve à travers un tamis de soie; on obtient ainsi un très-bel amidon que l'on dessèche par le procédé ordinaire.

Toutefois, comme quelques portions de gluten sont encore entraînées avec l'amidon, on soumet l'amidon brut à une fermentation de vingt-quatre heures que l'on détermine au moyen de l'écume qu'on recueille au-dessus des vases de lavage, et qui contient probablement une petite quantité de ferment. Cette méthode donne, comme nous l'avons dit, un rendement considérable en amidon, et de plus elle présente l'avantage de laisser, entre les mains du fabricant, le gluten, qui peut trouver d'utiles applications. On s'est assuré que le gluten frais, mélangé avec de la fécule et des pommes de terre cuites, donne un pain de bonne qualité.

Le gluten, mélangé avec de la farine, fournit une très-bonne pâte à vermicelle et à macaroni. Mélangé avec du son, il donne un pain qu'on peut cuire au four et qui convient à la nourriture des animaux, surtout lorsqu'on y ajoute un peu de sel. On s'en sert aussi pour les apprêts et les impressions sur étoffes. Enfin le gluten peut être employé pour saccharifier les féculs et déterminer promptement la fermentation des mélasses. (R)

On exige, dans le commerce, que l'amidon de première qualité ait une forme particulière; on l'appelle *amidon en aiguilles*. Ce caractère indique une grande pureté; il tient à la forme lenticulaire de l'amidon du blé, qui donne aux grains, quand ils sont juxtaposés, une certaine adhérence. Le retrait produit par la dessiccationrompt cette adhérence avec uniformité, en sorte que les pains d'amidon, après l'étuvage, sont composés d'aiguilles se prolongeant, de la circonférence au centre, dans une profondeur de 6 à 8 centimètres.

Par le procédé de *lavage*, dit *procédé Martin*, 100 kilogrammes de farine donnent de 40 à 42 kilogrammes d'amidon de première qualité et de 18 à 20 d'amidon de deuxième qualité.

Par le procédé de *fermentation*, dit *ancien procédé*, 100 kilogrammes de farine produisent de 28 à 30 kilogrammes d'amidon de première qualité, 12 à 15 d'amidon de deuxième qualité, et l'on perd la totalité du gluten.

## EXTRACTION DE LA FÉCULE.

On extrait la fécule de la pomme de terre dite *patraque jaune*, *shaw d'Écosse*, de la *tarlive d'Islande*, de la pomme de terre dite de *Sibérie*, de la *ségonzar*, etc.

Avant d'être employés, les tubercules doivent être d'abord débarrassés de la terre qui imprègne leur surface, par un lavage à la main, ou mieux au moyen d'un cylindre pareil à celui qui sert au lavage des betteraves. Les pommes de terre sont ensuite soumises à l'action d'une râpe qui ne diffère de la râpe à betterave qu'en ce que les dents de la scie sont plus courtes pour déchirer plus facilement les cellules qui recèlent la fécule. La râpe est mue avec une grande vitesse : elle réduit en pulpe 15 hectolitres de tubercules par heure. La pulpe se rend directement sur un tamis où, sous l'action d'un filet d'eau continu, la fécule se sépare de la pellicule qui enveloppe les tubercules.

La fécule, entraînée par l'eau, est reçue dans des cuves où elle se dépose; on brasse le dépôt, on le lave jusqu'à ce que la dernière eau soit incolore; on agite alors la fécule avec un peu d'eau, et on la passe à plusieurs reprises par des tamis assez serrés pour retenir le sable et la terre qui ont échappé au lavage des tubercules.

Après quelque temps de repos, on décante, on enlève la fécule pour la verser dans des paniers légèrement coniques, garnis de toile, où elle achève de s'égoutter. Dans cet état, on la sort des paniers sous forme de pains, et on la porte dans un séchoir à air libre, dont l'aire plâtrée absorbe encore une portion d'eau. Au bout de six à douze heures, on divise les pains en plusieurs morceaux, 8 à 12 ordinairement; on les répartit sur des étagères formées de linteaux de bois, où ils sont soumis pendant trois ou quatre jours à l'action d'un fort courant d'air. Au bout de ce temps on écrase les pains avec un rouleau de bois et l'on porte la fécule, ainsi divisée, dans une étuve chauffée au moyen d'un calorifère qui amène un courant d'air chaud qui achève la dessiccation. Arrivée à cet état, la fécule est soumise à l'ac-

tion d'un rouleau de fonte qui la divise et la dispose à subir l'action du blutoir. La fécule, au moment où elle est portée à l'étuve, contient encore une notable proportion d'eau; l'étuve doit être chauffée avec précaution. Après cette opération, elle est à l'état de *fécule sèche*, et ne contient plus que 4 équivalents d'eau ou 18 pour 100.

## GLUTEN.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un faible courant d'eau la farine de froment, l'eau entraîne l'amidon, et laisse, comme nous l'avons dit, une substance filante et élastique qui est le gluten.

On considérait autrefois le gluten comme un principe immédiat pur; il est bien démontré aujourd'hui que le gluten obtenu par la méthode que nous venons de rappeler est un mélange de plusieurs substances appartenant à la série protéique.

En effet, lorsqu'on fait bouillir le gluten d'abord avec de l'alcool pur et ensuite avec de l'alcool aqueux, on en dissout une grande partie, et il reste une substance grasse filamenteuse qui présente la plus grande analogie avec la fibrine animale, et qui a été nommée *fibrine végétale* (MM. Dumas et Cahours).

Les liqueurs alcooliques laissent déposer par le refroidissement un corps qui paraît identique à la caséine. Les liqueurs amenées par la concentration à une consistance sirupeuse sont précipitées par l'eau, et donnent une substance blanche de nature albumineuse, qui a reçu le nom de *glutine*. Cette substance possède la même composition que l'albumine; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une coloration violette.

Enfin, la glutine entraîne toujours, en se précipitant, une matière grasse que l'on peut séparer au moyen de l'éther.

On voit donc que le gluten est un corps très-complexe. C'est lui qui donne à la farine ses propriétés élastiques et consistantes, et qui permet à la pâte de devenir poreuse lorsqu'il se développe dans la masse un corps gazeux, qui est ordinairement l'acide carbonique.

## SUCRES.

Les matières sucrées sont abondantes dans les végétaux; nous distinguerons principalement :

1° Le sucre que l'on trouve dans tous les fruits acides et que l'on peut reproduire artificiellement par différents procédés,

Par le procédé de *lavage*, dit *procédé Martin*, 100 kilogrammes de farine donnent de 40 à 42 kilogrammes d'amidon de première qualité et de 18 à 20 d'amidon de deuxième qualité.

Par le procédé de *fermentation*, dit *ancien procédé*, 100 kilogrammes de farine produisent de 28 à 30 kilogrammes d'amidon de première qualité, 12 à 15 d'amidon de deuxième qualité, et l'on perd la totalité du gluten.

## EXTRACTION DE LA FÉCULE.

On extrait la fécule de la pomme de terre dite *patraque jaune*, *shaw d'Écosse*, de la *tarlive d'Islande*, de la pomme de terre dite de *Sibérie*, de la *ségonzar*, etc.

Avant d'être employés, les tubercules doivent être d'abord débarrassés de la terre qui imprègne leur surface, par un lavage à la main, ou mieux au moyen d'un cylindre pareil à celui qui sert au lavage des betteraves. Les pommes de terre sont ensuite soumises à l'action d'une râpe qui ne diffère de la râpe à betterave qu'en ce que les dents de la scie sont plus courtes pour déchirer plus facilement les cellules qui recèlent la fécule. La râpe est mue avec une grande vitesse : elle réduit en pulpe 15 hectolitres de tubercules par heure. La pulpe se rend directement sur un tamis où, sous l'action d'un filet d'eau continu, la fécule se sépare de la pellicule qui enveloppe les tubercules.

La fécule, entraînée par l'eau, est reçue dans des cuves où elle se dépose; on brasse le dépôt, on le lave jusqu'à ce que la dernière eau soit incolore; on agite alors la fécule avec un peu d'eau, et on la passe à plusieurs reprises par des tamis assez serrés pour retenir le sable et la terre qui ont échappé au lavage des tubercules.

Après quelque temps de repos, on décante, on enlève la fécule pour la verser dans des paniers légèrement coniques, garnis de toile, où elle achève de s'égoutter. Dans cet état, on la sort des paniers sous forme de pains, et on la porte dans un séchoir à air libre, dont l'aire plâtrée absorbe encore une portion d'eau. Au bout de six à douze heures, on divise les pains en plusieurs morceaux, 8 à 12 ordinairement; on les répartit sur des étagères formées de linteaux de bois, où ils sont soumis pendant trois ou quatre jours à l'action d'un fort courant d'air. Au bout de ce temps on écrase les pains avec un rouleau de bois et l'on porte la fécule, ainsi divisée, dans une étuve chauffée au moyen d'un calorifère qui amène un courant d'air chaud qui achève la dessiccation. Arrivée à cet état, la fécule est soumise à l'ac-

tion d'un rouleau de fonte qui la divise et la dispose à subir l'action du blutoir. La fécule, au moment où elle est portée à l'étuve, contient encore une notable proportion d'eau; l'étuve doit être chauffée avec précaution. Après cette opération, elle est à l'état de *fécule sèche*, et ne contient plus que 4 équivalents d'eau ou 18 pour 100.

## GLUTEN.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un faible courant d'eau la farine de froment, l'eau entraîne l'amidon, et laisse, comme nous l'avons dit, une substance filante et élastique qui est le gluten.

On considérait autrefois le gluten comme un principe immédiat pur; il est bien démontré aujourd'hui que le gluten obtenu par la méthode que nous venons de rappeler est un mélange de plusieurs substances appartenant à la série protéique.

En effet, lorsqu'on fait bouillir le gluten d'abord avec de l'alcool pur et ensuite avec de l'alcool aqueux, on en dissout une grande partie, et il reste une substance grasse filamenteuse qui présente la plus grande analogie avec la fibrine animale, et qui a été nommée *fibrine végétale* (MM. Dumas et Cahours).

Les liqueurs alcooliques laissent déposer par le refroidissement un corps qui paraît identique à la caséine. Les liqueurs amenées par la concentration à une consistance sirupeuse sont précipitées par l'eau, et donnent une substance blanche de nature albumineuse, qui a reçu le nom de *glutine*. Cette substance possède la même composition que l'albumine; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une coloration violette.

Enfin, la glutine entraîne toujours, en se précipitant, une matière grasse que l'on peut séparer au moyen de l'éther.

On voit donc que le gluten est un corps très-complexe. C'est lui qui donne à la farine ses propriétés élastiques et consistantes, et qui permet à la pâte de devenir poreuse lorsqu'il se développe dans la masse un corps gazeux, qui est ordinairement l'acide carbonique.

## SUCRES.

Les matières sucrées sont abondantes dans les végétaux; nous distinguerons principalement :

1° Le sucre que l'on trouve dans tous les fruits acides et que l'on peut reproduire artificiellement par différents procédés,

principalement par l'action des acides étendus sur les matières neutres dont la composition est représentée par du charbon et de l'eau : on a donné à ce sucre le nom de *glucose* ;

2° Le sucre cristallisable que l'on rencontre dans la canne à sucre, la betterave, l'érable, la carotte, la citrouille, l'ananas, les châtaignes, les tiges de maïs, et dans presque tous les fruits des tropiques.

On connaît trois isomères du sucre de canne : le *mélitose*, le *tréhalose*, et le *mélitose* (M. Berthelot) ;

3° Le sucre de lait, qui par ses propriétés tient le milieu entre les gommes et les sucres ;

4° Le sucre incristallisable.

Le caractère distinctif d'un sucre est d'éprouver la fermentation alcoolique, c'est-à-dire de se transformer, sous l'influence d'un ferment, en alcool et en acide carbonique.

(\*) SUCRE DE LAIT (LACTINE OU LACTOSE).  $C^{12}H^{22}O^{12}$ .

Cette substance se rencontre dans le lait des mammifères et même dans celui des carnivores soumis au régime exclusif de la viande. Pour l'extraire, on traite le lait par un acide qui détermine la coagulation du caséum ; on filtre la liqueur qui retient en dissolution le sucre de lait, et, en l'évaporant convenablement, on obtient des cristaux de sucre de lait. La liqueur est souvent clarifiée avec du charbon animal. On prépare en Suisse le sucre de lait par l'évaporation du petit-lait, après la séparation de la crème et de la matière caséuse dont on se sert pour la fabrication du fromage de Gruyères.

Le sucre de lait pur se présente en cristaux prismatiques à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces. Celui qu'on trouve dans le commerce est ordinairement en masses cristallines, compactes et demi-transparentes. Le sucre de lait a une saveur douce et agréable ; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit sa saveur sucrée. Sa densité est égale à 1,543.

Chauffé à 120 degrés, le sucre de lait perd 3 équivalents d'eau sans entrer en fusion ; à 150 degrés, il abandonne 3 nouveaux équivalents d'eau et présente la même composition que dans sa combinaison avec l'oxyde de plomb. Le sucre de lait anhydre a donc pour formule :  $C^{12}H^{19}O^{13}$ .

Le sucre de lait se dissout dans 6 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante ; il est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool et l'éther ; les acides étendus le transforment en glucose, les acides concentrés le colorent et produisent de l'acide ul-

mique ; l'acide azotique le transforme en acide mucique et acide oxalique.

L'acide arsénique colore le sucre de lait en rouge-brique. Ce sucre se combine avec la chaux et s'unit en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb ; réduit en poudre, le sucre de lait absorbe l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique. Il dévie à droite la lumière polarisée.

La fermentation du sucre de lait constitue un des points les plus curieux de son histoire ; elle donne des résultats variables suivant la nature et l'état du ferment. C'est ainsi que, lorsqu'on porte un lait frais à la température de 40 degrés, le caséum contenu dans le lait agit dans ce cas comme un ferment alcoolique et transforme le sucre de lait en alcool et en acide carbonique. Il est probable que le sucre contenu dans le lait se transforme en glucose avant de fermenter. Mais si l'on expose le lait pendant un certain temps à l'air et qu'on laisse le caséum s'altérer, ce corps agit alors d'une manière toute différente sur le sucre de lait, il lui fait éprouver une modification isomérique, et le change en acide lactique (MM. Boutron et Fremy).

Plusieurs matières animales altérées à l'air peuvent, en présence du sucre de lait, produire la fermentation lactique.

A une époque où le prix du sucre était très-élevé, on a employé le sucre de lait pour frauder les cassonades ; cette falsification peut se reconnaître en traitant la cassonade par de l'alcool à 33 degrés, qui ne dissout que le sucre et laisse le sucre de lait.

GLUCOSE (SUCRE DE RAISIN OU SUCRE D'AMIDON).  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .

Le glucose existe tout formé dans l'organisation végétale. On peut l'extraire du miel ; il se trouve dans tous les fruits acides, et principalement dans le raisin : c'est lui qui forme cette poussière blanche et cristalline qui recouvre les pruneaux et les figues. On l'obtient, d'une manière générale, en soumettant les matières neutres, le ligneux, l'amidon, les gommes, le sucre de lait, à l'action des acides faibles. On trouve aussi le glucose dans l'organisation animale, il existe dans l'urine des diabétiques.

Le glucose a pour composition  $C^{12}H^{22}O^{11}$ . En rapprochant cette formule de celles qui représentent l'amidon et la cellulose, on voit que le glucose ne diffère des corps neutres que nous venons de citer que par les éléments de l'eau. L'amidon, la cellulose et les gommes, en se changeant en glucose, éprouvent donc simplement une hydratation.

Le glucose se sépare lentement de l'eau en petits cristaux mamelonnés. Il se dépose de sa dissolution alcoolique en tables carrées ou en cubes; sa saveur est faiblement sucrée. Il faut 2 parties et demie de glucose pour sucrer autant que 1 partie de sucre de canne. L'alcool dissout plus facilement le glucose que le sucre de canne.

Le glucose est moins soluble dans l'eau que le sucre de canne; il exige, pour se dissoudre, une fois et un tiers son poids d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool, même absolu, bien qu'en faible proportion, et peut y cristalliser.

Quand on fait traverser une dissolution de glucose par un rayon de lumière polarisée, on observe dans le plan de polarisation une série de nuances appartenant au spectre solaire, si l'on donne à ce plan un mouvement de rotation de droite à gauche: ce sucre, comme on le dit, *tourne à gauche*.

Ce caractère important, qui a été observé pour la première fois par M. Biot, permet de distinguer le glucose du sucre de canne, qui tourne à droite, ainsi que la dextrogyre.

Le glucose offre trois états distincts sous le point de vue de ses propriétés rotatoires. Ainsi le glucose de raisin, amené à une rotation permanente par une dissolution dans l'eau suffisamment prolongée, présente le pouvoir rotatoire le plus faible. Si l'on représente par 1 ce pouvoir rotatoire, le pouvoir du même glucose récemment dissous est égal à 2, et celui du glucose de malt est égal à 3 (M. Dubrunfaut).

La chaleur ramollit le glucose à 60 degrés environ; à 100 degrés, il perd 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 pour 100, et se transforme en une masse jaune et déliquescence; à 150 degrés, il se caramélise.

On connaît trois modifications isomériques du glucose, qui possèdent la même composition chimique, mais qui diffèrent par quelques propriétés physiques, notamment par l'action sur la lumière polarisée. On les a nommés *glucose inactif*, *dextrogyre* et *lévogyre* (M. Berthelot).

Lorsqu'on traite le glucose par l'acide sulfurique, on le transforme en *acide sulfoglucique*  $C^2H^2O^2, SO^3$  (M. Péligot).

Les sulfolucates de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau.

Si l'on fait bouillir du glucose avec des acides étendus, on le transforme en un acide ulmique cristallin et en ulmine. L'acide ulmique qui se forme est soluble dans l'alcool, tandis que l'acide ulmique ordinaire ne s'y dissout pas. Il se produit en même temps de l'acide formique. L'acide formique ne prend naissance que lorsque l'expérience se fait au contact de l'air (M. Malaguti).

L'acide azotique change le glucose en acide oxalique et en un acide qui a été nommé *acide saccharique*.

L'action des bases sur le glucose est caractéristique: quand on verse de la potasse dans une dissolution de glucose, la liqueur prend presque immédiatement une coloration brune.

Le glucose peut se combiner avec la baryte; comme ce sel est altéré à l'air, on peut le préparer en faisant réagir l'une sur l'autre les dissolutions de baryte et de glucose dans l'esprit de bois. Ce sel est formé de 2 équivalents de glucose et de 3 équivalents de base; il a pour formule  $C^2H^2O^2, 3BaO$  (M. Péligot).

Le glucosate de chaux s'obtient en précipitant par l'alcool une dissolution de chaux dans le glucose. Ce composé a pour formule  $C^2H^2O^2, 3CaO$ .

Le glucosate de plomb, que l'on obtient en précipitant le glucose par l'acétate de plomb ammoniacal, a pour composition  $C^2H^2O^2, 6PbO$ .

Le glucose se combine avec le sel marin. On prépare ce composé en saturant de sel marin une dissolution concentrée de glucose; la liqueur laisse déposer des cristaux qui sont des pyramides doubles à six pans. Le glucosate de sel marin a pour formule  $C^2H^2O^2, ClNa, 2HO$  (M. Péligot). Sa saveur est tout à la fois sucrée et salée; cette combinaison perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on la chauffe à 100 degrés. A 160 degrés, le glucosate de sel marin perd encore 1 équivalent d'eau et devient  $C^2O^2H^2, ClNa$ . Le sel marin remplace donc 1 équivalent d'eau.

Le glucose jouit de la propriété de réduire certaines dissolutions métalliques, telles que le sulfate et l'acétate de cuivre, l'azotate de protoxyde de mercure, le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

Le glucose réduit facilement, à la température de 100 degrés, le tartrate de cuivre en dissolution dans la potasse, tandis que le sucre de canne n'agit pas sur ce réactif: on se sert de ce caractère pour distinguer les deux sucres (M. Frommherz). En s'appuyant sur ce caractère, M. Barreswil a fait connaître un procédé fort ingénieux de dosage des sucres.

Le glucose se transforme, sous l'influence d'un ferment, en alcool, en acide carbonique et en eau, comme le représente l'équation suivante:  $C^2H^2O^2 = 4CO^2 + 2(C^2H^2O^2) + 2HO$ .

Le glucose peut, sous l'influence des ferments, éprouver successivement la fermentation lactique et la fermentation butyrique.

## FABRICATION DU GLUCOSE ET DU SIROP DE FÉCULE.

Le glucose existe tout formé, comme nous l'avons dit, dans la plupart des fruits sucrés, et notamment dans le raisin. Dans les années 1810, 1811 et 1812, on l'a extrait, sur plusieurs points de la France, du raisin blanc, sous la forme d'un sirop destiné à remplacer le sucre de canne dont le prix était fort élevé. On saturait les acides du raisin avec de la craie, et l'on mettait le moût en contact avec du sulfite de chaux pour éviter la fermentation; ce moût filtré était soumis à une prompte évaporation jusqu'à 20 degrés; on le laissait refroidir et reposer pendant vingt-quatre heures pour qu'il déposât lessels de chaux qu'il pouvait contenir; on décantait, et on le soumettait à une nouvelle évaporation pour l'amener à 32 degrés. Ce sirop ne tardait pas à déposer des cristaux de glucose.

Le sirop de raisin bien préparé était ambré, clair, agréable au goût, notablement moins sucré que le sirop de sucre, mais assez cependant pour satisfaire à beaucoup de besoins domestiques, et principalement à ceux des hôpitaux du Midi où l'on a préparé ce sirop en assez grande quantité.

Nous rappellerons ici que, par la réaction de la diastase sur l'amidon au moyen de l'orge germée, le brasseur produit la quantité de glucose qui est nécessaire à la fabrication de la bière.

Le glucose s'obtient dans l'industrie en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fécule. On verse dans une cuve couverte, contenant de l'eau aiguillée d'un centième d'acide sulfurique et chauffée à la vapeur de manière à obtenir une température de 100 à 104 degrés, de l'eau à 50 degrés qui contient en suspension de la fécule. Cette opération doit être faite de manière que la température soit toujours soutenue, que la réaction de l'acide sur la fécule soit presque instantanée et qu'il ne se forme pas d'empois. Pour 500 kilogrammes de fécule, on emploie 10 kilogrammes d'acide sulfurique et 1000 kilogrammes d'eau.

Lorsque toute la fécule a été versée dans la cuve, la liqueur doit rester claire, et, après vingt ou vingt-cinq minutes d'ébullition, la conversion de la fécule en glucose est accomplie.

On soutire la liqueur et l'on y projette par petites portions de la craie qui sature l'acide sulfurique; on laisse reposer jusqu'à ce que le sulfate de chaux soit précipité; on décante et l'on cuit rapidement jusqu'à 32 degrés; la liqueur abandonne pendant cette évaporation du sulfate de chaux, dont on débarrasse le sirop en le laissant déposer dans des réservoirs. Ce sirop peut être amené par une cuite rapide à la densité de 43 degrés; par le

refroidissement, il se prend en une masse blanche amorphe, qui constitue le sucre d'amidon du commerce. Dans cet état, il est comme savonneux et se dissout assez difficilement dans l'eau.

On obtient en grand le glucose pur et granuleux en suivant un procédé qui est dû à M. Fouchard. Au lieu d'évaporer le sirop à 43 degrés, on arrête l'évaporation lorsque la liqueur marque 30 degrés seulement, puis on la coule dans des tonneaux défoncés d'un côté, et dont l'autre fond est percé de plusieurs trous bouchés avec des faussets. On voit au bout de quelques jours des cristaux de glucose prendre naissance dans la liqueur; ces cristaux augmentent, et bientôt on peut enlever successivement les faussets et faire écouler la mélasse.

Lorsque l'égouttage est terminé, on enlève les cristaux, on les porte dans une étuve garnie de tablettes de plâtre épaisses, qui absorbent le sirop; un courant d'air à 25 degrés achève la dessiccation.

Le glucose ainsi granulé est beaucoup plus pur que le glucose en masse. En effet, les substances étrangères qui donnent au glucose en masse son aspect gras, et souvent une saveur amère, sont entraînées dans les mélasses. Il est à craindre, du reste, qu'on ne profite de ce perfectionnement dans la fabrication du glucose pour falsifier les cassonades. Lorsqu'on soupçonne cette falsification, on peut la reconnaître par le tartrate de potasse et de cuivre. Si dans une dissolution alcaline de tartrate de potasse et de cuivre on verse du sirop de sucre de canne, il ne se manifeste aucun changement; mais la plus petite quantité de glucose détermine un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui passe bientôt à l'état de protoxyde rouge anhydre.

Pour préparer le glucose dans les laboratoires, on introduit dans un grand flacon 1000 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique et 400 parties d'amidon, puis on fait passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau qui chauffe peu à peu le liquide et le porte à la température qui détermine l'action de l'acide sur l'amidon; on voit bientôt la liqueur s'éclaircir complètement: la saccharification est opérée quand l'iode a cessé de colorer la dissolution. On sature la liqueur par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse; au bout de quelques jours, le glucose se prend en une masse cristalline.

*Sucre de chiffons.* — Pour préparer le glucose au moyen des chiffons, on peut traiter 12 parties de chiffons réduits en petits morceaux par 17 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique doit être ajouté par petites portions pour éviter l'élévation de température. On abandonne le mélange à lui-même

pendant deux jours; on le traite ensuite par une grande quantité d'eau; on le fait bouillir pendant huit à dix heures; on sature par la craie, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, puis on laisse cristalliser le résidu (Braconnot).

*Sucre des diabétiques.* — L'urine des diabétiques contient souvent une quantité considérable de glucose. Un diabétique peut rendre jusqu'à 48 litres d'urine par vingt-quatre heures: chaque litre contient souvent 85 grammes de sucre. Pour retirer le sucre de l'urine, il suffit d'évaporer ce liquide au bain-marie et de reprendre le résidu par l'alcool bouillant, à 94 degrés, qui dissout le glucose; la liqueur alcoolique est décolorée par du charbon animal, on l'amène à consistance sirupeuse: elle ne tarde pas à abandonner des cristaux de glucose que l'on purifie par des cristallisations répétées.

Le foie de diverses espèces animales, et en particulier le foie de l'homme, contient du glucose que la levûre de bière transforme rapidement en alcool et en acide carbonique (MM. Bernard et Barreswil).

Quand on pique avec une aiguille le quatrième ventricule du cerveau d'un chien ou d'un lapin, le sang et les urines de ces animaux se chargent, au bout de quelques minutes, d'une quantité notable de sucre (M. Bernard). On constate aussi la présence du sucre dans l'urine des animaux soumis à l'action des vapeurs d'éther, des sels mercuriels, etc. (M. Reynoso). Comme ce sucre et celui que l'on retire du foie n'ont pas été jusqu'à présent obtenus à l'état de pureté, on ignore s'ils sont identiques au sucre de diabète ou si l'on doit les rapporter à une autre variété.

*Sucre de miel.* — Lorsqu'on traite le miel par l'alcool froid, on dissout une substance sirupeuse et incristallisable, et il reste du glucose qu'il est facile de purifier par des cristallisations dans l'alcool aqueux.

*Sucre incristallisable.* — On trouve dans plusieurs fruits, dans le miel, dans la mélasse, un sucre incristallisable, qui est surtout caractérisé par sa solubilité dans l'alcool et son action sur la lumière polarisée qu'il dévie à gauche. Le sucre de canne et le glucose peuvent se transformer en sucre incristallisable, lorsqu'on les soumet à l'influence des acides. Le sucre de canne, avant de fermenter, se change d'abord en sucre incristallisable. Ce sucre a pour formule  $C^{12}H^{12}O^{12}$ . Lorsqu'on le laisse en contact avec l'eau, il se combine avec 2 équivalents d'eau et produit du glucose  $C^{12}H^{14}O^{14}$  (M. Mitscherlich).

SUCRE DE CANNE.  $C^{12}H^{14}O^{14}$ .

Le sucre de canne est connu de toute antiquité. Il existe dans la canne à sucre, la betterave, la sève de l'érable, la citronille, la tige de maïs, de sorgho, la châtaigne, le marron d'Inde, le navet, la carotte, le coco, l'ananas, et dans un grand nombre de fruits des tropiques.

La composition du sucre de canne est représentée par la formule  $C^{12}H^{14}O^{14}$ . En rapprochant cette formule de celle du glucose cristallisé  $C^{12}H^{12}O^{12}$ , on voit que ces deux corps ne diffèrent l'un de l'autre que par 3 équivalents d'eau: on a essayé vainement de transformer le glucose en sucre de canne.

Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux, à sommets dièdres. Sa densité est égale à 1,6. Il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. L'alcool faible le dissout facilement, mais il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Il entre en fusion vers 180 degrés. Le sucre de canne n'est précipité de sa dissolution ni par l'acétate neutre ni par le sous-acétate de plomb; on profite, dans l'analyse, de cette propriété pour le séparer de différents corps organiques qui sont précipités par ces réactifs. Le sucre de canne fondu ou dissous dans l'eau dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Quand on évapore rapidement une dissolution concentrée de sucre de canne, on obtient un liquide épais qui se prend en masse lorsqu'on le coule sur un corps froid, et porte le nom de *sucre d'orge*. Ce sucre est transparent et amorphe, mais lorsqu'on le conserve pendant quelque temps à l'air, ou dans des flacons hermétiquement bouchés, il devient opaque et cristallin, et repasse à l'état de sucre ordinaire; on retarde cette cristallisation, par l'addition d'une petite quantité de vinaigre. On peut comparer le sucre au soufre qui, refroidi brusquement après avoir été porté à la température de 160 degrés, reste mou pendant quelque temps et revient ensuite à son premier état.

Le sucre devient phosphorescent par le choc; quand on le frotte pendant longtemps avec un corps dur, il prend une saveur désagréable.

Lorsqu'on maintient pendant longtemps le sucre à son point de fusion, on obtient une modification du sucre de canne, qui a été nommée *sucre de sirop*. Cette modification est incristallisable et n'agit plus sur la lumière polarisée (M. Venzke).

Sous l'influence de la chaleur, le sucre de canne se charbonne rapidement: à 215 degrés, il perd 2 équivalents d'eau et

se change en *caramel*  $C^{12}H^{10}O^9$ , très-soluble dans l'eau, insipide et infermentescible.

L'eau exerce une action sur le sucre; sous l'influence de la chaleur, elle l'hydrate et le transforme en glucose. Ce fait est important à constater; car, dans la fabrication du sucre de canne, lorsque les sirops sont maintenus à une ébullition prolongée, ils se transforment partiellement en glucose.

Une dissolution de sucre chauffée à l'abri de l'air se modifie; son pouvoir rotatoire passe de droite à gauche et la liqueur prend une coloration brune (M. Soubeiran).

Les acides changent rapidement le sucre de canne en glucose et forment ensuite de l'ulmine, de l'acide ulmique et de l'acide formique (M. Malaguti).

L'acide azotique agit vivement sur le sucre; il se forme d'abord un acide déliquescents nommé *acide saccharique*, et ensuite de l'acide oxalique.

La dissolution du sucre de canne n'est pas colorée par les alcalis; elle ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse. Ces deux caractères permettent de distinguer le sucre de canne du glucose.

L'acide sulfurique concentré se combine avec le sucre et forme un composé analogue à l'acide sulfo-glucique.

Le sucre de canne ne paraît pas fermenter immédiatement, mais, sous l'influence d'un ferment, il se transforme d'abord en glucose; c'est ce dernier sucre qui, en présence du ferment, donne naissance à de l'eau, de l'acide carbonique et de l'alcool (M. Dubrunfaut). Le sucre, sous l'influence de ferments différents, peut éprouver quatre espèces de fermentation:

1° En présence de la levûre de bière il se change en acide carbonique et en alcool: cette transformation constitue la *fermentation alcoolique*.

2° Si l'on verse dans une dissolution de sucre de la levûre de bière que l'on a fait préalablement bouillir dans l'eau, on produit une fermentation particulière que l'on a nommée *fermentation visqueuse*; le sucre se change alors en une substance neutre qui rend l'eau visqueuse et dont la composition peut être représentée par du charbon et de l'eau. La matière visqueuse est presque toujours accompagnée de mannite (M. Desfosse).

3° Un grand nombre de substances organiques azotées, telles que l'albumine, la fibrine, la caséine, qui ont éprouvé à l'air un commencement d'altération, peuvent faire subir au sucre de canne une modification isomérique et le changer en acide lactique: cette transformation constitue la *fermentation lactique*.

4° Enfin le sucre, en présence des ferments altérés à l'air, éprouve la *fermentation butyrique* (Gélis et Pelouze).

Le sucre pouvant, comme on le voit, éprouver des modifications très-différentes suivant l'état des ferments que l'on emploie, on comprend qu'il est impossible d'analyser, dans tous les cas, une liqueur sucrée en déterminant la quantité d'alcool qu'elle produit.

Le sucre de canne réduit par l'ébullition tous les sels de cuivre; l'acétate donne dans ce cas un dépôt cristallin de protoxyde de cuivre.

L'acide arsénique que l'on fait bouillir avec du sucre produit successivement des colorations rosé, pourpre, puis brune.

Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de protochlorure.

Les sels d'argent et d'or sont également réduits sous l'influence d'une dissolution bouillante de sucre de canne. On peut reconnaître la présence du glucose dans le sucre de canne en employant l'azotate de cobalt; ce réactif donne un précipité bleu avec une dissolution de sucre de canne que l'on chauffe avec de la potasse, tandis que l'azotate de cobalt est sans action sur le glucose (M. Reilh).

Le sucre se combine avec différentes bases.

Le sucrate de baryte a pour formule  $C^{12}H^{14}O^{11}$ , BaO. Il cristallise et se prépare directement en unissant le sucre à la baryte.

Le sucrate de chaux est représenté par  $C^{12}H^{14}O^{11}$ , CaO. Il se prépare comme le composé de baryte. Il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de sucrate de chaux, elle se coagule comme l'albumine: le précipité se redissout à mesure que la liqueur se refroidit.

Le sucrate de chaux joue un rôle dans la défécation et facilite la séparation des corps étrangers qui restent en suspension dans la liqueur (M. Péligot). Lorsqu'on expose une solution de sucrate de chaux à une basse température, dans un air qui contient de l'acide carbonique, elle se décompose et donne naissance à des cristaux de carbonate de chaux hydraté qui ont pour formule  $CO^2$ , CaO, 5HO (Pelouze).

Les sucrares terreux peuvent se combiner avec les sucrares métalliques. Nous citerons, comme exemple de ces combinaisons, le sucrate double de cuivre et de chaux, dans lequel les propriétés du cuivre sont dissimulées, et qui, par l'ébullition dans l'eau, laisse déposer du protoxyde de cuivre.

Le sucrate de plomb peut se préparer directement en faisant

dissoudre de l'oxyde de plombhydraté dans de l'eau sucrée. Ce composé se dépose par le refroidissement de la liqueur. On obtient encore le sucrate de plomb en versant du sucre dans de l'acétate de plomb ammoniacal. Ce sel a pour formule  $C^{12}H^{10}O^{10}$ ,  $2PbO$ . Desséché à 100 degrés, il perd 1 équivalent d'eau et devient  $C^{12}H^9O^9, 2PbO$  (M. Péligot).

Le sucre se combine avec le sel marin et forme un composé qui a pour formule  $2C^{12}H^{10}O^{10}, ClNa, 3HO$ . Cette combinaison est déliquescence et s'obtient en laissant évaporer spontanément une liqueur qui contient 1 partie de sel et 4 parties de sucre (M. Péligot).

Bien que le sucre combiné avec le sel marin soit encore du sucre cristallisable, il n'en est pas moins perdu pour le fabricant, parce que ce produit déliquescence passe dans les mélasses. La présence d'une faible quantité de sel peut entraîner une perte six et sept fois plus grande de sucre; car le sucre produit avec le sel marin un composé dont le poids est six fois et demie plus grand que celui du sel engagé dans la combinaison, et retient au moins la moitié de son poids d'eau saturée de sucre. Telle fut la cause principale des pertes considérables éprouvées dans une fabrique établie à Naples, sur le bord de la mer, où les betteraves cultivées dans les terrains salifères contenaient en abondance cette combinaison déliquescence dont on ne pouvait éliminer le sel économiquement (Payen).

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque se combinent avec le sucré. On connaît une combinaison définie de sucre et de sulfate de cuivre (M. Barreswil).

## ANALYSE DES DISSOLUTIONS SUCRÉES.

On peut déterminer la quantité de sucre qui existe dans une liqueur, en employant le tartrate double de potasse et de cuivre qui se décolore sous l'influence du glucose en laissant précipiter du protoxyde de cuivre. Lorsque le sucre qui existe dans une liqueur est du sucre de canne, on le change préalablement en glucose, en le faisant bouillir pendant quelques secondes avec de l'acide sulfurique étendu.

Dans cette analyse on peut employer une dissolution titrée de tartrate de cuivre et de potasse, ou bien encore peser l'oxyde de cuivre qui s'est précipité, après avoir déterminé par une opération préalable la proportion d'oxyde de cuivre qui est produite par un poids connu de glucose pur (M. Barreswil).

On détermine encore très-exactement la quantité de sucre

qui existe dans les dissolutions en mesurant les déviations que ces dissolutions sucrées produisent sur le plan de polarisation; il faut dans ce cas que les dissolutions ne contiennent pas d'autres principes pouvant dévier le plan de polarisation. Cette méthode a reçu le nom de *saccharimétrie optique*.

## SUCRE DE BETTERAVE.

Toutes les racines de betterave contiennent du sucre; mais généralement, et surtout en France, on ne l'extrait que de la *betterave blanche*, dite de *Silésie*. C'est celle qui donne le jus le plus pur et le plus dense, et qui se travaille le plus facilement. La densité de ce jus est ordinairement de 4 à 5 degrés aréomètre Baumé.

La *betterave à jus rouge* n'est pas employée, à cause de sa coloration.

La *betterave de disette* est énorme, mais son jus est très-aqueux et d'un travail difficile.

La betterave bien saine ne paraît contenir ordinairement que du sucre cristallisable (MM. Pelouze et Péligot). Toutefois les analyses de MM. Braconnot et Dubrunfaut semblent démontrer que la betterave peut contenir dans certains cas de petites quantités de sucre incristallisable. Les soins du fabricant doivent tendre à obtenir la plus grande partie du sucre cristallisable de la betterave, qui s'élève à environ 10 pour 100. La perte qu'il éprouve est due à l'altération du sucre pendant l'évaporation du jus.

La betterave contient, outre le sucre, de l'albumine, de la pectine, de l'acide pectique, une matière mucilagineuse, de la cellulose, du phosphate de magnésie, de l'oxalate de potasse, du phosphate de chaux, de l'oxalate de chaux, des acides gras, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, de l'azotate de potasse, du peroxyde de fer, une matière animale soluble, une matière colorante, des sels ammoniacaux.

Une betterave de bonne qualité contient 40 à 12 pour 100 de sucre; on n'en retire en grand que 4 à 5 pour 100, et rarement 6.

On voit donc que cette fabrication peut recevoir encore d'importantes améliorations.

Les betteraves retirées des silos ou des magasins sont privées de leur collet et de leurs spongioles; on les passe ensuite au *débourbeur*, qui est formé de douves espacées de 3 à 4 centimètres, plongeant en partie dans une cuve remplie d'eau. Le cy-

lindre est incliné de manière que, par le mouvement de rotation qu'on lui communique, les betteraves puissent le parcourir en entier en abandonnant la terre dont elles sont imprégnées.

Les betteraves nettoyées sont soumises au râpage au moyen d'une râpe ou d'un cylindre armé de scies. La pulpe qui en résulte est soumise à l'action de presses hydrauliques; après avoir été pressée, elle contient encore 15 à 20 pour 100 de jus. Comme le jus de betterave fermente facilement, le pressage doit être fait avec autant de rapidité que possible.

Le traitement du jus comprend six opérations différentes, qui sont: la *défécation*; — *première filtration sur le noir en grain*; — *première évaporation*; — *deuxième filtration sur le noir*; — *cuite*; — *crystallisation*.

La *défécation* a pour but d'enlever les acides, l'albumine et la matière visqueuse, qui empêchent la cristallisation et altèrent le sucre.

Les chaudières à *déféquer* sont formées par une partie cylindrique terminée par une portion de sphère; elles ont un double fond de cuivre dans lequel on fait arriver de la vapeur à haute pression.

Le jus est amené rapidement à la température de 60 degrés. On y ajoute alors environ 50 grammes de chaux par hectolitre de jus; la chaux doit être éteinte et mise en bouillie. On porte la liqueur à l'ébullition: il se forme une écume qui se rassemble sous forme d'un chapeau plus ou moins consistant à la surface du liquide; une autre partie du précipité gagne le fond du liquide. La chaux, en réagissant sur les sels ammoniacaux, dégage de l'ammoniaque. On laisse déposer la liqueur et on la jette sur des filtres à noir. Cette opération se fait toujours sur le *filtre Dumont*, ou filtre au noir en grain, qui se compose d'une boîte de cuivre portant un faux fond percé de trous; on met sur ce faux fond une toile humide et l'on remplit le filtre de noir en grain bien tassé; on place dessus une toile recouverte d'une plaque percée. Ce filtre a rendu d'immenses services à la fabrication du sucre de betterave. Le jus, en passant sur le filtre Dumont, se décolore et se clarifie. On a remplacé les boîtes de cuivre par les boîtes de fonte qui contiennent jusqu'à 40 hectolitres de jus.

On soumet le jus filtré et décoloré à une première évaporation. Cette opération se faisait autrefois à feu nu. On altérait ainsi une grande partie du sucre. On a fait pendant longtemps l'évaporation en chauffant le jus avec de la vapeur non comprimée; l'évaporation, par conséquent, était lente et le sucre se transformait en grande partie en glucose: on emploie mainte-

nant la vapeur à haute pression. L'évaporation se fait ordinairement à l'air libre; dans quelques cas, on fait intervenir l'action du vide pour hâter l'évaporation.

Lorsque le jus est évaporé, on le fait passer une seconde fois sur le filtre Dumont pour le décolorer de nouveau et le débarrasser des matières qui se sont déposées pendant l'évaporation, et l'on procède à la seconde évaporation, ou à la *cuite*.

La *cuite* s'exécute à l'air libre, ou mieux au moyen du vide qui est produit par une pompe aspirante ou par la condensation de la vapeur qui traverse des cylindres réfrigérants. Ces cylindres sont rafraîchis ordinairement avec du jus qui s'échauffe ainsi et éprouve une première évaporation.

On filtre alors une première fois sur les filtres Taylor, qui ont pour but de séparer les matières qui sont en suspension dans le liquide. Ces filtres sont formés par de grands sacs de 50 centimètres de largeur sur 1 mètre de longueur. Ils sont enfermés dans un fourreau de toile de 18 centimètres de largeur, qui fait plisser le sac.

On passe ensuite la liqueur sur les filtres Dumont pour la décolorer, et l'on procède à la *cuite*, qui ne doit jamais se faire à feu nu. Les appareils à cuire dans le vide sont toujours préférables. La *cuite* se fait entre 112 et 115 degrés, et le sirop cuit doit marquer 43 degrés à l'aréomètre de Baumé.

On juge des progrès de la *cuite* en prenant sur une écumoire une goutte de sirop, la comprimant entre le pouce et l'index et écartant vivement les deux doigts; le sirop refroidi forme une espèce de filet: on juge du point de cuisson à la longueur de ce filet et au crochet qu'il forme au point où il se rompt. Ces caractères, appelés *preuve au filet*, indiquent que la cuisson est à son terme. On reconnaît plus généralement le degré de la *cuite* en soufflant vivement sur une écumoire qu'on vient de plonger dans le sirop. Si le sirop est suffisamment cuit, l'air froid en détache un grand nombre de bulles persistantes qui se concrètent sous forme de plumes; de là l'expression de *preuve au soufflé*, *preuve à la plume*.

Lorsque le sirop est cuit, on le verse dans une chaudière appelée *rafraichissoir*, où la cristallisation se manifeste, avec l'abaissement de la température, par une croûte qui apparaît à la surface du sirop; on la brise pour la répartir dans tout le liquide, et déterminer une cristallisation générale et uniforme.

Lorsque le sirop a perdu sa transparence par suite de la formation des cristaux, on le verse dans de grands moules coniques de terre ou de tôle galvanisée, ou dans des vases rectangulaires d'une grande capacité.

Après plusieurs jours, lorsque la cristallisation est opérée, on pose la forme sur un pot, ou mieux au-dessus de rigoles métalliques ; on enlève le tampon pour laisser égoutter le sirop qui n'a pas cristallisé, et, lorsque l'écoulement a cessé, on enlève le sucre pour le livrer au raffineur sous le nom de *sucre brut*.

Le sirop écoulé contient encore du sucre cristallisable ; mais l'évaporation qu'il doit subir demande les plus grandes précautions. Le sirop épuisé autant que possible par plusieurs recuites et cristallisations successives, ramené à la densité de 33 degrés, est livré sous le nom de *mélasse* aux distillateurs.

Lorsqu'on veut obtenir un sucre d'une grande blancheur, on lui fait subir, avant de le livrer aux raffineries, l'opération du *clairçage*, qui consiste à laver le sucre avec des sirops assez denses pour ne dissoudre que les corps étrangers, sans toucher au sucre lui-même d'une manière sensible.

On divise la base du pain de sucre en la grattant ; on l'arrose avec de la *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop blanc marquant 33 degrés. On réitère cette opération suivant le degré de blancheur qu'on veut obtenir, et après le temps suffisant pour l'égouttage, on obtient un sucre plus blanc et plus sec que toute espèce de sucre brut.

Divers moyens ont été tentés pour débarrasser le sucre de betterave, après sa défécation, de la chaux qu'il contient. On a successivement essayé l'alun, le sulfate d'alumine, l'oxalate d'alumine, l'acide pectique, les acides stéarique et oléique, et plusieurs autres réactifs dont les combinaisons avec la chaux sont insolubles. Tous ces procédés ont été abandonnés : il n'est pas d'ailleurs démontré que la chaux, dans les conditions habituelles de la fabrication, soit une cause d'altération du sucre. On a tout lieu de croire, au contraire, qu'elle paralyse les causes de destruction du sucre en saturant les acides qui pourraient se former dans le cours du travail. Une dissolution de sucrate de chaux abandonnée à elle-même pendant dix ans a donné un sucre blanc, très-dur, et d'une cuite facile (M. Kuhlmann).

D'un autre côté, les diverses matières qu'on a proposé de substituer au noir animal pour décolorer le sucre n'ont pas donné de bons résultats, de sorte que le sucre de betterave, avant d'être livré aux raffineries, ne subit en général que l'action de la chaux et celle du noir animal.

L'emploi des machines à force centrifuge (dites *turbines* ou *toupies*) facilite beaucoup le travail des sucres bruts et peut dispenser du clairçage. Les sucres bruts en grains, imprégnés de mélasse, sont introduits dans un tambour à claire-voie tournant autour d'un axe vertical avec une vitesse de 1200 tours par

minute ; la mélasse est chassée par la force centrifuge, tandis que le sucre vient s'accumuler contre les parois du cylindre qui sont formées d'une toile métallique serrée.

Le sucre provenant de la canne ou de la betterave ne peut pas être versé directement dans le commerce : il faut le raffiner, c'est-à-dire le débarrasser des matières étrangères qu'il contient et dont le poids s'élève, en général, y compris l'humidité, à 10 ou 15 pour 100 du poids du sucre. Ces matières étrangères sont : de l'eau, du sable, de la terre, des débris organiques, des matières colorantes et odorantes, du sucre incristallisable et quelques sels à base de chaux, de potasse, de soude, de magnésie et d'ammoniaque. L'eau forme toutefois la plus grande partie des corps étrangers au sucre brut ; et il est rare que le poids de toutes les autres substances réunies s'élève au delà de 3 ou 4 centièmes.

La première opération du raffinage est la *fonte du sucre*, c'est-à-dire sa dissolution : elle se fait dans une grande chaudière chauffée à la vapeur libre ; on clarifie ensuite le sirop en y ajoutant 3 ou 4 pour 100 de noir fin et une petite quantité de matière albumineuse (sang de bœuf ou blanc d'œuf). La liqueur est portée à l'ébullition au moyen de tuyaux dans lesquels circule de la vapeur ; l'albumine, en se coagulant, rassemble le noir et clarifie complètement le sirop.

Le sirop décoloré est dirigé dans des chaudières à vapeur munies d'appareils propres à faire le vide, pour y être évaporé le plus promptement possible ; de ces chaudières il est porté dans des cristallisoirs métalliques.

Lorsque les cristaux commencent à se former, on les détache des parois des cristallisoirs avec un grand *mouillon* de bois, sans les briser : on recommence trois fois cette opération, puis on procède au remplissage des formes qui sont placées dans une pièce à la température de 25 à 30 degrés. Le sirop ne tarde pas à se recouvrir d'une croûte cristallisée qu'on brise à plusieurs reprises au moyen d'un instrument de bois.

Au bout de quinze à vingt heures de repos, les formes sont transportées dans une autre pièce où elles doivent s'égoutter, après avoir été placées sur un faux plancher troué sur lequel sont établies des rigoles doublées de zinc qui reçoivent le sirop de toutes les formes pour le conduire dans un réservoir commun.

Lorsque l'égouttage est terminé, ce qu'on reconnaît en lochant les pains, c'est-à-dire en frappant la base de la forme contre un corps dur pour en faire sortir le pain qu'on reçoit dans la main, on procède au premier terrage.

Le terrage est fondé sur le même principe que la purification du salpêtre au moyen d'une eau saturée d'azotate de potasse pur. Il consiste à traiter le sucre encore impur par un sirop de sucre pur dans un état de concentration tel, qu'il ne puisse plus dissoudre de sucre et qu'il exerce exclusivement son action sur les matières étrangères contenues dans le sucre brut. Le terrage ne diffère donc du clairage que par une disposition particulière des vases dans lesquels ces deux opérations sont exécutées.

Dans le terrage, le sucre en forme est recouvert d'une couche d'argile délayée dans l'eau, de l'épaisseur d'environ 1 centimètre. Cette argile abandonne peu à peu l'eau qu'elle contient; celle-ci dissout la couche de sucre en poudre qu'on a placée sur la base du pain. Le sirop qui en résulte parcourt toute la masse en entraînant la mélasse qui colorait le sucre brut. Un seul terrage ne suffit pas pour blanchir le sucre de betterave, on est obligé de terrer jusqu'à trois ou quatre fois. On juge que la purification est terminée lorsque l'argile, à peu près desséchée, peut s'enlever d'une seule pièce.

Le premier terrage dure environ dix jours; on l'exécute dans une pièce non chauffée. Le second terrage dure sept ou huit jours. Ces deux terrages suffisent lorsque les opérations du raffinage ont été exécutées avec soin. On doit avoir la précaution de n'employer dans le terrage que des argiles non calcaires et qui ne retiennent ni sulfure ni sulfate de fer. Après quelques jours de conservation dans les formes et d'exposition à l'air, les pains sont transportés dans une étuve où s'opère leur complète dessiccation. Quant aux sirops provenant de ces différentes opérations, on leur fait subir de nouvelles cuissons qui donnent des sucres de deuxième qualité appelés *lumps*, *bâtardes*, *vergeoises*.

Dans un assez grand nombre d'usines, le sucre brut, avant d'être livré au raffinage, est soumis à l'opération du *clairage*, qui consiste à laver directement le sucre avec une *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop blanc marquant 33 degrés à l'aréomètre. Ce clairage se fait ordinairement dans des caisses rectangulaires, dont le fond est garni d'un tissu métallique et dans lesquelles le sucre en poudre ou en petits cristaux reçoit de la clairce de plus en plus blanche. Il est ainsi amené à un état de décoloration et de pureté qui permet de préparer immédiatement des pains de sucre bien blancs, en refondant les produits et les filtrant sur du gros noir avant la nouvelle cuisson.

*Sucre royal.* — On donne le nom de sucre royal à du sucre parfaitement blanc, et en cristaux brillants, qu'on obtient en soumettant à une nouvelle clarification au blanc d'œuf, au noir et à deux terrages, des pains de sucre qui sont déjà d'une belle qualité.

*Sucre tapé.* — Pour obtenir le sucre tapé, on remplit de lumps terrés en poudre, et légèrement humides, une forme de bronze dans laquelle le sucre se tasse au moyen de trois chufes répétées sur la tête arrondie de cette forme: le pain a pris alors assez de corps pour être loché et étuvé.

Il est évident que le sucre tapé est loin d'être aussi pur que le sucre en pain raffiné. Pour l'obtenir, on emploie en effet du sucre de deuxième qualité; il donne des dissolutions sensiblement colorées: aussi a-t-il dans le commerce une valeur moindre que le sucre raffiné.

*Sucre candi.* — C'est avec du sirop de différentes nuances qu'on obtient les trois espèces de sucre candi, blanc, blond et brun, qu'on livre à la consommation; le sirop pour le premier sucre doit avoir la preuve de la grande plume; pour le second, celle de la plume, et pour le troisième il doit être cuit au petit soufflé seulement.

Amenés à ce point de cuisson, les sirops sont versés dans des vases de cuivre de la contenance de 10 à 12 litres, en forme de cône ou de pyramide équilatérale tronquée: on a tendu dans les vases des fils destinés à recevoir des cristaux qui s'y attachent et qui forment des filets qu'on préfère assez généralement aux cristaux des parois. Ces vases, placés d'avance dans une étuve où on les emplit, y sont soumis pendant 8 jours à une température de 75 degrés qui détermine l'évaporation du sirop, et par suite la formation des cristaux. On retire les cristalliseurs, on brise un des coins de la croûte cristalline qui les recouvre; on décante l'eau-mère; on met les cristaux à égoutter; on plonge pendant quelques instants les vases dans l'eau bouillante, et par un léger choc on détache le sucre candi qui présente la forme du vase où il a cristallisé. Ce sucre est ensuite desséché à l'étuve pendant vingt-quatre heures.

Les sirops provenant de l'égouttage peuvent subir une nouvelle cuite et former encore du candi, lorsqu'ils ne sont pas trop colorés. Si les sirops sont trop colorés, on les *suble*, c'est-à-dire qu'on rapproche les sirops jusqu'au point où le sucre peut avoir perdu la presque totalité de son eau de cristallisation; on retire alors le vase du feu; on agite vivement avec une spatule de bois, et l'on obtient ainsi un sucre sablé brun qu'on emploie dans la fabrication du chocolat commun.

*Sucre d'orge, sucre de pomme.* — On vend dans le commerce, sous les noms de *sucre d'orge*, *sucre de pomme*, du sucre dans lequel depuis longtemps on ne fait plus entrer ni orge ni pomme; ce sucre, nouvellement préparé, est légèrement brun et transparent; après quelques jours de préparation, il *tourne* et devient opaque.

On prépare le sucre d'orge en amenant le sirop au *cassé*, qui est un degré de cuisson supérieur à la plume. On détermine le degré de cette cuisson en plongeant le doigt dans l'eau, le portant ensuite dans le sirop et le remettant tout aussitôt dans l'eau froide; si le sucre a atteint son poids de cuisson, il doit facilement se détacher du doigt, se casser et se briser sous la dent. On le verse alors sur une pierre légèrement huilée, et, lorsqu'il peut être manié avec la main, on le pétrit légèrement pour éviter la cristallisation; on le coupe par morceaux qu'on roule à la main entre des châssis placés sur une pierre, qui conservent aux bâtons des dimensions uniformes.

Le sucre qu'on vend sous le nom de sucre de pomme est préparé avec du sucre plus blanc que celui qui sert à la préparation du sucre d'orge.

*Perfectionnements introduits dans la fabrication du sucre.* — On a proposé d'augmenter considérablement la proportion de chaux employée pour la défécation, afin de former un véritable sucrate de chaux, et de décomposer ensuite le sucrate par l'acide carbonique. Cette méthode préserve le sucre de l'altération et donne un meilleur rendement (MM. Kuhlmann et Rousseau).

On peut retirer le sucre cristallisable des mélasses en se fondant sur l'insolubilité du sucrate de baryte.

On traite les mélasses par le sulfure de baryum ou par la baryte qui produisent un sucrate peu soluble à chaud; ce précipité, lavé, puis décomposé par l'acide sulfurique ou par l'acide carbonique, donne du sucre cristallisable (MM. Dubrunfaut et le Play).

On rend la cristallisation du sucre plus facile en précipitant les substances étrangères qui se trouvent dans les jus ou dans les sirops au moyen du sous-acétate de plomb. L'excès de sel de plomb qui reste dans les liqueurs est isolé par l'acide sulfureux (M. Scoffen). Cette méthode présente l'inconvénient grave d'introduire dans la fabrication du sucre de l'acétate de plomb, qui est vénéneux.

## (\*) GOMMES.

On désigne sous le nom de *gommes*, des substances neutres solubles dans l'eau, qui se gonflent considérablement dans ce liquide, sont insolubles dans l'alcool et l'éther, et toujours incristallisables.

Les gommes produisent toujours de l'acide mucique lorsqu'on les traite par l'acide azotique.

Les gommes peuvent se diviser en trois espèces: l'*arabine*, la *cérasine* et la *bassorine*.

*Arabine.* — Cette espèce de gomme est la plus importante. Séchée à 100 degrés, elle a pour composition  $C^{12}H^{11}O^{11}$ ; lorsqu'on la chauffe à 130 degrés, elle perd 1 équivalent d'eau, devient alors isomérique avec l'amidon, et a pour composition  $C^{12}H^{10}O^{10}$ . Elle se présente en fragments irréguliers, d'une cassure brillante et conchoïde; elle est insipide, inodore, soluble dans l'eau presque en toutes proportions; sa dissolution est visqueuse; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est égale à 1,4. Elle contient ordinairement 2 ou 3 centièmes de principes inorganiques.

La dissolution d'arabine laisse, après son évaporation, un vernis brillant; mise en certaine proportion dans l'encre, elle s'oppose à la précipitation du gallate et du tannate de fer; elle est précipitée de sa dissolution par le sous-acétate de plomb, le sulfate de peroxyde de fer et l'azotate de protoxyde de mercure. Une dissolution concentrée d'arabine se prend en une masse gélatineuse lorsqu'on la broie avec le quart de son poids de borax. Plusieurs sels à réaction alcaline produisent le même phénomène.

Les acides transforment d'abord l'arabine en dextrine et ensuite en glucose.

La gomme arabe est formée d'arabine presque pure.

*Cérasine.* — Cette substance se trouve mêlée à l'arabine, dans la gomme des cerisiers, des amandiers, des pruniers. Elle paraît être en partie insoluble dans l'eau froide, et se transforme en arabine par l'ébullition dans l'eau; elle est isomérique avec l'arabine et ne précipite pas le sulfate de peroxyde de fer.

*Bassorine.* — Ce corps est abondant dans la gomme adragante et s'y trouve toujours mélangé à une certaine quantité d'amidon; il a la propriété de se gonfler considérablement dans l'eau et de former un mucilage. Sa composition peut être représentée par du charbon et de l'eau.

La bassorine se transforme en arabine par l'ébullition dans

*Sucre d'orge, sucre de pomme.* — On vend dans le commerce, sous les noms de *sucre d'orge*, *sucre de pomme*, du sucre dans lequel depuis longtemps on ne fait plus entrer ni orge ni pomme; ce sucre, nouvellement préparé, est légèrement brun et transparent; après quelques jours de préparation, il *tourne* et devient opaque.

On prépare le sucre d'orge en amenant le sirop au *cassé*, qui est un degré de cuisson supérieur à la plume. On détermine le degré de cette cuisson en plongeant le doigt dans l'eau, le portant ensuite dans le sirop et le remettant tout aussitôt dans l'eau froide; si le sucre a atteint son poids de cuisson, il doit facilement se détacher du doigt, se casser et se briser sous la dent. On le verse alors sur une pierre légèrement huilée, et, lorsqu'il peut être manié avec la main, on le pétrit légèrement pour éviter la cristallisation; on le coupe par morceaux qu'on roule à la main entre des châssis placés sur une pierre, qui conservent aux bâtons des dimensions uniformes.

Le sucre qu'on vend sous le nom de sucre de pomme est préparé avec du sucre plus blanc que celui qui sert à la préparation du sucre d'orge.

*Perfectionnements introduits dans la fabrication du sucre.* — On a proposé d'augmenter considérablement la proportion de chaux employée pour la défécation, afin de former un véritable sucrate de chaux, et de décomposer ensuite le sucrate par l'acide carbonique. Cette méthode préserve le sucre de l'altération et donne un meilleur rendement (MM. Kuhlmann et Rousseau).

On peut retirer le sucre cristallisable des mélasses en se fondant sur l'insolubilité du sucrate de baryte.

On traite les mélasses par le sulfure de baryum ou par la baryte qui produisent un sucrate peu soluble à chaud; ce précipité, lavé, puis décomposé par l'acide sulfurique ou par l'acide carbonique, donne du sucre cristallisable (MM. Dubrunfaut et le Play).

On rend la cristallisation du sucre plus facile en précipitant les substances étrangères qui se trouvent dans les jus ou dans les sirops au moyen du sous-acétate de plomb. L'excès de sel de plomb qui reste dans les liqueurs est isolé par l'acide sulfureux (M. Scoffen). Cette méthode présente l'inconvénient grave d'introduire dans la fabrication du sucre de l'acétate de plomb, qui est vénéneux.

## (\*) GOMMES.

On désigne sous le nom de *gommes*, des substances neutres solubles dans l'eau, qui se gonflent considérablement dans ce liquide, sont insolubles dans l'alcool et l'éther, et toujours incristallisables.

Les gommes produisent toujours de l'acide mucique lorsqu'on les traite par l'acide azotique.

Les gommes peuvent se diviser en trois espèces: l'*arabine*, la *cérasine* et la *bassorine*.

*Arabine.* — Cette espèce de gomme est la plus importante. Séchée à 100 degrés, elle a pour composition  $C^{12}H^{11}O^{11}$ ; lorsqu'on la chauffe à 130 degrés, elle perd 1 équivalent d'eau, devient alors isomérique avec l'amidon, et a pour composition  $C^{12}H^{10}O^{10}$ . Elle se présente en fragments irréguliers, d'une cassure brillante et conchoïde; elle est insipide, inodore, soluble dans l'eau presque en toutes proportions; sa dissolution est visqueuse; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est égale à 1,4. Elle contient ordinairement 2 ou 3 centièmes de principes inorganiques.

La dissolution d'arabine laisse, après son évaporation, un vernis brillant; mise en certaine proportion dans l'encre, elle s'oppose à la précipitation du gallate et du tannate de fer; elle est précipitée de sa dissolution par le sous-acétate de plomb, le sulfate de peroxyde de fer et l'azotate de protoxyde de mercure. Une dissolution concentrée d'arabine se prend en une masse gélatineuse lorsqu'on la broie avec le quart de son poids de borax. Plusieurs sels à réaction alcaline produisent le même phénomène.

Les acides transforment d'abord l'arabine en dextrine et ensuite en glucose.

La gomme arabe est formée d'arabine presque pure.

*Cérasine.* — Cette substance se trouve mêlée à l'arabine, dans la gomme des cerisiers, des amandiers, des pruniers. Elle paraît être en partie insoluble dans l'eau froide, et se transforme en arabine par l'ébullition dans l'eau; elle est isomérique avec l'arabine et ne précipite pas le sulfate de peroxyde de fer.

*Bassorine.* — Ce corps est abondant dans la gomme adragante et s'y trouve toujours mélangé à une certaine quantité d'amidon; il a la propriété de se gonfler considérablement dans l'eau et de former un mucilage. Sa composition peut être représentée par du charbon et de l'eau.

La bassorine se transforme en arabine par l'ébullition dans

l'eau et donne de l'acide mucique quand on la traite par l'acide azotique.

On peut extraire de la graine de lin, des pepins de coing, de la mauve, de la guimauve, de la bourrache, etc., des corps qui, comme la bassorine, forment dans l'eau froide une sorte d'empois : ces *mucilages* ne doivent pas être considérés comme formés de principes immédiats purs ; on peut toujours en retirer de l'amidon et une certaine proportion de l'une des gommés dont nous venons de donner les caractères.

Il a été démontré récemment que la gomme n'est pas comme on l'avait cru un corps neutre : c'est un véritable sel qui résulte de la combinaison de la chaux avec un acide qui a été nommé *acide gummique* (Fremy).

(\*) ACIDE MUCIQUE.  $C^{12}H^{10}O^{11}, 2HO.$

On obtient l'acide mucique en faisant bouillir 1 partie de gomme avec 4 parties d'acide azotique d'une densité de 1,33, étendu du quart de son poids d'eau. La liqueur abandonne, par le refroidissement, des cristaux d'acide mucique. Cet acide a besoin d'être purifié, car il retient toujours du mucate de chaux : on doit le combiner avec la potasse, le précipiter par un acide, et le purifier ensuite par cristallisation.

La gomme n'est pas la seule substance qui puisse produire cet acide, car le sucre de lait et la pectine se transforment aussi en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique. La formation de cet acide est presque toujours accompagnée de celle de l'acide oxalique.

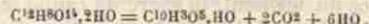
L'acide mucique est blanc, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 6 parties d'eau bouillante et insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en rouge cramoisi.

Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il s'hydrate, éprouve une modification isomérique et se transforme en un acide plus soluble et plus énergique que l'acide mucique ; dans cet état, il forme des sels différents des mucates ; il cristallise en tables à base carrée.

L'acide mucique est un acide bibasique ; quelques mucates cristallisent avec facilité.

(\*) ACIDE PYROMUCIQUE.  $C^{10}H^8O^8, HO.$

Lorsqu'on soumet l'acide mucique à la distillation, il perd de l'eau et de l'acide carbonique, et se change en acide pyromucique :



L'éther pyromucique,  $C^{10}H^8O^8, C^2H^2O$ , peut être obtenu en traitant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide pyromucique. Il cristallise en prismes à base rhomboïdale, incolores, transparents, gras au toucher, d'une odeur aromatique. Il fond à 34 degrés, bout à 210 degrés, et distille sans subir la moindre altération. L'équivalent  $C^{10}H^8O^8, C^2H^2O$ , représente 4 volumes de vapeur d'éther pyromucique (M. Malaguti).

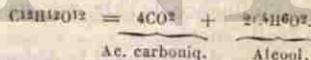
L'éther pyromucique absorbe directement son poids de chlore sans perdre d'hydrogène, et donne l'éther chloro-pyromucique  $C^{10}H^8O^8Cl^2, C^2H^2O$ .

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

En faisant connaître d'une manière générale les réactifs qui sont employés pour modifier les corps organiques, nous avons traité déjà de l'action des ferments ; nous compléterons ici ces généralités en examinant la fermentation alcoolique.

La fermentation est une modification qui se détermine dans la nature d'un corps sous l'influence d'un principe que l'on nomme ferment, qui agit par sa seule présence, sans rien emprunter ou rien céder au corps qui se décompose. Les conditions indispensables à toute fermentation sont : 1° une température de 10 à 30 degrés ; 2° la présence de l'eau ; 3° le contact de l'air ; 4° la présence du ferment.

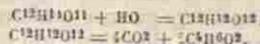
Dans la fermentation alcoolique, la molécule de sucre,  $C^{12}H^{12}O^{12}$ , se dédouble de la manière suivante :



Cette équation s'applique directement à la fermentation des sucres dont la composition est représentée par la formule  $C^{12}H^{12}O^{12}$ . Ces corps éprouvent alors un simple dédoublement. Mais lorsqu'un corps, comme le glucose, a pour formule  $C^{12}H^{14}O^{14}$ , la fermentation détermine la séparation de 2 équivalents d'eau ; la formule suivante représente alors sa fermentation :



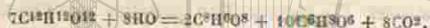
Si le sucre a pour formule  $C^{12}H^{14}O^{14}$ , comme le sucre de canne, la levûre de bière détermine d'abord son hydratation, puis sa transformation en alcool :



Sous l'influence du ferment, le sucre de canne se transforme d'abord en sucre de fruit (M. Dubrunfaut). Si l'on ajoute, en effet, dans une fermentation qui a commencé déjà depuis quelque temps une quantité d'alcool suffisante pour coaguler le ferment et paralyser son action, on ne trouve plus de sucre de canne dans la liqueur, mais un sucre qui a pour formule  $C^{12}H^{22}O^{12}$  (M. Soubeiran).

Pour constater par une expérience très-simple l'action du ferment sur le sucre, il suffit d'introduire dans un flacon 5 ou 6 parties de sucre, 20 à 25 parties d'eau, d'y ajouter une petite quantité de levûre préalablement délayée dans l'eau, et de maintenir la liqueur à une température de 25 à 30 degrés; bientôt il se manifeste dans le liquide un abondant dégagement d'acide carbonique que l'on peut recueillir dans des éprouvettes. En soumettant ensuite la liqueur à la distillation, on obtient un liquide inflammable qui est de l'alcool.

Dans la fermentation alcoolique, il se produit constamment une petite quantité d'acide succinique et de glycérine, d'après l'équation suivante :



La fermentation de 100 parties de sucre pur donne 3,5 de glycérine et 0,6 à 0,7 d'acide succinique (M. Pasteur).

Le ferment agit de trois manières différentes dans le phénomène de la fermentation alcoolique :

1° Le ferment peut ne pas exister dans une liqueur et ne se développer que sous l'influence de l'air, comme dans la fermentation des sucres des fruits sucrés.

2° Le ferment peut, en déterminant le dédoublement du sucre, ne pas se reproduire et même éprouver lui-même une véritable décomposition : c'est le cas d'un mélange de sucre et de levûre de bière. Si l'on examine, en effet, la levûre qui a déterminé la fermentation du sucre, on trouve qu'elle s'est convertie en une substance grisâtre, non azotée, qui a perdu toute action sur le sucre; l'azote de la levûre s'est transformé en ammoniacque, qui reste dans la liqueur à l'état de lactate d'ammoniacque. Dans les fermentations dont la marche a été entravée, il se forme d'assez grandes quantités d'acide lactique libre.

3° Le ferment peut naître dans une liqueur, exercer son action sur le sucre et en même temps se reproduire. C'est ce phénomène qui se présente dans la fabrication de la bière : lorsqu'on introduit dans l'infusion d'orge germée un ferment artificiel, on détermine une fermentation alcoolique qui produit en même

temps une nouvelle quantité de ferment, à tel point qu'après la fermentation, le ferment, qu'on nomme alors *levûre de bière*, a acquis un poids six ou sept fois plus considérable que celui du ferment introduit directement dans la liqueur.

En ajoutant à une dissolution de sucre une trace de levûre lavée on obtient une fermentation et de plus une abondante production de levûre, pourvu que la liqueur renferme en même temps une matière azotée soluble, un sel ammoniacal, par exemple, et les substances minérales nécessaires au développement de la levûre. Ces substances sont fournies par des cendres de levûre qu'on ajoute au mélange (M. Pasteur).

**Levûre de bière.** — Il existe un grand nombre de substances azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, qui, après avoir été modifiées par l'action de l'air, déterminent la fermentation alcoolique : ainsi la caséine produit facilement la fermentation, et le fromage blanc a pu être employé quelquefois comme ferment (M. Dubrunfaut). Mais, de tous les ferments, le plus actif est la levûre de bière : nous en présenterons ici les principaux caractères, en nous aidant des travaux de MM. Thénard, Colin, Cagniard-Latour, Turpin, Quévenne, sur ce sujet.

La levûre de bière se présente sous la forme d'une bouillie écumeuse, grise, mêlée de grumeaux noirâtres; elle exhale une odeur aigre caractéristique; elle possède une saveur amère et une réaction acide. Elle est composée de globules microscopiques qui ont été décrits pour la première fois par M. Desmazières, qui les a rangés parmi les mycodermes, sous le nom de *Mycoderma cerevisiae*. Les globules du ferment sont, en général, ovoïdes; leur diamètre varie de 1/100 à 1/100 de millimètre.

Le ferment, exposé à l'air sous l'influence d'une dissolution sucrée, donne naissance, comme un grand nombre de corps azotés, à un végétal connu sous le nom de *Penicillium glaucum*.

La levûre, purifiée par les lavages, ne contient pas d'amidon et ne se colore pas par l'iode.

Lorsqu'on traite la levûre par l'eau, on obtient des eaux de lavage qui n'agissent pas sur le sucre, tandis que le résidu est encore un ferment énergique. Ainsi le pouvoir fermentescible de la levûre de bière réside exclusivement dans la partie globulaire insoluble, et non dans la partie soluble.

Le ferment, chauffé dans un tube de verre, répand une odeur de pain grillé, dégage des vapeurs ammoniacales, des huiles empyreumatiques et laisse un charbon dur qui contient des substances salines.

Si l'on abandonne le ferment à l'air pendant quelques jours,

il se putréfie, répand une odeur infecte, et dégage de l'ammoniac, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on broie le ferment avec du sucre de canne en poudre, celui-ci devient liquide et se convertit probablement en sucre incristallisable. Le ferment peut se conserver pendant plusieurs années dans du sucre ou dans de la mélasse, sans avoir perdu ses propriétés caractéristiques. On conserve aussi pendant longtemps la levure de bière en la comprimant fortement; elle devient alors presque sèche et l'on peut l'expédier au loin sans lui faire perdre ses propriétés. Le ferment traité par l'alcool et l'éther cède à ces dissolvants des traces de corps gras, mais il perd alors la propriété de développer la fermentation.

1 partie de levure fraîche détermine la fermentation complète de 5 parties de sucre. Les proportions d'eau et de sucre qui paraissent les plus convenables pour la fermentation sont : 1 partie de sucre pour 4 ou 5 parties d'eau; 100 parties de sucre qui fermentent ne détruisent que 2 parties de ferment supposé sec (MM. Thenard et Colin). Du reste, il est à remarquer que la proportion de ferment qui détermine une fermentation ne peut jamais être représentée par une équation chimique, ce qui prouve que les ferments ne concourent pas par leurs éléments à la formation des produits de la décomposition.

Plusieurs acides minéraux puissants s'opposent à la fermentation et souvent l'arrêtent complètement. Plusieurs acides organiques, tels que les acides citrique, oxalique, quand ils sont employés en quantité suffisante, arrêtent également la fermentation. L'alcool lui-même, lorsqu'il est dans un certain état de concentration, s'oppose à la fermentation; aussi est-il impossible d'obtenir des liqueurs fermentées contenant au delà de 18 à 25 centièmes de leur volume d'alcool absolu. Lorsque la quantité d'eau n'est pas assez grande, relativement au sucre et au ferment, ces deux derniers corps restent en présence sans agir l'un sur l'autre. De petites quantités d'acide acétique ou tartrique, ajoutées dans une liqueur, paraissent au contraire activer la fermentation. Le tannin est sans action sur la fermentation.

Quelques gouttes d'essence de térébenthine ou de créosote empêchent complètement la fermentation de se développer.

Les alcalis s'opposent à la fermentation; mais, en saturant la liqueur par de l'acide acétique, la fermentation se produit aussitôt (M. Quévenne). La plupart des sels sont sans action sur la fermentation; cependant l'acétate de cuivre, le sulfate de cuivre et le bichlorure de mercure l'arrêtent complètement.

La strychnine, la quinine, l'oxyde de mercure, employés même en faible proportion, peuvent empêcher une fermenta-

tion de se manifester. La plus légère trace d'acide sulfureux ou d'un sulfite suffit pour l'arrêter subitement.

(\*) FERMENTATION VISQUEUSE. — MANNITE.  $C^{12}H^{16}O^{12}$ .

Lorsqu'on met du sucre en contact avec un ferment altéré par l'ébullition, on le transforme en une matière mucilagineuse, insoluble dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb amorphe, et dont la composition peut être représentée par du carbone et de l'eau. Cette substance diffère des gommés en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique quand on la traite par l'acide azotique; le tannin précipite le ferment qui détermine la fermentation visqueuse et s'oppose par conséquent à cette espèce de fermentation. Les vins blancs peuvent éprouver dans quelques cas une sorte de fermentation visqueuse et se *graisent*. Cet accident ne se présente jamais pour les vins rouges, qu'on a laissés un certain temps en contact avec une *rafle* astringente contenant assez de tannin pour précipiter le ferment. Les dissolutions de tannin ont été employées avec succès pour empêcher le graissage des vins blancs (M. François).

Les graines de céréales contiennent une substance soluble dans l'eau, incoagulable par la chaleur, qui doit être considérée comme un ferment visqueux: l'eau de farine et l'eau de riz transforment en deux jours, d'une manière constante, le sucre en un corps visqueux. Cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air et ne dégage pas de traces d'hydrogène (M. Favre).

La matière mucilagineuse dont nous venons de parler n'est pas le seul produit de la fermentation visqueuse: elle est ordinairement accompagnée d'une substance blanche et cristallisable, qui a reçu le nom de *mannite*.

On obtient facilement la mannite en traitant par l'alcool de la manne, ou bien des sucs qui ont éprouvé la fermentation visqueuse. Cette substance se dépose de sa dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires anhydres, incolores, d'un éclat soyeux, d'une saveur agréable et sucrée; on peut les fondre sans les colorer; l'acide azotique ne les transforme pas en acide mucique et produit des acides oxalique et oxysaccharique.

La mannite est très-soluble dans l'eau et l'alcool; elle donne de la métacétone lorsqu'on la distille avec de la chaux (M. Favre); chauffée avec de la potasse, elle produit du métacétonate de potasse; elle se combine avec la potasse, la chaux et la baryte.

Lorsqu'on traite la mannite par l'acétate de plomb ammoniacal, on peut obtenir un mannitate de plomb, qui a pour for-

mule  $C^{12}H^{10}O^3, 4PbO$ . En faisant agir sur la mannite de l'acide sulfurique, il se forme un acide sulfomannitique, qui a pour composition  $6SO^3, C^{12}H^{14}O^{12}$ .

Comme la glycérine, la mannite peut se combiner avec les acides sous l'influence de la chaleur et de la pression (M. Berthelot). En traitant de la glycérine, nous donnerons les formules qui représentent ces combinaisons.

La mannite, traitée par l'acide azotique fumant, forme un composé cristallisé  $C^{12}H^8(AzO^4)^6O^{12}$ .

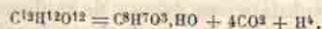
La mannite peut subir la fermentation dans des conditions spéciales. Elle se dédouble en alcool, acide carbonique et hydrogène. Le même fait s'observe pour d'autres corps, analogues à la mannite, qui contiennent un excès d'hydrogène relativement à l'oxygène (glycérine  $C^3H^8O^{12}$ , sorbine, dulcose, phycite, quercite) (M. Berthelot).

La mannite existe en abondance dans la manne, qui est le suc qu'on extrait du *Fraxinus rotundifolia*, espèce de frêne qui croît dans l'Europe méridionale; la mannite se trouve encore dans plusieurs espèces de champignons. Le jus de betterave, abandonné à lui-même dans une étuve, en fournit de grandes quantités.

(\*) FERMENTATION BUTYRIQUE.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, la dextrine, les sucres et les gommes, peuvent, sous l'influence des ferments, éprouver une modification particulière et produire l'acide volatil qui existe dans le beurre rance. On a donné à cette fermentation le nom de *fermentation butyrique* (Géllis et Pelouze).

La fermentation butyrique est toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène; elle peut être représentée par la formule suivante :



Sucre. Acide butyrique.

Pour opérer la fermentation butyrique, on introduit dans un flacon, qu'on peut laisser ouvert : 1° une dissolution de sucre de fécule marquant 8 à 10 degrés au pèse-sirop de Baumé; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé; on peut opérer à la fois sur 5 ou 6 kilogrammes de sucre; 3° une quantité de caséum ou de gluten représentant à l'état sec 8 à 10 pour 100 du poids du sucre contenu dans la dissolution. Le

caséum peut être employé sous la forme de fromage de Brie, de Marolles, de Géromé, etc. Le sucre se transforme d'abord en une substance visqueuse, puis en acide lactique, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'il produit de l'acide butyrique. Une fermentation butyrique exige de six semaines à trois mois pour s'accomplir entièrement. Il reste alors dans la liqueur du butyrate de chaux mêlé à des traces de lactate et d'acétate. On délaye 1 kilogramme de ce mélange dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau; on y ajoute 300 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique: la liqueur est soumise à la distillation, et l'on recueille environ 1 kilogramme d'un liquide qui est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acides chlorhydrique et acétique.

Ce liquide est mis en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la séparation de l'acide butyrique sous la forme d'un liquide fluide qui vient nager à la surface; on enlève ce liquide avec une pipette, on le distille de nouveau. Les premières parties distillées sont très-aqueuses; mais lorsque la température est arrivée à 164 degrés, le liquide qui passe est de l'acide butyrique presque pur, qu'on achève de rectifier par une dernière distillation (Géllis et Pelouze).

Nous venons de donner les caractères de la fermentation butyrique, mais nous n'examinerons les propriétés de l'acide butyrique qu'en parlant des corps gras et des produits de la saponification du beurre.

M. Pasteur a reconnu que la fermentation butyrique était due à des infusoires qui constituent un ferment butyrique propre.

ALCOOLS.

GÉNÉRALITES SUR LES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

La substance liquide, inflammable et volatile, qui prend naissance, en même temps que l'acide carbonique, pendant la fermentation du sucre, est connue depuis longtemps sous le nom d'*alcool*. Ce nom a d'abord été appliqué exclusivement à cette substance; mais les progrès récents de la chimie organique ayant fait connaître un certain nombre de composés qui, par leur composition et leurs propriétés générales, présentent la plus grande analogie avec l'alcool, ce mot est devenu générique, et on l'emploie pour désigner un certain nombre de corps qui ont entre eux et avec l'alcool proprement dit de nombreux rapports.

mule  $C^{12}H^{10}O^3, 4PbO$ . En faisant agir sur la mannite de l'acide sulfurique, il se forme un acide sulfomannitique, qui a pour composition  $6SO^3, C^{12}H^{14}O^{12}$ .

Comme la glycérine, la mannite peut se combiner avec les acides sous l'influence de la chaleur et de la pression (M. Berthelot). En traitant de la glycérine, nous donnerons les formules qui représentent ces combinaisons.

La mannite, traitée par l'acide azotique fumant, forme un composé cristallisé  $C^{12}H^8(AzO^4)^6O^{12}$ .

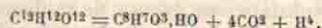
La mannite peut subir la fermentation dans des conditions spéciales. Elle se dédouble en alcool, acide carbonique et hydrogène. Le même fait s'observe pour d'autres corps, analogues à la mannite, qui contiennent un excès d'hydrogène relativement à l'oxygène (glycérine  $C^3H^8O^{12}$ , sorbine, dulcose, phycite, quercite) (M. Berthelot).

La mannite existe en abondance dans la manne, qui est le suc qu'on extrait du *Fraxinus rotundifolia*, espèce de frêne qui croît dans l'Europe méridionale; la mannite se trouve encore dans plusieurs espèces de champignons. Le jus de betterave, abandonné à lui-même dans une étuve, en fournit de grandes quantités.

(\*) FERMENTATION BUTYRIQUE.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, la dextrine, les sucres et les gommes, peuvent, sous l'influence des ferments, éprouver une modification particulière et produire l'acide volatil qui existe dans le beurre rance. On a donné à cette fermentation le nom de *fermentation butyrique* (Géllis et Pelouze).

La fermentation butyrique est toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène; elle peut être représentée par la formule suivante :



Sucre. Acide butyrique.

Pour opérer la fermentation butyrique, on introduit dans un flacon, qu'on peut laisser ouvert : 1° une dissolution de sucre de fécule marquant 8 à 10 degrés au pèse-sirop de Baumé; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé; on peut opérer à la fois sur 5 ou 6 kilogrammes de sucre; 3° une quantité de caséum ou de gluten représentant à l'état sec 8 à 10 pour 100 du poids du sucre contenu dans la dissolution. Le

caséum peut être employé sous la forme de fromage de Brie, de Marolles, de Géromé, etc. Le sucre se transforme d'abord en une substance visqueuse, puis en acide lactique, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'il produit de l'acide butyrique. Une fermentation butyrique exige de six semaines à trois mois pour s'accomplir entièrement. Il reste alors dans la liqueur du butyrate de chaux mêlé à des traces de lactate et d'acétate. On délaye 1 kilogramme de ce mélange dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau; on y ajoute 300 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique: la liqueur est soumise à la distillation, et l'on recueille environ 1 kilogramme d'un liquide qui est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acides chlorhydrique et acétique.

Ce liquide est mis en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la séparation de l'acide butyrique sous la forme d'un liquide fluide qui vient nager à la surface; on enlève ce liquide avec une pipette, on le distille de nouveau. Les premières parties distillées sont très-aqueuses; mais lorsque la température est arrivée à 164 degrés, le liquide qui passe est de l'acide butyrique presque pur, qu'on achève de rectifier par une dernière distillation (Géllis et Pelouze).

Nous venons de donner les caractères de la fermentation butyrique, mais nous n'examinerons les propriétés de l'acide butyrique qu'en parlant des corps gras et des produits de la saponification du beurre.

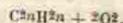
M. Pasteur a reconnu que la fermentation butyrique était due à des infusoires qui constituent un ferment butyrique propre.

ALCOOLS.

GÉNÉRALITES SUR LES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

La substance liquide, inflammable et volatile, qui prend naissance, en même temps que l'acide carbonique, pendant la fermentation du sucre, est connue depuis longtemps sous le nom d'*alcool*. Ce nom a d'abord été appliqué exclusivement à cette substance; mais les progrès récents de la chimie organique ayant fait connaître un certain nombre de composés qui, par leur composition et leurs propriétés générales, présentent la plus grande analogie avec l'alcool, ce mot est devenu générique, et on l'emploie pour désigner un certain nombre de corps qui ont entre eux et avec l'alcool proprement dit de nombreux rapports.

On connaît actuellement un grand nombre d'alcools représentés par la formule générale :



Voici la liste des principaux alcools de cette série :

Alcool méthylique (esprit de bois).....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> .
éthylque (alcool ordinaire).....	C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> .
propylique.....	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> .
butylique.....	C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> .
amylique (huile de pommes de terre).....	C <sup>10</sup> H <sup>20</sup> O <sup>2</sup> .
caprylique.....	C <sup>16</sup> H <sup>32</sup> O <sup>2</sup> .
éthérique (éthyl, alcool célique).....	C <sup>22</sup> H <sup>44</sup> O <sup>2</sup> .
cérylique.....	C <sup>24</sup> H <sup>48</sup> O <sup>2</sup> .
mélissique.....	C <sup>60</sup> H <sup>120</sup> O <sup>2</sup> .

(\*) Si l'on compare les points d'ébullition des différents corps de la série précédente, on trouve une différence constante et sensiblement égale à 18° pour deux termes consécutifs. Ainsi l'alcool propylique bout à 96°, l'alcool butylique à 112°, l'alcool amylique à 132°, l'alcool caprylique à 184°; et la loi précédente donne pour ces points d'ébullition, en partant de celui de l'alcool ordinaire qui est à 78°, les nombres suivants : 96, 114, 132, 186. Cette loi est donc à très-peu près d'accord avec l'expérience.

La même différence de 18 à 20 degrés se retrouve entre les points d'ébullition des éthers composés dérivés de ces divers alcools et même entre les points d'ébullition des acides volatils homologues obtenus par l'oxydation des alcools.

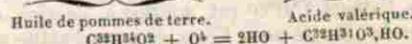
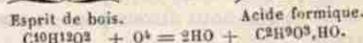
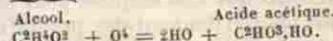
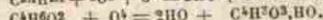
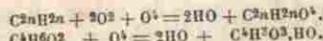
Entre le point d'ébullition d'un alcool et celui de l'acide volatil correspondant, on trouve aussi une différence constante et égale à 40 degrés environ. Exemples :

Esprit de bois C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> bouillant à.....	66°
Acide formique C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> .....	100°
Alcool C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> .....	78°
Acide acétique C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup> .....	120°
Alcool propylique C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> .....	96°
Acide propionique C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> O <sup>4</sup> .....	146°

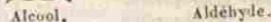
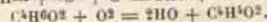
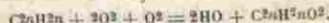
(M. HERMANN KOPF.)

Un alcool se reconnaît aux caractères suivants :

Un alcool soumis à l'influence d'un corps oxydant perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène, et produit un acide monobasique. Exemples :

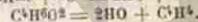


Un alcool peut encore, par l'action des corps oxydants, perdre 2 équivalents d'hydrogène, et donner naissance à un *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) :

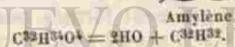
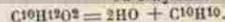


L'aldéhyde est un corps intermédiaire entre l'alcool et les acides dont nous venons d'indiquer le mode de production.

Les alcools soumis à l'influence de corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre, ont une grande tendance à perdre 2 équivalents d'eau et à se transformer en carbures d'hydrogène :



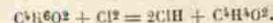
Hydrogène bicarb.  
ou éthylène.



Amylène.  
Cétène.

Les alcools, sous l'influence des corps déshydratants, peuvent encore se dédoubler en 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'éther. C'est ainsi qu'on obtient avec l'alcool vinique l'éther C<sup>4</sup>H<sup>10</sup>O; avec l'alcool méthylique, l'éther méthylique C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O, etc.

Le chlore, en agissant sur un alcool, tend d'abord à le déshydrogèner et ensuite à le transformer en aldéhyde :



Aldéhyde.

Sous l'influence d'un excès de chlore, il se forme des corps chlorés qui dérivent de l'aldéhyde par substitution.

De tous les réactifs que l'on emploie pour caractériser les alcools, il n'en est pas qui donnent des produits plus nets que les acides : nous choisirons comme exemple l'action des acides sur l'alcool ordinaire, ce que nous dirons pour ce corps s'appliquera aux autres alcools :

1° Lorsque l'alcool  $C^2H^5O$  est soumis à l'action d'un acide ayant une grande affinité pour l'eau, comme l'acide sulfurique, suivant la proportion d'acide employé et suivant la température, il peut se former de l'hydrogène bicarboné  $C^2H^4$ , ou bien de l'éther  $C^4H^{10}O$ .

2° Les hydracides, en agissant sur l'alcool, produisent des éthers composés qui correspondent à l'éther  $C^2H^5O$ , dans lequel l'équivalent d'oxygène se trouve remplacé par 1 équivalent du radical de l'hydracide. On obtient ainsi les composés suivants :

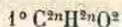
Ether chlorhydrique.....	$C^2H^5Cl$ .
— bromhydrique.....	$C^2H^5Br$ .
— iodhydrique.....	$C^2H^5I$ .
— sulfhydrique.....	$C^2H^5S$ .

3° L'alcool distillé avec des oxacides, ou des acides organiques, donne naissance à des éthers composés qui sont formés d'une manière générale par la combinaison de l'éther  $C^2H^5O$  avec l'acide employé. Ainsi l'acide azotique donne avec l'alcool l'éther azotique  $AzO^2, C^2H^5O$ ; l'acide oxalique et l'alcool produisent l'éther oxalique  $C^2O^2, C^2H^5O$ . On peut comparer cette classe d'éthers composés à des sels dans lesquels l'éther joue le rôle de base.

4° Les acides énergiques se combinent encore avec l'alcool en produisant des *acides vinyques*, que l'on doit considérer comme des éthers acides, et qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent d'éther  $C^2H^5O$  avec 2 équivalents de l'acide employé.

L'alcool et l'acide sulfurique produisent l'acide sulfovinique qui a pour formule  $2SO^2, C^2H^5O, HO$ . Les sulfovinates sont représentés par  $2SO^2, C^2H^5O, MO$ .

A côté des alcools représentés par la formule générale  $C^{2n}H^{2n+2}O$  viennent se placer d'autres séries d'alcools qui contiennent toujours 2 équivalents d'oxygène et qu'on peut formuler ainsi :



ALCOOL ALLYLIQUE.....	$C^6H^6O^2$ .
Éther allylique.....	$C^{12}H^{10}O^2$ .

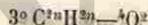
Acide sulfo-allylique.....	$2SO^2, C^6H^6O, HO$ .
Chlorure d'allyle.....	$C^6H^5Cl$ .
Sulfure d'allyle (essence d'ail).....	$C^{12}H^{10}S^2$ .
Sulphydrate de sulfure.....	$C^6H^5S, HS$ .
Sulfocyanure d'allyle (essence de moutarde).....	$C^6H^5S, C^2A^2S$ .
Cyanate d'allyle.....	$C^6H^5O, C^2A^2O$ .
Acroïgine (aldéhyde allylique).....	$C^6H^4O^2$ .
Allylène (propylène).....	$C^6H^6$ .
Azoture d'allyle (acrylamine).....	$C^6H^7Az$ .
Urée allylique (produit de l'action de l'ammoniaque sur le cyanate d'allyle).....	$C^8H^8Az^2O^2$ .
Diallylurée (sinapoline).....	$C^{14}H^{12}Az^2O^2$ .
Urée allylique sulfurée (thiosinnamine).....	$C^8H^8Az^2S^2$ .

(MM. CAROUBS et HOFMANN.)

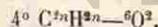


ALCOOL CAMPHOLIQUE OU CAMPHOL (camphre de Bornéo).....	$C^{20}H^{18}O^2$ .
Éthers campholiques composés.....	$C^{20}H^{18}O^2 + A - 2HO$ .
(A étant l'équivalent d'un acide hydraté quelconque).	
Aldéhyde campholique (camphre ordinaire), Camphène (bornéenne).....	$C^{20}H^{18}O^2$ .
AMBRÈNE?.....	$C^{50}H^{48}O^2$ .

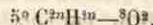
(M. BERTHELOT.)



PROBONE?.....	$C^{18}H^{14}O^2$ .
---------------	---------------------



ALCOOL PHÉNYLIQUE (acide phénique).....	$C^{12}H^6O^2$ .
ALCOOL BENZOÏQUE.....	$C^{14}H^8O^2$ .
ALCOOL CUMINIQUE.....	$C^{20}H^{14}O^2$ .

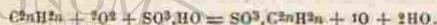


ALCOOL CINNAMIQUE.....	$C^{18}H^{10}O^2$ .
ALCOOL CHOLESTÉRIQUE (cholestérine).....	$C^{21}H^{44}O^2$ .
Éthers cholestériques composés.....	$C^{21}H^{44}O^2 + A - 2HO$ .
Cholestérine stéarique.....	$C^{21}H^{44}O^2 + C^{36}H^{38}O^2 - 2HO$ .
— butyrique.....	$C^{21}H^{44}O^2 + C^8H^{16}O^2 - 2HO$ .
— acétique.....	$C^{21}H^{44}O^2 + C^4H^8O^2 - 2HO$ .
— benzoïque.....	$C^{21}H^{44}O^2 + C^7H^6O^2 - 2HO$ .

(M. BERTHELOT.)

(\*) II. — ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS.

Pour former un éther composé neutre, chacun des alcools précédents se combine avec un seul équivalent d'un acide monobasique hydraté, avec élimination de 2 équivalents d'eau :



Mais on connaît une série d'alcools qui exigent au contraire 2 équivalents d'un acide monobasique pour former un éther composé neutre. On les a nommés pour cette raison *alcools diatomiques* : ils sont représentés par la formule générale :



Ils ne diffèrent donc que par 2 équivalents d'oxygène des alcools monoatomiques correspondants de la série :



Voici les noms et les formules des principaux glycols ou alcools diatomiques, avec l'indication des alcools monoatomiques correspondants :

$C^2H^4 + 2O^2$ .....	$C^2H^4 + 2O^2$ .....	Glycol.
$C^4H^8O^2$ .....	$C^4H^8O^4$ .....	Glycol.
$C^6H^{10}O^2$ .....	$C^6H^{10}O^4$ .....	Glycol propylique.
$C^8H^{12}O^2$ .....	$C^8H^{12}O^4$ .....	Glycol butylique.
$C^{10}H^{14}O^2$ .....	$C^{10}H^{14}O^4$ .....	Glycol amylique.

Le glycol a été obtenu d'abord en décomposant l'iode ou le bromure d'éthylène  $C^2H^4Br^2$  par l'acétate d'argent. On traite ensuite par un alcali le glycolacétique ainsi préparé.

L'éther du glycol  $C^2H^4O^2$  est, comme on voit, isomérique avec l'aldéhyde ; mais il en diffère par plusieurs propriétés.

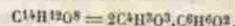
Cet éther représente du glycol, moins 2 équivalents d'eau ; tandis que l'éther ordinaire  $C^2H^4O$  correspond à l'alcool  $C^2H^4O^2$ , moins 1 équivalent d'eau.

Dans la formation des éthers composés du glycol, 2 équivalents d'eau sont remplacés par 2 équivalents d'un acide monobasique quelconque.

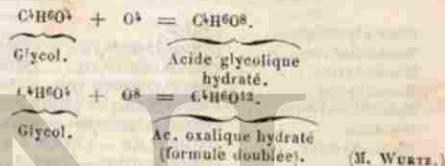
Voici les formules des éthers composés du glycol :

Glycol diacétique.....	$C^4H^8O^3 = 2C^2H^4O^2, C^4H^8O^2$ .
— dibutyrique.....	$C^8H^{16}O^3 = 2C^4H^8O^2, C^4H^8O^2$ .
— distéarique.....	$C^{12}H^{24}O^3 = 2C^6H^{12}O^2, C^6H^{12}O^2$ .
— dibenzoïque.....	$C^{14}H^{28}O^3 = 2C^7H^{14}O^2, C^7H^{14}O^2$ .

Le propylglycol ou glycol propylique  $C^6H^{12}O^2$  s'obtient par l'action du bromure de propylène  $C^6H^8Br^2$  sur l'acétate d'argent. On décompose ensuite par un alcali le propylglycol diacétique ainsi formé. Cet éther composé a pour formule :



Les autres glycols s'obtiennent par des réactions analogues. L'oxydation du glycol donne de l'acide glycolique et de l'acide oxalique :

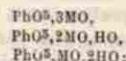


(\*) III. — ALCOOLS TRIATOMIQUES (GLYCÉRINE, MANNITE, ETC.).

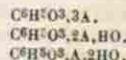
Pour former un éther neutre, chacun de ces alcools se combine avec 3 équivalents d'un acide monobasique (supposé anhydre) en perdant les éléments de 3 équivalents d'eau.

Ils peuvent aussi s'unir à 2 équivalents ou même à un seul équivalent d'un acide monobasique en perdant les éléments de 2 ou d'un seul équivalent d'eau.

De même que l'acide phosphorique trihydraté  $PhO^3, 3HO$  peut former trois séries de phosphates :



de même la glycérine  $C^3H^6O^3 = C^3H^6O^3, 3HO$  peut former trois séries de corps analogues aux éthers composés :



A représentant l'équivalent d'un acide quelconque. On connaît

même des combinaisons glycériques qui renferment plusieurs acides différents.

Si l'on veut représenter la formation des composés glycériques sous l'influence des acides hydratés ou des hydracides, la fixation de chaque équivalent d'acide entraîne l'élimination de 2 équivalents d'eau, l'un de ces 2 équivalents provenant de l'acide et l'autre de la glycérine.

La mannite et d'autres matières sucrées se comportent de la même manière en présence des acides, de sorte qu'on peut les considérer aussi comme des alcools triatomiques.

Nous donnons ici les formules de quelques composés glycériques et mannitiques.

GLYCÉRINE.  $C^3H^5O^3$ .

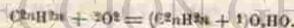
Éther glycérique.....	$C^6H^8O^3$ .
Monocétine.....	$C^8H^{10}O^3, C^8H^{10}O^3, 2HO = C^8H^{10}O^6 + C^4H^4O^4 - 2HO$ .
Monobutyrique.....	$C^8H^{10}O^3, C^8H^{10}O^3, 2HO = C^8H^{10}O^6 + C^8H^{10}O^4 - 2HO$ .
Monostéarine.....	$C^8H^{10}O^3, C^8H^{10}O^3, 2HO = C^8H^{10}O^6 + C^8H^{10}O^4 - 2HO$ .
Monochlorhydrine.....	$C^6H^8O^3, Cl, 2HO = C^6H^8O^3, ClH - 2HO$ .
Diacétine.....	$C^8H^{10}O^3, 2C^8H^{10}O^3, HO = C^8H^{10}O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$ .
Dichlorhydrine.....	$C^6H^8O^3, Cl_2, HO = C^6H^8O^3 + 2ClH - 4HO$ .
Triacétine.....	$C^8H^{10}O^3, 3C^8H^{10}O^3 = C^8H^{10}O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$ .
Trichlorhydrine.....	$C^6H^8O^3 + C^6H^8O^3 + 3ClH - 6HO$ .

MANNITE.  $C^6H^7O^6 = C^6H^3O^2, 3HO$ .

Mannitose.....	$C^6H^8O^5 = C^6H^3O^2, 3HO$ .
Mannite monocétique.....	$C^8H^{10}O^5, C^8H^{10}O^3, 2HO = C^8H^{10}O^6 + C^4H^4O^4 - 2HO$ .
Mannite monochlorhydrine.....	$C^6H^8O^5, ClO, 2HO = C^6H^8O^5 + ClH - 2HO$ .
Mannite distéarique.....	$C^8H^{10}O^5, 2C^8H^{10}O^3, HO = C^8H^{10}O^6 + 2C^4H^4O^4 - 4HO$ .
Mannite tristéarique.....	$C^8H^{10}O^5, 3C^8H^{10}O^3 = C^8H^{10}O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$ .

(\*) RADICAUX ALCOOLIQUES.

Chacun des alcools monoatomiques de la série  $C^{2n}H^{2n} + ^2O^2$  peut être regardé comme contenant un radical particulier  $C^{2n}H^{2n} + ^1$ ; l'alcool serait l'hydrate de l'oxyde de ce radical :



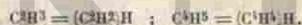
Tels sont les radicaux suivants :

Méthyle.....	$C^2H^3$ .
Ethyle.....	$C^4H^5$ .
Propyle.....	$C^6H^7$ .
Butyle.....	$C^8H^9$ .
Amyle.....	$C^{10}H^{11}$ , etc.

Chacun de ces radicaux peut être considéré comme l'hydrure d'un radical  $C^{2n}H^{2n}$ . On connaît actuellement un grand nombre de carbures d'hydrogène de cette formule ; voici la liste des principaux composés de cette espèce qu'on obtient en général par l'action des acides sulfurique ou phosphorique en excès sur les alcools :

Méthylène.....	$C^2H^2$ .
Ethylène (gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné).....	$C^4H^4$ .
Propylène.....	$C^6H^6$ .
Butylène.....	$C^8H^8$ .
Amylène.....	$C^{10}H^{10}$ .
Oléène.....	$C^{12}H^{12}$ .
Énanthylène.....	$C^{14}H^{14}$ .
Caprylène.....	$C^{16}H^{16}$ .
Elaène.....	$C^{18}H^{18}$ .
Paranylène.....	$C^{20}H^{20}$ .
Céteène.....	$C^{22}H^{22}$ .
Cérotène.....	$C^{24}H^{24}$ .
Mélistène.....	$C^{26}H^{26}$ .

Le méthyle serait donc de l'hydrure de méthylène, l'éthyle de l'hydrure d'éthylène, etc. :



On peut d'ailleurs supposer qu'un alcool  $C^{2n}H^{2n} + ^2O^2$  dérive d'un carbure d'hydrogène  $C^{2n}H^{2n}$  combiné avec les éléments de 2 équivalents d'eau :



La plupart de ces carbures d'hydrogène sont absorbables par l'acide sulfurique, et forment ainsi des composés qui peuvent régénérer les alcools correspondants. C'est ainsi que l'alcool vinique  $C^4H^6O^2$  et l'alcool propylique  $C^6H^8O^2$  ont pu être reproduits à l'aide de l'hydrogène bicarboné  $C^2H^4$  et du propylène  $C^6H^6$  (M. Berthelot).

En faisant agir le zinc ou mieux le sodium sur les éthers iodhydriques, on a réussi à isoler des carbures d'hydrogène qui présentent la composition du méthyle, de l'éthyle, etc. (M. Frankland). Ces composés ne se comportent pas comme des radicaux. Ainsi le chlore ne forme pas avec ces composés des éthers chlorhydriques, mais des dérivés chlorés semblables à ceux qu'on obtient en soumettant la plupart des carbures d'hydrogène à l'action du chlore.

Chacun de ces carbures d'hydrogène peut être regardé comme

résultant de la combinaison d'un radical alcoolique avec lui-même. Ainsi l'éther méthylodhydrique décomposé par le zinc donne du méthylure de méthyle  $C^2H^6 = C^2H^3, C^2H^3$ .

Ce composé correspond à l'hydrure de méthyle  $C^2H^3, H = C^2H^4$  (hydrogène protocarboné) dans lequel l'hydrogène serait remplacé par du méthyle  $C^2H^3$ .

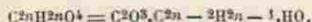
Si cette hypothèse est exacte, le méthyle de l'hydrure de méthyle doit pouvoir être remplacé par un radical alcoolique quelconque; c'est en effet ce que l'expérience a prouvé. On a obtenu toute une série d'hydrures des radicaux alcooliques, homologues de l'hydrogène protocarboné.

Ces composés offrent l'isomérisie la plus remarquable avec les combinaisons formées par l'union d'un radical alcoolique avec lui-même. Tous ces carbures d'hydrogène correspondent à 4 volumes de vapeur :

{ Acétène.....	$C^2H^2 = C^2H^5, H.$
{ Méthyle.....	$C^2H^4 = C^2H^3, C^2H^3.$
{ Hydrure de butyle...	$C^4H^{10} = C^3H^9, H.$
{ Ethyle.....	$C^4H^{10} = C^3H^5, C^2H^5.$
{ Hydrure de caproïle...	$C^{12}H^{14} = C^{12}H^{13}, H.$
{ Propyle.....	$C^6H^{14} = C^6H^7, C^6H^7.$
{ Hydrure de capryle...	$C^{20}H^{22} = C^{20}H^{21}, H.$
{ Amyle.....	$C^{10}H^{14} = C^{10}H^{11}, C^{10}H^{11}.$

(M. WURTZ.)

Quand on décompose par la pile un sel de potasse formé par l'un des acides volatils dérivés des alcools  $C^{2n}H^{2n}O^2$ , on obtient ainsi de l'hydrogène, du méthyle, de l'éthyle, etc. En effet on peut écrire :



et l'on conçoit que, dans la décomposition par la pile, le radical alcoolique  $C^{2n} - 2H^{2n} - 1$  soit mis en liberté. Pour l'acide formique, il faut faire  $n = 1$  et le radical  $C^{2n} - 2H^{2n} - 1$  n'est autre chose que H (M. KOLBE).

Nous citerons encore la série suivante de radicaux alcooliques  $C^{2n}H^{2n} - 6$  :

Benzène (benzine).....	$C^{12}H^6.$
Toluène.....	$C^{14}H^8.$
Xylène.....	$C^{16}H^{10}.$
Cumène.....	$C^{18}H^{12}.$
Cymène.....	$C^{20}H^{14}.$

qui correspondent aux alcools  $C^{2n}H^{2n} - 6O^2$ .

(\*) ALCOOL MÉTHYLIQUE (ESPRIT DE BOIS).  $C^2H^4O^2$ .

On retire de la distillation du bois un liquide qui a été découvert en 1812 par Ph. Taylor, et étudié pendant longtemps sous le nom d'*ether pyrolique* ou *esprit pyroxylique*. MM. Dumas et Péligot ont soumis l'esprit de bois à un examen complet; c'est seulement depuis leurs travaux qu'on connaît la véritable nature de l'esprit de bois et qu'on a pu le comparer à l'alcool. Nous emprunterons aux mémoires de ces chimistes la plupart des détails que nous allons donner sur l'esprit de bois.

Lorsqu'on soumet le bois à la distillation, on obtient deux espèces de liquides, l'un goudronneux, et l'autre formé par de l'eau qui tient surtout en dissolution de l'acide acétique, de l'acétone et de l'esprit de bois.

Si l'on sépare la partie aqueuse et qu'on la soumette à la distillation au bain-marie, on obtient de l'esprit de bois qui n'est pas encore pur : on le traite alors par la chaux, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide qu'il contient. Mais il est toujours difficile de séparer l'esprit de bois de l'acétone; on y arrive cependant en mélangeant l'esprit de bois impur avec du chlorure de calcium. L'esprit de bois contracte avec le chlorure de calcium une combinaison qui résiste à la température à laquelle l'acétone peut se volatiliser. On mélange donc l'esprit de bois avec le chlorure de calcium et on distille jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de produit volatil; on traite la combinaison du chlorure et de l'esprit de bois par l'eau, qui la décompose, et en distillant de nouveau, on obtient l'esprit de bois, qui, pour être amené à l'état de pureté absolue, doit être distillé et rectifié sur de la chaux.

Le bois donne par la distillation de l'esprit de bois et de l'acide acétique qui se trouvent à peu près dans le rapport de 1 partie d'esprit de bois contre 20 d'acide acétique.

L'esprit de bois pur a pour formule  $C^2H^4O^2$ . Il est liquide, très-fluide, incolore, d'une odeur alcoolique, d'une saveur brûlante; à l'état pur, il est neutre aux réactifs colorés; il est très-inflammable. Sa densité à 20 degrés est égale à 0,82074 (M. Pierre). Elle ne diffère que peu de celle de l'alcool. L'esprit de bois est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout à 65°,5. La densité de sa vapeur est 1,620; sa formule représente 4 volumes de vapeur. Sous ce rapport, il ressemble, comme on le voit, à l'alcool. On a fait sur la constitution de l'esprit de bois des hypothèses analogues à celles dont nous avons parlé en traitant de l'alcool.

MM. Dumas et Péligot ont considéré l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène. Ils ont donné le nom de *méthylène* au carbure d'hydrogène ayant pour formule  $C^2H^2$ , et ont représenté par conséquent l'esprit de bois par la formule  $C^2H^2, 2HO$ . C'est cette hypothèse qui leur a servi de base pour la nomenclature de tous les dérivés de l'esprit de bois qu'ils ont découverts.

D'autres chimistes ont considéré l'esprit de bois comme un hydrate d'oxyde de méthyle, le radical méthyle ayant pour formule  $C^2H^2$ . Dans cette théorie, l'esprit de bois est représenté par la formule suivante :  $C^2H^2O, HO$ .

Lorsqu'on met l'esprit de bois en contact avec du noir de plume, il se fait une oxydation rapide, et l'esprit de bois se transforme en acide formique :  $C^2H^2O^2 + O = C^2HO^3 + 3HO$ . On se rappelle que l'alcool dans les mêmes circonstances produit de l'acide acétique :  $C^2H^2O^2 + O = C^2H^2O^3 + 3HO$ .

Le chlore attaque lentement l'esprit de bois et donne des produits chlorés peu connus qui correspondent probablement au chloral.

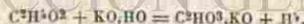
Le chlorure de chaux transforme l'esprit de bois en un composé chloré fort intéressant, qui a été nommé *chloroforme* :  $C^2HCl^3$ .

L'esprit de bois s'unit à la baryte avec dégagement de chaleur, et donne un corps cristallin qui a pour formule  $C^2H^2O^2, BaO$ .

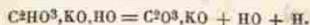
La combinaison du chlorure de calcium avec l'esprit de bois est représentée par  $2C^2H^2O^2, ClCa$  (M. Kane). Cette combinaison cristallise en tables hexagonales; elle est décomposée par l'eau. C'est elle qui sert de base à la purification de l'esprit de bois. Le potassium attaque l'esprit de bois, dégage de l'hydrogène, et forme un composé qui a pour formule  $C^2H^2O, KO$ .

L'esprit de bois s'unit au bichlorure d'étain, aux perchlorures de fer et d'antimoine. Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés immédiatement par l'esprit de bois (M. Kuhlmann).

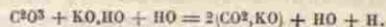
Les alcalis peuvent, sous l'influence d'une température élevée, déterminer l'oxydation de l'esprit de bois. Dans ce cas, l'eau est décomposée et l'hydrogène se dégage. L'esprit de bois se transforme d'abord, sous l'influence de l'eau et de l'hydrate-alcalin, en formiate de potasse :



Si l'on chauffe le formiate de potasse avec un excès d'alcali, il se dégage de l'hydrogène et de l'eau, et le formiate se transforme en oxalate :



Si l'on opère à une température plus élevée, l'oxalate dégage de l'hydrogène et se change en carbonate :



On comprend, d'après ces formules, que l'esprit de bois, en passant sur de la potasse chauffée au rouge, donne naissance à des mélanges de formiate, d'oxalate et de carbonate de potasse.

L'esprit de bois dissout avec facilité les résines; aussi l'emploie-t-on dans la fabrication des vernis. On doit en outre le considérer comme un nouveau dissolvant qui peut être utilisé dans l'analyse immédiate. L'esprit de bois, seul ou mêlé à l'essence de térébenthine, sert à l'éclairage, surtout en Angleterre.

#### (\*) ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS.

L'esprit de bois, semblable à l'alcool, peut, lorsqu'on le traite par les acides, donner naissance à quatre classes de composés différents :

1° Il forme l'*ether de l'esprit de bois*, qui a pour formule  $C^2H^2O$ , et qu'on appelle souvent *ether méthylique*. Cet ether correspond à l'ether ordinaire  $C^2H^2O$ .

2° Les acides, en agissant sur l'esprit de bois, peuvent produire des *acides méthyliques* qui correspondent aux acides viniques; l'un de ces acides (l'acide sulfométhylique), que nous prendrons pour exemple, a pour formule  $2SO^3, C^2H^2O, HO$ , et correspond par conséquent à l'acide sulfovinique  $2SO^3, C^2H^2O, HO$ .

3° Les hydracides forment, avec l'esprit de bois, une série d'ethers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'ether méthylique est remplacé par 1 équivalent de métalloïde : ainsi l'ether chlorhydrique de l'esprit de bois a pour formule  $C^2H^2Cl$ , et correspond à l'ether chlorhydrique de l'alcool  $C^2H^2Cl$ .

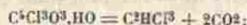
4° Enfin la quatrième classe comprend tous les ethers formés par la combinaison des oxacides et des acides organiques avec l'ether méthylique  $C^2H^2O$ . Ces ethers peuvent être représentés par la formule  $A, C^2H^2O$ , et correspondent aux ethers neutres de l'alcool qui ont pour composition,  $A, C^2H^2O$ .

(\*) CHLOROFORME.  $C^2HCl^3$ .

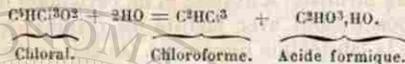
Le chloroforme a été découvert presque en même temps par MM. Soubeiran et Liebig.

Il se produit dans un grand nombre de circonstances : 1° par

l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné, ou sur le chlorhydrate de méthylène; 2° par l'action des alcalis hydratés sur l'acide chloracétique ou les chloracétates:



3° par l'action des alcalis sur le chloral :



4° par l'action des hypochlorites sur l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, etc.; 5° par l'action du chlore sur diverses matières organiques.

Le chloroforme est devenu un produit industriel par suite de l'usage qu'on en a fait pour obtenir l'anesthésie et remplacer l'éther.

Pour préparer en grand le chloroforme, on prend 35 à 40 litres d'eau que l'on place dans le bain-marie d'un alambic. On porte cette eau à la température de 40 degrés environ, puis on y délaye d'abord 3 kilogrammes de chaux vive, préalablement délitée, et 10 kilogrammes de chlorure de chaux du commerce; on y verse ensuite un litre et demi d'alcool à 85 degrés. Lorsque le mélange est opéré, on porte le plus promptement possible à l'ébullition l'eau de la cucurbite. Au bout de quelques minutes, le chapiteau s'échauffe, et lorsque la chaleur a atteint l'extrémité du col, on ralentit le feu; bientôt la distillation marche rapidement et se continue d'elle-même jusqu'à la fin de l'opération.

On sépare alors le chloroforme par les moyens ordinaires; seulement, au lieu de rejeter les liqueurs qui surnagent le chloroforme, on les conserve pour une opération subséquente que l'on pratique immédiatement. A cet effet, on introduit de nouveau dans le bain-marie, sans rien enlever de ce qui s'y trouve, 10 litres d'eau, puis, lorsque la température du liquide est redescendue à 40 degrés environ, on y ajoute 3 kilogrammes de chaux et 10 kilogrammes de chlorure de chaux. Le tout étant mélangé avec soin, on verse la liqueur de laquelle on a séparé le chloroforme, additionnée d'un litre seulement d'alcool, on agite et l'on termine l'opération de la manière indiquée ci-dessus. Avec un alambic d'une capacité suffisante, on peut recommencer une troisième, une quatrième distillation, en employant les mêmes doses de substances et en procédant comme il est dit pour la deuxième opération.

Le chloroforme obtenu est purifié par des lavages avec de petites quantités d'eau, on le distille ensuite, après l'avoir agité à plusieurs reprises avec du chlorure de calcium fondu. A la rigueur, on peut se dispenser de l'emploi du chlorure de calcium en distillant au bain-marie le chloroforme bien lavé.

En pratiquant ainsi quatre opérations successives, on obtient généralement avec 4<sup>lit</sup>,5 ou 3<sup>lit</sup>,825 d'alcool à 85 degrés :

De la 1 <sup>re</sup> distillation.	550 grammes de chloroforme.
2 <sup>e</sup> —	640 —
3 <sup>e</sup> —	700 —
4 <sup>e</sup> —	730 —
	2620 — (MM. LAROCQUE et HERAULT.)

Le chloroforme est liquide, incolore, d'une odeur éthérée très-agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité à 18 degrés est égale à 1,48. Il bout à 60°,8; sa densité de vapeur est 4,2 (M. Dumas). Il brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, il se décompose en donnant du charbon, de l'acide chlorhydrique et un corps cristallisé en longues aiguilles blanches. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool; le potassium et l'acide sulfurique n'exercent sur lui aucune action.

Le chlore le transforme, sous l'influence des rayons solaires, en chlorure de carbone.

Les alcalis convertissent facilement le chloroforme en formiates et en chlorures. Cette réaction est caractéristique; c'est pour la rappeler à la mémoire qu'on a imaginé le mot *chloroforme*.

ALCOOL ÉTHYLIQUE. C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.

L'alcool est le produit de la fermentation des sucres ou des liquides sucrés: on le retire, par la distillation, du vin, du cidre, de la bière et en général de toutes les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique. L'alcool résultant de la distillation des liquides fermentés, sans addition d'aucune matière desséchante, retient toujours une certaine quantité d'eau qu'il faut lui enlever.

Pour préparer dans les laboratoires l'alcool anhydre ou absolu, on prend l'alcool à 85 ou 90 degrés du commerce (fig. 158), on l'introduit dans une cornue de verre b aux trois quarts remplie

de petits fragments de chaux vive de la grosseur d'une noisette. L'alcool doit recouvrir entièrement la chaux. Après vingt-quatre heures de contact, on place la cornue dans un bain-marie *g*, dont on fait bouillir l'eau, et l'on maintient la distillation

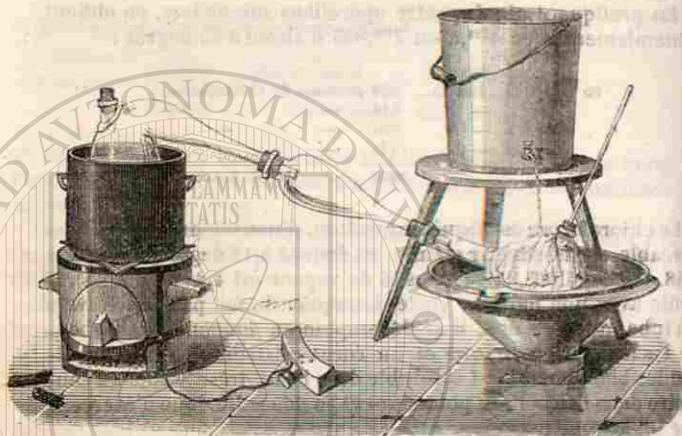


Fig. 156.

jusqu'à ce que l'alcool ne distille plus. Ce liquide, distillé une seconde et une troisième fois sur de nouvelles quantités de chaux caustique, peut être considéré comme absolument anhydre. Plusieurs autres oxydes, divers sels, tels que le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de soude, et surtout le carbonate de potasse, peuvent être aussi employés à la déshydratation de l'alcool. Ce dernier sel, étant insoluble dans l'alcool, permet d'obtenir ce liquide anhydre sans avoir recours à la distillation.

On a depuis longtemps remarqué que l'alcool, conservé dans des vases poreux ou dans des vessies, s'y concentre à la longue. L'eau, par un effet d'endosmose, passe plus facilement à travers les membranes que l'alcool; mais ce dernier liquide ne peut être ainsi amené au delà de 95 à 98 degrés centésimaux. Il enlève d'ailleurs à la vessie une substance grasse qui lui donne une odeur et une saveur désagréables.

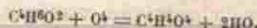
Le chlorure de calcium ne peut être employé à concentrer l'alcool, parce qu'il forme avec ce liquide une combinaison qui se détruit quand on la chauffe, en laissant échapper à la fois de la vapeur d'eau et de la vapeur d'alcool.

Il existe des appareils à distillation continue dans lesquels l'alcool subit successivement plusieurs rectifications, qui l'amènent à un état de déshydratation presque complète. Enfin, on peut obtenir l'alcool anhydre en plaçant dans le vide un vase contenant de l'alcool aqueux qu'on entoure de fragments de chaux. Ce dernier procédé trouve surtout une application utile dans le cas où l'on a pour but d'obtenir à l'état de pureté des corps solubles dans l'alcool aqueux et insolubles dans ce liquide anhydre.

L'alcool est un liquide incolore, très-fluide, d'une saveur brûlante et caustique; il est vénéneux quand il est concentré; l'injection de l'alcool dans les veines détermine immédiatement la mort: dans ce cas, il agit sans doute en coagulant l'albumine du sang. Sa densité, à la température de 16 degrés, est égale à 0,794 (Gay-Lussac). L'alcool bout à 78°, 44. Il ne peut être solidifié par le froid. La densité de vapeur de l'alcool obtenue par l'expérience est 1,6133. L'alcool est soluble dans l'eau en toutes proportions. Il est très-inflammable; sa flamme est jaunâtre et dépose quelquefois du charbon: l'alcool faible brûle avec une flamme bleue.

La vapeur d'alcool dirigée à travers un tube de porcelaine rempli de pierre ponce portée au rouge fournit du charbon, des hydrogènes carbonés, de l'aldéhyde, de la naptaline, de la benzine et de l'acide phénique (M. Berthelot).

L'alcool se transforme en acide acétique en présence de l'oxygène, sous l'influence du noir de platine ou des ferments. En négligeant les réactions intermédiaires, l'acétification de l'alcool peut être représentée par la formule suivante :

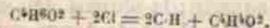


Acide acétique.

L'oxygène se dissout plus facilement dans l'alcool que dans l'eau.

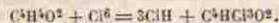
Lorsqu'on introduit dans un flacon un mélange d'oxygène et de vapeur alcoolique et qu'on y fait passer une étincelle électrique, il se produit aussitôt une explosion.

Le chlore agit facilement sur l'alcool; il commence d'abord par lui enlever 2 équivalents d'hydrogène, et le change en aldéhyde :



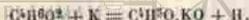
Aldéhyde.

Sous l'influence d'un excès de chlore, l'aldéhyde donne naissance à un produit chloré connu sous le nom de *chloral* :



Chloral.

Le brome agit sur l'alcool comme le chlore. Le potassium décompose l'alcool, dégage de l'hydrogène et produit un corps qui peut être considéré comme une combinaison de potasse et d'éther (alcool potassé) (Liebig) :



Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de l'hydrate de potasse chauffé au rouge sombre, il se forme de l'acétate de potasse, et l'on constate en même temps un dégagement d'hydrogène :



Acétate de potasse. (M. DEMAS et SVAS.)

Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent très-facilement dans l'alcool, mais finissent à la longue par l'altérer en le transformant en une substance brune résinoïde. L'alcool qui tient en dissolution de la potasse constitue un agent de réduction très-puissant; c'est ainsi que le noir de platine s'obtient en faisant agir sur le protochlorure de platine un mélange d'alcool et de potasse (M. Liebig).

Les acides qui cèdent facilement leur oxygène, tels que les acides permanganique, chromique, azotique, chlorique, bromique, etc., oxydent rapidement l'alcool en déterminant souvent l'inflammation de ce liquide.

Plusieurs sels solubles, ou même insolubles dans l'alcool, peuvent communiquer à la flamme de l'alcool des colorations très-diverses, qui servent à caractériser ces sels: c'est ainsi que la flamme de l'alcool est colorée en pourpre par les sels de strontiane, en rouge par les sels de chaux, en vert par les sels de cuivre.

L'alcool possède une certaine affinité pour l'eau; on constate, dans le mélange de ces deux corps, une élévation de température très-sensible. L'alcool absolu prend de l'humidité à l'air et devient rapidement aqueux: la plupart des corps organiques que l'on plonge dans l'alcool, perdent une partie de leur eau et peuvent alors se conserver sans altération.

L'alcool précipite de leurs dissolutions aqueuses un certain nombre de sel à l'état anhydre. Lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau, on observe une contraction de volume: le maximum de contraction se présente pour un mélange de 53,739 parties d'alcool anhydre et de 49,836 parties d'eau. Ces 103,775 volumes de mélange se réduisent à 100, et la densité du liquide déterminée à 10 degrés est égale à 0,927. Dans cet état d'hydratation, l'alcool a pour formule  $C^2H^5O^2,6HO$ .

L'alcool, mêlé avec de la neige, produit un froid qui peut aller de 0 degré jusqu'à — 37 degrés.

L'alcool est employé souvent comme dissolvant. Il dissout  $\frac{1}{200}$  de soufre et  $\frac{1}{210}$  de phosphore; le brome, l'iode, les hydrates de potasse et de soude, les sulfures alcalins, se dissolvent facilement dans l'alcool; les chlorures, bromures et iodures solubles dans l'eau sont en général solubles dans l'alcool. La plupart des sels déliquescents, excepté le carbonate de potasse, sont solubles dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute dans un mélange d'eau et d'alcool un sel qui est, comme le carbonate de potasse, à la fois insoluble dans l'alcool et très-soluble dans l'eau, on voit l'alcool se séparer du liquide et former à la surface une couche distincte.

Un certain nombre de sels, tels que les chlorures de calcium, de zinc, de manganèse, de fer et de magnésium, les azotates de magnésium et de chaux, etc., se séparent de leurs dissolutions alcooliques en retenant de l'alcool, qui joue dans ce cas le rôle d'eau de cristallisation (M. Graham).

L'alcool est surtout employé dans les recherches de chimie organique pour dissoudre les résines, les alcaloïdes, et purifier les acides gras.

L'alcool peut s'opposer à l'action de certains acides sur les bases. Les acides alcoolisés ne réagissent en général sur les bases que lorsque le nouveau sel qui peut prendre naissance est soluble dans l'alcool (M. Chevreul).

La présence de l'alcool empêche également les acides les plus énergiques de réagir sur la teinture bleue de tournesol.

On donne le nom d'*eau-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent des parties à peu près égales de ces deux liquides: l'*esprit* du commerce est un alcool qui contient moins d'eau que l'*eau-de-vie*. La richesse d'un esprit s'apprécie presque toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il contient: il n'en est pas de même d'une *eau-de-vie*: sa valeur n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool qu'elle renferme; elle dépend souvent de son cru et de son ancienneté. On a essayé pendant un certain temps les *esprits* du commerce en les

jetant sur de la poudre et en les enflammant ensuite : lorsque la poudre prenait feu, l'esprit était jugé de forte qualité. Cette éprouve ne comportait aucune exactitude.

Pour soumettre un esprit à la *preuve de Hollande*, on l'introduit dans un flacon et on l'agite vivement; s'il *perle*, il marque alors 19 degrés à l'aréomètre de Cartier. C'est à cet esprit qu'on a rapporté tous ceux du commerce. Il est devenu un type commercial, et contient environ la moitié de son volume d'eau.

On donne le nom de *trois-six* à un esprit dont 3 volumes mélangés à 3 volumes d'eau donnent un esprit pouvant perler.

En France, l'alcoomètre légal est celui de Gay-Lussac : il exprime immédiatement la quantité d'alcool absolu que contient une liqueur. L'expérience doit être faite à 15 degrés; si la liqueur n'a pas cette température, on l'y amène facilement en la chauffant avec la main. Du reste, Gay-Lussac a donné des tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

Le principe de la graduation de cet instrument est fort simple. L'alcoomètre, mis dans l'alcool absolu, s'enfonce jusqu'à un point où l'on marque 100 degrés; placé dans l'eau distillée pure, il s'arrête à un point qui est le zéro. Cette échelle est divisée ensuite en 100 parties à l'aide de mélanges d'eau et d'alcool en proportions connues. Il ne faut pas oublier que cet instrument indique des relations de volume et non de poids.

On se sert encore dans le commerce de l'aréomètre de Cartier, ou *pèse-liqueur*. Dans cet instrument l'eau distillée marque 10 degrés et l'alcool anhydre marque 44 degrés.

L'alcool présente la composition centésimale suivante :

Carbone.....	52,57
Hydrogène.....	12,99
Oxygène.....	34,44
	100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents, on reconnaît que la formule la plus simple de l'alcool serait  $C^2H^6O$ . On est convenu généralement de doubler cette formule et de représenter l'équivalent de l'alcool par  $C^4H^{12}O^2$ . Cette dernière formule satisfait mieux aux réactions chimiques; elle permet d'interpréter plus simplement les transformations que l'alcool éprouve sous l'influence des réactifs. Du reste, la formule  $C^4H^{12}O^2$  correspond à 4 volumes de vapeur : cette condensation est celle que l'on observe le plus généralement pour les corps organiques.

L'alcool peut être considéré comme un hydrate d'hydrogène bicarboné; en ajoutant 1 volume de vapeur d'eau à 1 volume d'hydrogène bicarboné on obtient 1 volume de vapeur d'alcool :

1 volume de vapeur d'eau pèse.....	0,622
1 volume d'hydrogène bicarboné.....	0,985
1 volume de vapeur d'alcool.....	1,607

(\*) ALDÉHYDE VINIQUE.  $C^2H^4O^2$ .

Ce corps a été découvert par M. Doëbereiner; mais c'est M. Liebig qui a fait connaître sa composition et ses principales propriétés.

Le nom d'aldéhyde signifie *alcool déshydrogéné*. En effet, l'aldéhyde  $C^2H^4O^2$  diffère de l'alcool  $C^2H^6O^2$  par 2 équivalents d'hydrogène.

L'aldéhyde se produit dans un grand nombre de circonstances : on l'obtient dans la préparation de l'éther azoteux; il se forme dans la préparation du fulminate de mercure, dans les combustions incomplètes de l'alcool, dans les produits de la décomposition de l'alcool et de l'éther par la chaleur; mais on obtient surtout l'aldéhyde en distillant 4 parties d'alcool à 80 centièmes, 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau et 6 parties de peroxyde de manganèse.

On mélange la liqueur distillée avec de l'éther ammoniacal; il se forme une combinaison cristalline d'aldéhyde et d'ammoniaque, que l'on nomme *aldéhydiate d'ammoniaque* et qui a pour formule  $C^2H^4O^2, AzH^3$ . Ce corps cristallise en rhomboédres aigus d'un volume assez considérable. En distillant l'aldéhydiate d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient de l'aldéhyde qu'on rend anhydre par une rectification sur du chlorure de calcium.

L'aldéhyde est liquide, incolore, très-limpide, d'une odeur éthérée et suffocante; il bout à 21 degrés. Sa densité est égale à 0,790. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est combustible et brûle avec une flamme pâle. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode; le chlore et le brome le transforment en *chloral* et en *bromal*. L'aldéhyde se change, au contact des alcalis, en une substance résineuse brune.

L'aldéhyde est remarquable par son affinité pour l'oxygène; il réduit plusieurs sels métalliques. Lorsqu'on le met en contact avec l'azotate d'argent, il détermine presque immédiatement la

décomposition du sel ; le métal se précipite avec tout son éclat métallique et vient tapisser l'intérieur des vases dans lesquels la réaction s'est faite. Cette propriété, qui est caractéristique, sert à reconnaître de petites quantités d'aldéhyde.

L'aldéhyde peut absorber 4 équivalents d'oxygène et se transformer en *acide acéteux*, qui a pour formule  $C^4H^2O^2,HO$ . L'acide acéteux se forme également lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur l'aldéhyde ; on le nomme quelquefois *acide aldéhydique*.

C'est encore cet acide qui a reçu le nom d'*acide lampique*, ou *acide de la lampe sans flamme*, et qui prend naissance lorsque la vapeur d'alcool éprouve une combustion incomplète sous l'influence des corps divisés, comme la mousse ou le fil de platine. L'acide acéteux peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer complètement en *acide acétique*.

L'alcool soumis à l'influence d'agents oxydants donne donc naissance aux corps suivants :

Alcool.....	$C^2H^5O$ .
Aldéhyde.....	$C^2H^3O^2$ .
Acide acéteux.....	$C^2H^3O^3$ .
Acide acétique.....	$C^2H^4O^2$ .

Dans la fabrication de l'acide acétique, lorsque l'alcool s'acidifie, il se forme probablement de l'aldéhyde et de l'acide acéteux, qui donnent quelquefois au vinaigre une saveur particulière.

L'aldéhyde se combine avec l'acide cyanhydrique et l'eau, en produisant une base alcaline, l'*alanine*, qui jouit de la propriété de se décomposer sous l'influence de l'acide azoteux, en acide lactique, en eau et en azote libre (M. Strecker).

#### ÉTHER VINIQUE. $C^2H^5O$ .

Le composé qu'on appelle indistinctement *éther*, *éther sulfurique*, *éther hydratique*, *éther normal*, se produit dans un grand nombre de circonstances ; sa formation a été surtout signalée dans les produits de l'action réciproque de l'alcool et des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, du fluorure de bore, des chlorures de zinc et d'étain, etc.

De tous ces corps celui qui transforme le plus facilement l'alcool en éther, est l'acide sulfurique concentré ; aussi l'emploie-t-on pour ainsi dire exclusivement dans cette préparation.

On obtient l'éther en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'al-

cool à l'aide de la chaleur. L'opération se fait avec facilité dans l'appareil de Scottman, pharmacien de Berlin.

Cet appareil se compose : 1° d'une grande cornue de verre, tubulée, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le mélange doit s'élever dans la cornue ; 2° d'une allonge qui éloigne la cornue du réfrigérant ; 3° d'un ballon qui reçoit le bout de l'allonge et dont le col est adapté, au moyen d'un bouchon, à un réfrigérant. (Le serpentín d'un alambic ordinaire peut être avantageusement employé.) A une certaine distance de la cornue se trouve un grand flacon rempli d'alcool, qui porte latéralement à sa base une tubulure qui doit être plus élevée que celle de la cornue. La tubulure du flacon reçoit un tube qui est mis en communication avec la cornue, et pénètre, par la tubulure de celle-ci, dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui doit fournir l'éther.

L'appareil étant disposé, on mêle dans une terrine l'alcool avec l'acide sulfurique en ayant la précaution d'y introduire d'abord l'alcool et d'y verser peu à peu l'acide en agitant sans cesse. Ce mélange, après refroidissement, est introduit dans la cornue ; on l'y porte à l'ébullition ; on ouvre ensuite le robinet adapté au tube de verre, et l'on fait arriver continuellement de l'alcool dans la cornue, de manière que ce liquide remplace, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillée.

Les proportions d'alcool et d'acide sulfurique qui réussissent le mieux dans la préparation de l'éther sont les suivantes :

Alcool à 32 degrés.....	70 parties.	
Acide sulfurique concentré....	100 parties.	(M. Soubeiran)

On introduit dans la cornue un thermomètre que l'on maintient à 140 degrés pendant la durée de l'opération. Le même acide sulfurique peut servir pendant plusieurs jours à la conversion de l'alcool en éther.

L'éther qui a distillé est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfureux et d'acide sulfovinique. On le met en digestion pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange. L'éther vient sur-nager la dissolution alcaline, et on le rectifie par une ou par deux nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'éther à la fois, on peut employer une simple cornue de verre communi-

décomposition du sel ; le métal se précipite avec tout son éclat métallique et vient tapisser l'intérieur des vases dans lesquels la réaction s'est faite. Cette propriété, qui est caractéristique, sert à reconnaître de petites quantités d'aldéhyde.

L'aldéhyde peut absorber 4 équivalents d'oxygène et se transformer en *acide acéteux*, qui a pour formule  $C^4H^2O^2,HO$ . L'acide acéteux se forme également lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur l'aldéhyde ; on le nomme quelquefois *acide aldéhydique*.

C'est encore cet acide qui a reçu le nom d'*acide lampique*, ou *acide de la lampe sans flamme*, et qui prend naissance lorsque la vapeur d'alcool éprouve une combustion incomplète sous l'influence des corps divisés, comme la mousse ou le fil de platine. L'acide acéteux peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer complètement en *acide acétique*.

L'alcool soumis à l'influence d'agents oxydants donne donc naissance aux corps suivants :

Alcool.....	$C^2H^5O$ .
Aldéhyde.....	$C^2H^3O^2$ .
Acide acéteux.....	$C^2H^3O^3$ .
Acide acétique.....	$C^2H^4O^2$ .

Dans la fabrication de l'acide acétique, lorsque l'alcool s'acidifie, il se forme probablement de l'aldéhyde et de l'acide acéteux, qui donnent quelquefois au vinaigre une saveur particulière.

L'aldéhyde se combine avec l'acide cyanhydrique et l'eau, en produisant une base alcaline, l'*alanine*, qui jouit de la propriété de se décomposer sous l'influence de l'acide azoteux, en acide lactique, en eau et en azote libre (M. Strecker).

#### ÉTHER VINIQUE. $C^2H^5O$ .

Le composé qu'on appelle indistinctement *éther*, *éther sulfurique*, *éther hydratique*, *éther normal*, se produit dans un grand nombre de circonstances ; sa formation a été surtout signalée dans les produits de l'action réciproque de l'alcool et des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, du fluorure de bore, des chlorures de zinc et d'étain, etc.

De tous ces corps celui qui transforme le plus facilement l'alcool en éther, est l'acide sulfurique concentré ; aussi l'emploie-t-on pour ainsi dire exclusivement dans cette préparation.

On obtient l'éther en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'al-

cool à l'aide de la chaleur. L'opération se fait avec facilité dans l'appareil de Scottman, pharmacien de Berlin.

Cet appareil se compose : 1° d'une grande cornue de verre, tubulée, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le mélange doit s'élever dans la cornue ; 2° d'une allonge qui éloigne la cornue du réfrigérant ; 3° d'un ballon qui reçoit le bout de l'allonge et dont le col est adapté, au moyen d'un bouchon, à un réfrigérant. (Le serpentín d'un alambic ordinaire peut être avantageusement employé.) A une certaine distance de la cornue se trouve un grand flacon rempli d'alcool, qui porte latéralement à sa base une tubulure qui doit être plus élevée que celle de la cornue. La tubulure du flacon reçoit un tube qui est mis en communication avec la cornue, et pénètre, par la tubulure de celle-ci, dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui doit fournir l'éther.

L'appareil étant disposé, on mêle dans une terrine l'alcool avec l'acide sulfurique en ayant la précaution d'y introduire d'abord l'alcool et d'y verser peu à peu l'acide en agitant sans cesse. Ce mélange, après refroidissement, est introduit dans la cornue ; on l'y porte à l'ébullition ; on ouvre ensuite le robinet adapté au tube de verre, et l'on fait arriver continuellement de l'alcool dans la cornue, de manière que ce liquide remplace, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillée.

Les proportions d'alcool et d'acide sulfurique qui réussissent le mieux dans la préparation de l'éther sont les suivantes :

Alcool à 32 degrés.....	70 parties.	
Acide sulfurique concentré....	100 parties.	(M. Soubeiran)

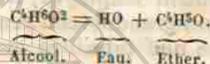
On introduit dans la cornue un thermomètre que l'on maintient à 140 degrés pendant la durée de l'opération. Le même acide sulfurique peut servir pendant plusieurs jours à la conversion de l'alcool en éther.

L'éther qui a distillé est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfureux et d'acide sulfovinique. On le met en digestion pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange. L'éther vient sur-nager la dissolution alcaline, et on le rectifie par une ou par deux nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'éther à la fois, on peut employer une simple cornue de verre communi-

quant avec un récipient qu'on a soin de maintenir constamment froid, à l'aide d'un courant d'eau de puits.

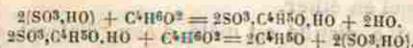
Pour comprendre facilement la transformation de l'alcool en éther, il suffit de se rappeler que ces deux composés ne diffèrent entre eux que par les éléments de 1 équivalent d'eau; en négligeant les réactions intermédiaires, on peut dire que l'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, détermine simplement l'élimination de 1 équivalent d'eau :



On avait d'abord pensé que l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau était la cause déterminante de cette réaction; mais en remarquant que la présence d'une quantité d'eau assez considérable ne s'oppose pas à la formation de l'éther, et que l'on retrouve de l'eau dans les produits de la distillation, M. Mitscherlich a émis l'opinion que l'acide sulfurique agit en quelque sorte sur l'alcool comme le platine divisé sur un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Plusieurs circonstances semblent, en effet, confirmer cette opinion: telles sont l'éthérisation pour ainsi dire indéfinie de l'alcool aqueux par la même quantité d'acide sulfurique et la formation de certains éthers composés, comme l'éther butyrique, sous l'influence du même acide étendu d'une grande quantité d'eau.

(\*) On a fait connaître une théorie de l'éthérisation qui est beaucoup plus satisfaisante que les précédentes et qui s'appuie sur l'expérience suivante.

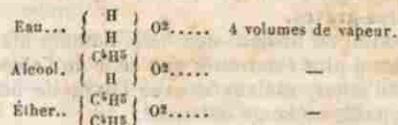
L'acide sulfovinique pur  $2\text{SO}^3, \text{C}^4\text{H}^9\text{O}, \text{HO}$  chauffé avec de l'alcool le transforme en éther. Comme cet acide se produit par l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool, on peut supposer que dans le procédé ordinaire de préparation de l'éther il se passe les deux réactions suivantes :



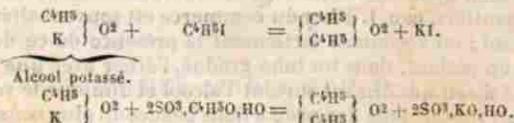
Ainsi on aurait successivement formation et décomposition d'acide sulfovinique, destruction et reformation d'acide sulfurique hydraté.

Si l'on considère une double molécule d'eau  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{O}^2$ , qui représente 4 volumes de vapeur, on peut regarder l'alcool comme de l'eau dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par

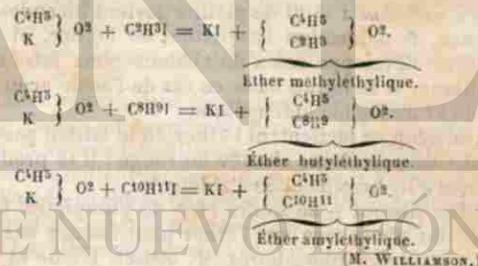
1 équivalent d'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^5$ ; l'éther dériverait aussi de l'eau par la substitution de 2 équivalents d'éthyle à 2 équivalents d'hydrogène.



Aussi obtient-on de l'éther en distillant de l'alcool potassé avec de l'éther iodhydrique (iodure d'éthyle) ou avec du sulfovinate de potasse :



Si l'on remplace l'iodure d'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  par l'iodure de méthyle, de butyle, d'amyle, etc., on obtient une série d'éthers mixtes dont les propriétés sont analogues à celles de l'éther ordinaire :



L'éther est incolore, très-fluide; son odeur est forte et sa saveur est brûlante. Il est tout à fait neutre. Sa densité, à la température de 12 degrés, est 0,7237. Son pouvoir réfringent est considérable; il ne conduit pas l'électricité; il entre en ébullition à 35,6 (Gay-Lussac).

L'éther produit en s'évaporant un abaissement de température de plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un froid considérable peut solidifier l'éther.

La densité de sa vapeur est 2,565. 4 volumes de vapeur repré-

sentent 1 équivalent d'éther. La vapeur d'éther est lourde; il arrive fréquemment qu'en tombant sur des corps enflammés ou des charbons rouges, elle prend feu et peut devenir la cause d'accidents très-graves.

L'éther produit en brûlant une belle flamme blanche fuligineuse, beaucoup plus éclairante que celle de l'alcool.

La vapeur d'éther, mélangée avec l'oxygène ou avec l'air, forme un véritable mélange détonant.

L'éther se dissout dans 10 parties d'eau, et en toute proportion dans l'alcool. L'eau saturée d'éther est plus lourde que ce liquide, et quand on mêle avec 10 parties d'eau plus de 1 partie d'éther, on voit surnager au-dessus de l'eau saturée d'éther une couche bien distincte d'éther qui contient elle-même une certaine quantité d'eau. L'éther du commerce est souvent altéré par de l'alcool: on reconnaît facilement la présence de ce dernier liquide en mêlant, dans un tube gradué, l'éther avec une petite quantité d'eau qui dissout surtout l'alcool et diminue le volume de l'éther impur dans des proportions beaucoup plus considérables que s'il était pur.

L'oxygène, à la température ordinaire, acidifie lentement l'éther; l'oxydation est plus rapide lorsqu'on fait intervenir la chaleur. Si l'on suspend, au-dessus d'une lampe qui contient de l'éther, un fil de platine très-fin, on forme ce qu'on appelle une *lampe sans flamme*: le fil de platine devient incandescent; par sa présence, il détermine l'oxydation de l'éther, et cette action chimique développe assez de chaleur pour faire rougir le fil métallique. Il se forme dans ce cas de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide aldéhydique.

On décompose facilement l'éther en le faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge: il se produit alors des carbures d'hydrogène et de l'aldéhyde.

L'éther dissout  $\frac{1}{2}$  de soufre et  $\frac{1}{3}$  de phosphore. L'action prolongée du phosphore sur l'éther peut donner naissance à des corps organiques phosphorés (M. Zeise). L'iode et le brome se dissolvent avec facilité dans l'éther; l'éther absorbe le gaz ammoniac et dissout certains chlorures métalliques, tels que ceux de zinc, de mercure, d'or, etc. On a obtenu une combinaison cristalline d'éther et de perchlorure de fer (M. Kuhlmann). L'éther forme également des composés définis en s'unissant à d'autres chlorures.

On doit considérer l'éther comme un dissolvant très-précieux pour l'analyse immédiate; il sert à préparer un grand nombre de bases organiques et à purifier les corps gras, à dissoudre le caoutchouc, etc., etc.

L'éther est employé en médecine, principalement comme anti-spasmodique et anesthésique. Appliqué sur le front, il y produit un froid considérable qui le fait employer dans le traitement des céphalalgies.

L'histoire de l'éther se rattache, comme tout le monde le sait, à l'une des plus belles applications qui aient jamais été faites dans l'art médical. Introduit dans les organes de la respiration, il détruit la sensibilité et permet au chirurgien de pratiquer des opérations qui le plus souvent ne causent aucune douleur aux malades.

Au lieu d'éther, on emploie le plus souvent le chloroforme pour obtenir l'anesthésie.

### ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.

Tous les acides, minéraux ou organiques, mis en contact avec l'alcool, dans des circonstances convenables, produisent des combinaisons représentées par l'alcool et l'acide employé, moins un certain nombre d'équivalents d'eau.

Nous avons déjà dit que ces combinaisons portent le nom d'*éthers*.

Voici les circonstances dans lesquelles se forment les éthers:

1° Lorsque l'acide est énergique, il suffit de le chauffer avec l'alcool dans un appareil distillatoire pour obtenir l'éther. Ainsi l'éther oxalique s'obtient facilement en faisant tomber de l'alcool sur de l'acide oxalique chauffé; l'éther chlorhydrique, en saturant l'alcool de vapeurs d'acide chlorhydrique et distillant le mélange; les éthers acétique et butyrique, par le seul contact, à chaud, des acides acétique et butyrique avec l'alcool.

2° Quand les acides sont très-faibles, comme l'acide benzoïque, on les mélange avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique et de l'alcool, et l'on distille.

3° Un certain nombre d'éthers ont été obtenus en chauffant un mélange de sulfovinat de chaux et d'un sel contenant l'acide dont on veut préparer l'éther. Exemple: l'éther cyanhydrique, l'éther fluorhydrique.

4° Quelquefois on fait passer un courant d'éther chlorhydrique dans les dissolutions de sels qui contiennent l'acide dont on

sentent 1 équivalent d'éther. La vapeur d'éther est lourde; il arrive fréquemment qu'en tombant sur des corps enflammés ou des charbons rouges, elle prend feu et peut devenir la cause d'accidents très-graves.

L'éther produit en brûlant une belle flamme blanche fuligineuse, beaucoup plus éclairante que celle de l'alcool.

La vapeur d'éther, mélangée avec l'oxygène ou avec l'air, forme un véritable mélange détonant.

L'éther se dissout dans 10 parties d'eau, et en toute proportion dans l'alcool. L'eau saturée d'éther est plus lourde que ce liquide, et quand on mêle avec 10 parties d'eau plus de 1 partie d'éther, on voit surnager au-dessus de l'eau saturée d'éther une couche bien distincte d'éther qui contient elle-même une certaine quantité d'eau. L'éther du commerce est souvent altéré par de l'alcool: on reconnaît facilement la présence de ce dernier liquide en mêlant, dans un tube gradué, l'éther avec une petite quantité d'eau qui dissout surtout l'alcool et diminue le volume de l'éther impur dans des proportions beaucoup plus considérables que s'il était pur.

L'oxygène, à la température ordinaire, acidifie lentement l'éther; l'oxydation est plus rapide lorsqu'on fait intervenir la chaleur. Si l'on suspend, au-dessus d'une lampe qui contient de l'éther, un fil de platine très-fin, on forme ce qu'on appelle une *lampe sans flamme*: le fil de platine devient incandescent; par sa présence, il détermine l'oxydation de l'éther, et cette action chimique développe assez de chaleur pour faire rougir le fil métallique. Il se forme dans ce cas de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide aldéhydique.

On décompose facilement l'éther en le faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge: il se produit alors des carbures d'hydrogène et de l'aldéhyde.

L'éther dissout  $\frac{1}{2}$  de soufre et  $\frac{1}{3}$  de phosphore. L'action prolongée du phosphore sur l'éther peut donner naissance à des corps organiques phosphorés (M. Zeise). L'iode et le brome se dissolvent avec facilité dans l'éther; l'éther absorbe le gaz ammoniac et dissout certains chlorures métalliques, tels que ceux de zinc, de mercure, d'or, etc. On a obtenu une combinaison cristalline d'éther et de perchlorure de fer (M. Kuhlmann). L'éther forme également des composés définis en s'unissant à d'autres chlorures.

On doit considérer l'éther comme un dissolvant très-précieux pour l'analyse immédiate; il sert à préparer un grand nombre de bases organiques et à purifier les corps gras, à dissoudre le caoutchouc, etc., etc.

L'éther est employé en médecine, principalement comme anti-spasmodique et anesthésique. Appliqué sur le front, il y produit un froid considérable qui le fait employer dans le traitement des céphalalgies.

L'histoire de l'éther se rattache, comme tout le monde le sait, à l'une des plus belles applications qui aient jamais été faites dans l'art médical. Introduit dans les organes de la respiration, il détruit la sensibilité et permet au chirurgien de pratiquer des opérations qui le plus souvent ne causent aucune douleur aux malades.

Au lieu d'éther, on emploie le plus souvent le chloroforme pour obtenir l'anesthésie.

### ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.

Tous les acides, minéraux ou organiques, mis en contact avec l'alcool, dans des circonstances convenables, produisent des combinaisons représentées par l'alcool et l'acide employé, moins un certain nombre d'équivalents d'eau.

Nous avons déjà dit que ces combinaisons portent le nom d'*éthers*.

Voici les circonstances dans lesquelles se forment les éthers:

1° Lorsque l'acide est énergique, il suffit de le chauffer avec l'alcool dans un appareil distillatoire pour obtenir l'éther. Ainsi l'éther oxalique s'obtient facilement en faisant tomber de l'alcool sur de l'acide oxalique chauffé; l'éther chlorhydrique, en saturant l'alcool de vapeurs d'acide chlorhydrique et distillant le mélange; les éthers acétique et butyrique, par le seul contact, à chaud, des acides acétique et butyrique avec l'alcool.

2° Quand les acides sont très-faibles, comme l'acide benzoïque, on les mélange avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique et de l'alcool, et l'on distille.

3° Un certain nombre d'éthers ont été obtenus en chauffant un mélange de sulfovinat de chaux et d'un sel contenant l'acide dont on veut préparer l'éther. Exemple: l'éther cyanhydrique, l'éther fluorhydrique.

4° Quelquefois on fait passer un courant d'éther chlorhydrique dans les dissolutions de sels qui contiennent l'acide dont on

veut obtenir l'éther, on distille ensuite. Par ce procédé, on a obtenu l'éther sulfhydrique.

5° Les chlorures, correspondant par leur composition aux acides qui font partie constituante des éthers, réagissent directement sur les alcools et les éthérifient. C'est ainsi qu'on obtient les éthers borique, silicique, en employant les chlorures de bore ou de silicium et l'alcool absolu.

6° Pour se procurer l'éther iodhydrique, l'éther bromhydrique, etc., on fait réagir l'iodure ou le bromure de phosphore sur l'alcool absolu, et l'on distille le mélange.

7° Quelques éthers neutres ne peuvent se préparer qu'en faisant réagir l'alcool absolu sur l'acide anhydre. Ainsi l'éther sulfurique s'obtient en faisant réagir l'alcool absolu sur l'acide sulfurique anhydre.

8° Les chlorures métalliques anhydres réagissent en général sur l'alcool de manière à former de l'éther chlorhydrique. Ainsi les perchlorures d'antimoine, d'étain, etc., etc., donnent avec l'alcool de l'éther chlorhydrique.

9° Les acides vinyques se préparent en général en mêlant à l'alcool de l'acide en excès, saturant par de la chaux et décomposant le sel de chaux. Exemple : les acides sulfovinique et phosphovinique.

10° On décompose partiellement un éther neutre par de la potasse, et l'on traite le sel vinyque qui en résulte par l'acide hydrofluosilicique. C'est ainsi qu'on obtient l'acide oxalovinique (M. Mitscherlich).

11° Pour produire et isoler certains éthers qui sont solubles dans l'eau et qui se détruisent presque entièrement par la distillation, on peut faire usage du procédé suivant :

Comme intermédiaire de l'éthérification, on emploie l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique gazeux, et ce dernier de préférence parce qu'il donne des produits moins colorés et plus abondants. Pour isoler l'éther formé, on neutralise par un carbonate la liqueur acide, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'éther : ce dissolvant s'empare de l'éther composé, et, par une distillation à une basse température, l'abandonne comme résidu. L'éther ainsi obtenu contient encore de l'eau, de l'alcool et des sels : on le débarrasse d'abord des corps volatils par l'action du vide ou d'une douce chaleur à l'air libre, et ensuite des sels en le dissolvant dans de l'éther simple bien pur (M. Demondésir).

On a obtenu de cette manière l'éther tartrique et l'éther malique.

Les éthers peuvent se rencontrer tout formés dans certaines plantes ; ainsi, l'éther salicylique de l'esprit de bois constitue

l'essence de *Winter Green* fournie par le *Gaultheria procumbens*, plante de la famille des éricinées qu'on rencontre à New-Jersey (M. Cahours).

En distillant le baume du Pérou avec de la potasse, on obtient de l'éther cinnamique (M. Plantamour).

L'acide azotique, en réagissant sur la brucine, forme de l'éther azoteux (Gerhardt).

Pour reconnaître la présence d'un éther, on peut mêler la liqueur avec du sulfure de carbone et de la potasse ; il se forme du xanthate de potasse qui, chauffé avec de la potasse en excès, produit du mercaptan facile à reconnaître à son odeur (M. Zeise).

Sous l'influence prolongée des alcalis hydratés, et quelquefois même par la seule action de l'eau, les éthers composés produisent de l'alcool, tandis que leur acide s'unit à l'alcali ou à l'eau.

L'ammoniaque en excès décompose les éthers en produisant des amides et de l'alcool. C'est ainsi que l'éther oxalique donne avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque de l'alcool et de l'oxamide.

Lorsque l'éther est en excès relativement à l'ammoniaque, il se forme des *améthanes*, c'est-à-dire des composés qu'on peut considérer comme des éthers des acides amidés ou des amides des acides vinyques. Exemple : oxaméthane, etc.

Quand l'ammoniaque réagit sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, il se forme des bases volatiles (Wurtz, Hoffmann). Certains alcaloïdes volatils, comme l'aniline, la quinoléine, la nicotine, se comportent dans les mêmes circonstances comme l'ammoniaque.

Les acides bibasiques peuvent en s'éthérifiant se combiner à 2 équivalents d'éthers qui dérivent d'alcools différents : ainsi le même acide, quand il est bibasique, peut être éthérisé à la fois par l'éther de l'alcool et l'éther de l'esprit de bois (MM. Williamson et Chancel).

En faisant agir sur les éthers iodhydriques des alliages de potassium, d'antimoine, d'étain, etc., on obtient des composés éthérés contenant de l'antimoine, de l'étain, etc., nommés *stibéthyle*, *stibméthyle*, *stannéthyle*, etc. Ces composés se comportent comme des radicaux et forment des bases énergiques en s'unissant à l'oxygène (MM. Frankland, Schweitzer, Læwig, Cahours, etc.).

(\*) ACIDE SULFOVINIQUE.  $2SO^3, C^4H^6O, HO.$

On prépare cet acide directement, en faisant arriver dans de l'acide sulfurique hydraté de la vapeur d'éther, ou, plus facile-

ment, en chauffant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool. Ce mélange ne doit pas être chauffé au delà de 120 degrés; à partir de cette température, et surtout vers 140 degrés, l'acide sulfovinique se décompose et donne naissance à de l'eau et de l'éther qui distillent (M. Liebig).

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, se divise en deux parties, dont l'une s'unit à l'éther pour produire l'acide sulfovinique; tandis que l'autre, qui a absorbé l'eau abandonnée par l'alcool, reste à l'état de liberté dans le mélange. On sature la liqueur par du carbonate de baryte; l'acide sulfurique qui est libre forme du sulfate de baryte insoluble, tandis que le sulfoviniate de baryte reste en dissolution; on décompose ce sel par l'acide sulfurique étendu, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

L'acide sulfovinique est incristallisable; il possède une réaction très-acide; il se décompose facilement par l'ébullition, régénère de l'acide sulfurique et donne naissance à de l'alcool et à de l'éther. Cet acide joue un rôle important dans l'éthérisation, car il prend naissance toutes les fois que l'alcool est en contact avec l'acide sulfurique; on peut regarder comme prouvé que l'éther provient de la décomposition de l'acide sulfovinique (M. Williamson). Il est à remarquer que dans l'acide sulfovinique, comme du reste dans tous les acides *viniques*, les propriétés de l'acide qui est en combinaison avec la molécule d'éther se trouvent complètement masquées; ainsi l'acide sulfovinique ne précipite pas les sels de baryte.

L'acide sulfovinique, soumis à la distillation, produit de l'éther, de l'acide sulfureux et une substance huileuse encore peu connue, à laquelle on a donné le nom d'*huile de vin*. Cette huile se forme également dans la distillation des sulfovinates.

Tous les sulfovinates sont solubles et cristallisent souvent avec facilité. Ces sels sont décomposés à la température de l'ébullition de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique et un sulfate métallique, en produisant de l'alcool et de l'éther.

(\*) ACIDE PHOSPHOVINIQUE.  $\text{PhO}^5, \text{C}^4\text{H}^6\text{O}, 2\text{HO}$ .

Pour obtenir l'acide phosphovinique, on mêle ensemble 100 parties d'alcool à 95 degrés et 100 parties d'acide phosphorique sirupeux; on chauffe le mélange jusqu'à 80 degrés et on le maintient pendant quelque temps à ce point; on l'abandonne à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, on l'étend d'eau, puis on le sature par du carbonate de baryte; on filtre et

l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux de phosphovinate de baryte. Ce sel de baryte, décomposé par l'acide sulfurique, donne de l'acide phosphovinique. Cet acide doit être évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse (Pelouze).

L'acide phosphovinique est incristallisable; il agit fortement sur la teinture de tournesol. On peut faire bouillir sa dissolution, quand elle est étendue, sans la décomposer; mais quand elle est concentrée, elle se détruit en régénérant de l'acide phosphorique et en dégageant de l'alcool, de l'éther et de l'huile de vin.

Tous les phosphovinates sont solubles dans l'eau; plusieurs cristallisent avec facilité, et présentent une grande analogie avec les sulfovinates.

Le phosphovinate de baryte est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud. Il a pour formule  $\text{PhO}^5, \text{C}^4\text{H}^6\text{O}, 2\text{BaO}, 12\text{HO}$ .

ÉTHER CHLORHYDRIQUE.  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ .

L'éther chlorhydrique prend naissance toutes les fois que l'acide chlorhydrique se trouve en présence de l'éther.

On le prépare en distillant dans une cornue de verre des volumes égaux d'acide chlorhydrique du commerce et d'alcool; on fait communiquer la cornue avec deux flacons: le premier flacon est plein d'eau, et sert à laver l'éther chlorhydrique qui vient se condenser dans le second flacon, qu'on a entouré de glace (Thenard).

On peut aussi préparer l'éther chlorhydrique en distillant de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique. L'éther chlorhydrique traverse un premier flacon qui contient un peu d'eau, puis un second flacon plein d'acide sulfurique, et enfin un troisième flacon laveur qui est rempli d'eau. En sortant du dernier flacon, l'éther passe dans un tube rempli de chlorure de calcium, et vient se condenser dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

Cet éther est liquide, incolore, soluble dans 24 parties d'eau. Sa densité, à 5 degrés, est égale à 0,874. Il bout à 11 degrés: aussi sa tension de vapeur est-elle considérable. Lorsqu'on le verse sur la main, il s'évapore subitement et produit une vive impression de froid. Si les bouchons des appareils qui en contiennent perdent un peu, et qu'ils soient légèrement humides et froids, il se produit à leur surface une espèce de neige blanche cristalline, exhalant l'odeur de l'éther chlorhydrique, et qui paraît être un hydrate de cet éther (M. Pierre).

L'éther chlorhydrique se décompose au rouge et donne des volumes égaux d'hydrogène carboné et d'acide chlorhydrique (Thenard). L'éther chlorhydrique se combine avec un certain nombre de sels (M. Kuhlmann).

Les propriétés du chlore se trouvent dissimulées dans cet éther; il ne précipite pas l'azotate d'argent; il brûle avec une flamme verte, fuligineuse, et donne naissance à une liqueur acide dans laquelle on constate facilement la présence de l'acide chlorhydrique.

L'éther chlorhydrique présente une grande stabilité; on peut, en effet, le distiller sur la potasse, sans l'altérer sensiblement.

Lorsqu'on traite l'éther chlorhydrique par un courant de chlore, on lui enlève successivement ses équivalents d'hydrogène, et on le transforme finalement en sesquichlorure de carbone. On a pu préparer toute la série des composés chlorés qui prennent naissance dans ce cas, déterminer leur densité, leur point d'ébullition et leur densité de vapeur. Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

		DENSITÉ.	POINT D'ÉBULLITION.	DENSITÉ. de vapeur.	VOLUMES.
Éther chlorhydrique.....	$C^2H^5Cl$	0,874	11°	2,219	4
— bichloré.....	$C^4H^4Cl^2$	1,174	64	3,478	4
— trichloré.....	$C^4H^3Cl^3$	1,372	75	4,530	4
— quadrichloré.....	$C^4H^2Cl^4$	1,530	102	5,799	4
— quitrichloré.....	$C^4HCl^5$	1,640	146	6,474	4
Sesquichlorure de carbone.	$C^2Cl^6$				

(M. REGNAULT.)

La densité, le point d'ébullition et la densité de vapeur des éthers chlorhydriques chlorés, augmentent donc avec la proportion du chlore. Quoique les propriétés de ces substances soient essentiellement différentes, leur constitution moléculaire ne change pas et la condensation reste toujours la même. Les formules correspondent toutes à 4 volumes de vapeur. La condensation varie dans le sesquichlorure de carbone  $C^2Cl^6$ , car ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'éther chlorhydrique.

#### ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES.

##### (\*) ÉTHÉR AZOTIQUE. $AzO^3, C^2H^4O$ .

On obtient cet éther en faisant réagir sur l'alcool de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux au moyen de l'urée. On produit l'éther azotique en faisant un mélange de poids égaux d'acide azotique d'une densité de 1,401 et d'alcool à 35 degrés. On introduit 150 grammes de ce mélange dans une cornue

(fig. 159), et l'on y ajoute environ 2 ou 3 grammes d'azotate d'urée; on distille avec précaution, et l'on obtient dans le récipient de l'éther azotique, qu'il faut laver avec une eau alcaline et distiller sur du chlorure de calcium. Il est important d'enlever à l'acide azotique qui doit servir à cette préparation l'acide chlorhydrique qu'il contient, au moyen de l'azotate d'argent,

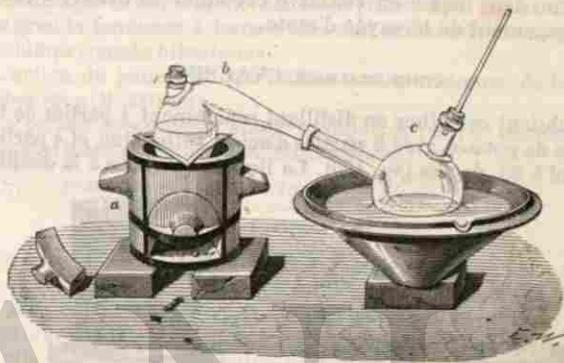


Fig. 159.

car cet acide paralysait l'action de l'acide azotique (M. Millon). L'éther azotique est liquide, d'une odeur suave et d'une saveur sucrée; il est insoluble dans l'eau. Sa densité, à 17 degrés, est égale 1,112. Il bout à 85 degrés; lorsqu'on le soumet à une température élevée, il détone violemment; il est décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, donne des azotates et régénère de l'alcool.

##### ÉTHÉR AZOTEUX. $AzO^3, C^2H^4O$ .

On peut préparer cet éther par deux procédés différents; 1° en faisant arriver dans de l'alcool à 85 degrés, et étendu de 1 partie d'eau, de l'acide azoteux que l'on produit en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique; 2° en distillant 3 parties d'alcool à 85 degrés avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,244.

On obtient de l'éther azoteux très-pur en chauffant un mélange de 11 grammes d'azotate d'ammoniaque, 8 grammes d'acide sulfurique et 9 grammes d'alcool. La réaction de l'acide azotique sur l'alcool est excessivement violente; il faut s'empêcher d'enlever le feu dès qu'elle commence; on adapte à la

cornue une série de flacons dans lesquels l'éther vient se condenser (M. Pedroni).

L'éther azoteux a une odeur de pomme de reinette; il est rarement pur et contient presque toujours de l'aldéhyde; il bout à 21 degrés. Sa densité est égale à 0,886. Il se décompose spontanément et dégage du deutoxyde d'azote; il n'est pas rare de voir un flacon dans lequel on conserve cet éther se briser, à cause du dégagement de bi-oxyde d'azote.

ÉTHER OXALIQUE.  $C^2O^3, C^4H^5O$ .

On obtient cet éther en distillant rapidement 4 parties de bi-oxalate de potasse avec 5 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool à 90 degrés (fig. 160). Le liquide qui passe à la distilla-

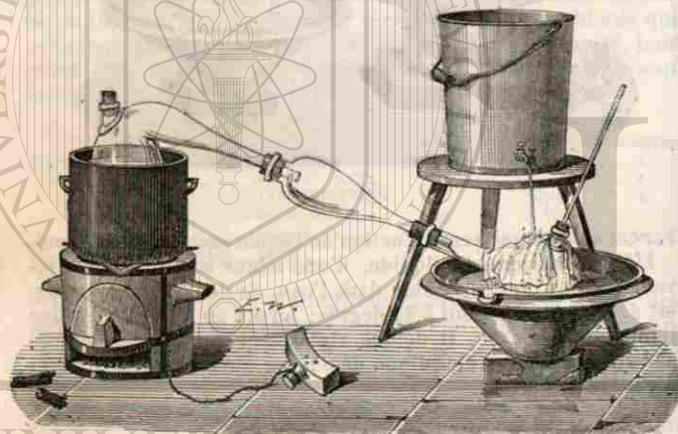


Fig. 160.

tion n'est pas de l'éther oxalique pur; on le traite par de l'eau, qui retient l'alcool et l'acide oxalique, et on le chauffe légèrement pour lui enlever l'éther qu'il contient. Cet éther est rectifié en le faisant chauffer avec de la litharge en poudre qui se combine avec l'acide oxalique qu'il peut contenir en excès; la température doit être portée jusqu'à 184 degrés. L'eau, l'éther et l'alcool distillent d'abord, et l'on recueille l'éther oxalique, qui passe en dernier lieu à la distillation (Thenard).

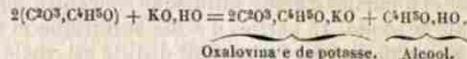
L'éther oxalique est liquide, incolore, oléagineux, plus lourd que l'eau. Sa densité est égale à 1,0229; il bout à 184 degrés.

Son odeur est aromatique; il peut se conserver pendant un certain temps en contact avec l'eau, quand il est pur; mais lorsqu'il n'a pas été complètement purifié, il se décompose rapidement en alcool et en acide oxalique. La densité de sa vapeur est 5,087.

Il est à remarquer que l'équivalent de l'éther oxalique ne représente que 2 volumes de vapeur: ce mode de condensation se rencontre particulièrement dans les éthers dont les acides ont une grande tendance à former des sels acides et peuvent être considérés comme bibasiques.

L'action du potassium sur l'éther oxalique donne de l'éther carbonique (M. Etting).

La potasse décompose l'éther oxalique et peut le transformer en oxalovinate de potasse (M. Mitscherlich):



Un excès de potasse produit, avec l'éther oxalique, de l'oxalate de potasse et de l'alcool.

L'ammoniaque que l'on fait réagir en excès sur l'éther oxalique le transforme en oxamide et en alcool (M. Liebig).

Cette réaction remarquable permet donc d'obtenir aisément l'oxamide, que l'on ne prépare qu'avec difficulté par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

Plusieurs autres éthers peuvent aussi se transformer en amides quand on les traite par l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque en dissolution dans l'alcool sur l'éther oxalique en excès, dissous lui-même dans l'alcool, on forme une substance cristalline qui a reçu le nom d'oxaméthane (M. Dumas). Ce corps a pour formule  $C^2O^3, C^4H^5O, C^2O^3, AzH^3$ . On a considéré pendant longtemps l'oxaméthane comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide; mais on a prouvé que cette substance n'est autre chose que l'éther de l'acide oxamique  $C^2O^3, AzH^3, HO$ . La formule de l'oxaméthane est donc  $C^2O^3, AzH^3, C^4H^5O$  (M. Balard).

L'éther oxamique (oxaméthane) est solide; ses cristaux sont gras, fondent à 100 degrés et distillent à 220 degrés; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool; ils se décomposent dans l'eau en bi-oxalate d'ammoniaque et en alcool.

ÉTHER ACÉTIQUE.  $C^4H^7O^2, C^2H^5O$ .

L'éther acétique a été découvert, en 1759, par Lauraguais, en soumettant à des distillations successives un mélange d'acide acétique et d'alcool.

L'action éthérifiante de l'acide acétique sur l'alcool est très-lente; mais en ajoutant de l'acide sulfurique concentré au mélange, la formation de l'éther acétique devient rapide. On prend ordinairement 6 parties d'alcool à 90 degrés, 4 parties d'acide acétique concentré et 1 partie d'acide sulfurique du commerce. Lorsqu'on a retiré, par la distillation de ce mélange, une quantité de liquide à peu près égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. On lave l'éther avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il contient, et on le rectifie sur du chlorure de calcium pour l'avoir anhydre.

On peut, dans la préparation de cet éther, remplacer l'acide acétique par un acétate. Le procédé qui réussit le mieux consiste à distiller 16 parties d'acétate de plomb anhydre avec 4 parties d'alcool et 6 parties d'acide sulfurique concentré, ou 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool à 85 ou 90 degrés. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux, qui sature l'acide libre qu'il contient, et rectifié au bain-marie sur un volume égal au sien de chlorure de calcium. Ce procédé fournit une quantité d'éther acétique à peu près égale à celle de l'alcool employé.

L'éther acétique est liquide, incolore, d'une odeur douce et agréable; il brûle avec une flamme jaune. Sa densité à + 15 degrés est égale à 0,89. L'eau en dissout environ 1/7 de son volume. Les alcalis hydratés le changent rapidement en alcool et en acide acétique avec lequel ils se combinent. L'éther acétique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther; il bout à 74 degrés. Sa densité de vapeur est égale à 3,067.

L'équivalent de l'éther acétique représente 4 volumes de vapeur. L'éther acétique dissout les résines, les huiles essentielles, et, en général, les substances solubles dans l'éther ordinaire. Il dissout la pyroxyline.

L'éther acétique soumis à l'action du chlore se transforme d'abord en un composé qui a pour formule  $C^2H^3O^3, C^2H^2Cl^2O$  (M. Malaguti).

En continuant l'action du chlore sur l'éther acétique, on est parvenu à séparer tout l'hydrogène et à obtenir l'éther acétique perchloré  $C^2Cl^2O^3, C^2Cl^2O$  (M. Leblanc).

L'éther acétique perchloré est liquide, huileux; il bout à 245 degrés, et se transforme immédiatement en chloracétates, sous l'influence des alcalis. On obtient l'éther chloracétique  $C^2Cl^2O^3, C^2H^2O$ , en distillant un chloracétate alcalin avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool (M. Leblanc).

On a réussi d'ailleurs à préparer tous les produits interméd-

iaires de chloruration entre l'éther acétique et l'éther chloracétique (M. Leblanc).

(\*) ÉTHER FORMIQUE.  $C^2HO^3, C^2H^2O$ .

Cet éther s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange formé de 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90 degrés. Il doit être purifié par un lait de chaux et rectifié sur du chlorure de calcium.

L'éther formique se trouve en proportion assez considérable parmi les produits volatils qui résultent de l'action de l'acide azotique sur l'alcool, particulièrement dans la fabrication du fulminate de mercure.

L'éther formique est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur éthérée agréable et pénétrante, d'une densité de 0,915 à + 18 degrés. Il bout à 53°,4; l'eau en dissout la 10<sup>e</sup> partie de son poids; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans tous les éthers. L'éther formique reste liquide à — 32°,5 (M. Pierre).

(\*) ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL ET SES DÉRIVÉS.

Le chlore et l'hydrogène bicarboné se combinent à volumes égaux pour former un corps huileux, qui a été nommé *liqueur des Hollandais*, et qui a pour formule  $C^2H^2Cl^2$ . Ce corps doit être considéré comme résultant de la combinaison de l'acide chlorhydrique avec un corps ayant pour formule  $C^2H^2Cl$ . La liqueur des Hollandais peut donc être représentée par la formule suivante  $ClH, C^2H^2Cl$ .

On a pu isoler non-seulement le composé  $C^2H^2Cl$ , mais encore d'autres composés chlorés, qui dérivent de l'hydrogène bicarboné par substitution. On obtient ainsi la série suivante :



(M. REGNAULT.)

L'alcool, soumis à l'action du chlore, donne un produit liquide qui a reçu le nom de *chloral*, et qui a pour formule  $C^2HCl^3O^3$ . Ce corps peut être considéré comme de l'aldéhyde dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de chlore.

température élevée, car la fermentation doit se développer plus promptement que si le raisin n'était pas écrasé; cette observation est importante lorsqu'on opère sur des raisins noirs destinés à faire du vin blanc, car l'alcool développé réagirait sur la matière colorante de la pellicule et colorerait le vin.

*Fabrication du vin blanc.* — Lorsque le raisin est transporté dans le cellier, on achève de l'écraser, si c'est du raisin noir, en le promenant avec un râteau sur un châssis de bois placé sur une cuve de bois ou de pierre, garni d'un filet de forte corde, à mailles espacées de manière à laisser seulement passer le grain du raisin. S'il s'agit de raisin blanc, on vide les tonneaux dans la cuve; on achève d'écraser le raisin, soit avec la fourche à trois dents, soit en le faisant piétiner par un homme qui descend dans la cuve; pendant ce temps, on ouvre un large robinet par où s'écoule le moût, qu'on dirige dans des tonneaux. A l'orifice de ce robinet, dans l'intérieur de la cuve, on a placé un panier ou grillage destiné à intercepter les pellicules et les pépins.

Lorsque le moût cesse de couler, le marc est porté au pressoir, où il subit une pression convenable. On établit une différence entre le vin obtenu de *mere goutte* et celui qui provient du pressurage; ce dernier est considéré comme inférieur en qualité; on le réserve assez ordinairement pour être coupé avec les moûts de raisin noir trop fortement colorés.

Si l'on désire conserver au vin sa blancheur, il faut le laisser le moins longtemps possible au contact de l'air. Les tonneaux, s'ils sont neufs, doivent être chaulés avec un lait de chaux à 40 degrés, et ensuite soigneusement rincés; si l'on fait usage de vieux tonneaux, on les soumet à un soufrage préalable: ces deux opérations ont pour but d'enlever aux fûts toute cause de coloration.

Le moût, introduit dans le tonneau, y subit la fermentation alcoolique, qui se manifeste par un dégagement d'acide carbonique et par la formation d'une écume blanche qui tient en suspension une substance de la nature de la levûre. Les tonneaux doivent être remplis de manière que le gaz et l'écume puissent se dégager sans perte de liquide; cependant ils ne doivent être bondonnés que lorsque le vin commence à s'éclaircir: ce bondonnage doit être fait à la main, de manière que le bondon puisse obéir au dégagement qui pourrait se manifester.

Lorsque la fermentation du moût est accomplie, on procède au soutirage des vins blancs qui doivent être consommés peu de temps après la récolte; quant à ceux qui sont destinés à être conservés pendant un certain nombre d'années, on ne les sou-

tire qu'après les premières gelées. On a soin de boucher exactement les tonneaux et de procéder régulièrement au remplissage (ouillage).

Cette opération est une des conditions essentielles de la conservation de toute espèce de vins; elle demande beaucoup de soins dans les premières semaines qui succèdent à la récolte; mais il arrive un moment où il suffit de l'accomplir tous les mois. Lorsqu'on manque de vin de même qualité que celui du tonneau qu'on veut achever de remplir, on lui substitue quelquefois du sable de rivière lavé et non effervescent. La diminution de volume du vin pendant sa conservation dépend surtout de l'aéragage plus ou moins parfait des caves.

Les vins blancs éprouvent parfois une maladie, appelée la *graisse* (fermentation visqueuse), occasionnée par une substance azotée, nommée *glaiadine*.

Les vins blancs contenant cette substance azotée ne peuvent être convertis en vins mousseux que lorsque la glaiadine en a été précipitée par une certaine proportion de tannin qui peut être de 1 gramme ou de 1/2 gramme par litre (M. François).

*Fabrication du vin rouge.* — Le raisin noir est amené de la vigne au cellier, écrasé ou entier. On le conserve quelquefois dans ce dernier état, lorsqu'il s'agit de vins de qualité; car, dans les localités où la maturité n'est pas toujours uniforme, on fait subir au raisin une espèce de triage.

Lorsque le raisin est écrasé, ainsi que nous l'avons indiqué pour le raisin blanc, on enlève les rafles du raisin.

Les propriétaires de vignes ne sont pas bien fixés sur le moment où il faut enlever les rafles; quelquefois on les enlève avant la fermentation et souvent après.

Le raisin, écrasé, convenablement foulé, est porté dans une cuve, dont la capacité varie de 30 à 43 hectolitres, où il perd peu à peu sa saveur sucrée. En prêtant l'oreille, on entend un bouillonnement; les rafles, les pellicules et les pépins gagnent la partie supérieure de la cuve, où ils forment une espèce de croûte, un *chapeau*, qui préserve le liquide du contact de l'air. Dans certains pays vignobles, on laisse la fermentation se développer avec le contact de l'air; dans d'autres, on recouvre la cuve d'un plateau muni d'un tube qui donne issue à l'acide carbonique; enfin, dans quelques localités, on fait usage d'un faux couvercle troué assujéti au-dessus du niveau du moût: ce couvercle maintient le chapeau constamment immergé et en contact avec le liquide en fermentation, qui, par l'intermédiaire de l'alcool, dissout la matière colorante de la pellicule.

Il est utile de préserver le chapeau du contact de l'air; car,

lorsque la fermentation est lente, il peut se former de l'acide acétique qui nuit à la qualité du vin. Lorsque la fermentation est sensiblement ralentie, on fait descendre le chapeau dans la cuve pour le soumettre à l'action du liquide fermenté.

La fermentation, suivant la température, est plus ou moins lente à s'établir. Comme cette dernière circonstance pourrait nuire au vin, on provoque assez souvent cette fermentation en chauffant une portion du moût pour élever la température de la masse.

Lorsque la liqueur a pris une coloration rouge, on procède au *décuvage*.

Cette opération s'effectue, comme pour le vin blanc, en séparant le vin de mère goutte du vin de pressurage, du moins pour les vins de qualité; l'entonnage et la préparation des fûts réclament les mêmes soins. Le bondonnage des fûts peut être un peu plus ferme que pour les vins blancs; car la fermentation s'est en grande partie accomplie dans la cuve. Le remplissage doit toujours être fait exactement, et, en général, on ne procède au premier soutirage qu'après l'hiver.

*Vins mousseux.* — Les vins mousseux les plus recherchés sont ceux de Champagne. Les vins mousseux de la Bourgogne et de la Touraine ne sont pas sans mérite; mais ils n'ont ni le bouquet ni la légèreté du vin de Champagne. On peut comprimer du gaz acide carbonique dans du vin blanc et le rendre mousseux à la manière des eaux gazeuses; mais cette mousse n'est pas persistante; elle n'est pas *corsée* comme celle qui provient de la réaction des éléments du moût sur eux-mêmes.

C'est avec du raisin noir qu'on prépare le vin de Champagne. On conçoit qu'aucune des précautions que nous avons indiquées pour conserver aux vins de choix leur qualité ne doit être négligée. Ainsi le triage du raisin est soigneusement accompli; le pressurage s'exécute avec la plus grande célérité, et l'on ne destine au vin mousseux blanc que la mère goutte. Le vin de pressurage, qui se colore déjà pendant cette opération, est converti en *vin rosé* par l'addition d'une proportion convenable de tournesol, lorsque la teinte rose n'est pas suffisamment prononcée.

Le moût destiné au mousseux blanc est traité ainsi que nous l'avons indiqué pour la fabrication des vins blancs. Au moment où l'on met en tonneau, on ajoute souvent un litre d'eau-de-vie de Cognac par 100 litres de moût. C'est ordinairement en décembre, par un temps sec et froid, qu'on procède à un premier soutirage et au collage. Le collage se fait au moyen de 16 grammes de colle de poisson pour 200 bouteilles. La colle est dissoute dans une suffisante quantité de vin blanc; on soutire une seconde et

une troisième fois en janvier et en février. Ce troisième soutirage est suivi d'un second collage. Enfin, en avril, on met le vin dans des bouteilles qui doivent contenir une plus ou moins grande quantité de dissolution saturée de sucre candi dans du vin blanc. Le propriétaire suit presque toujours, à cet égard, le goût du consommateur.

Le vin ainsi embouteillé, bouché avec des bouchons de première qualité introduits dans les bouteilles au moyen d'une forte pression, et maintenus avec un fil de fer, est abandonné à lui-même pendant huit à dix mois. La fermentation continue dans les bouteilles couchées; l'acide carbonique se dissout dans le vin, et il se forme un dépôt de ferment qui se rassemble dans la panse inférieure de la bouteille.

Il est nécessaire d'enlever ce dépôt au moyen d'une opération appelée *dégorgement*. A cet effet, un ouvrier renverse adroitement la bouteille en lui imprimant un mouvement de rotation destiné à faire arriver le dépôt du centre de la bouteille sur le bouchon, et il place les bouteilles sur des planches percées de manière que tout le dépôt soit bien réuni. Lorsque le vin est parfaitement clair, ce qui a lieu au bout de quinze à vingt jours, il enlève avec précaution la bouteille, le col en bas; il coupe le fil de fer: le bouchon s'échappe tout imprégné de ferment, ainsi que d'une petite portion de vin qui est promptement remplacée par du vin clair ou du sirop; la bouteille est de nouveau bouchée, ficelée ou goudronnée, puis livrée à la consommation au bout de cinq ou six mois.

On a substitué au goudron des feuilles d'étain ou de plomb qui préservent les bouchons et le fil de fer de l'humidité des caves.

*Vins de liqueur.* — Les vins de liqueur contiennent une certaine quantité d'alcool et sont en même temps sucrés. On emploie dans la préparation de ces vins des raisins très-sucrés, dans lesquels le ferment n'est pas en quantité suffisante relativement au sucre; alors on ajoute au moût une portion de ce même moût concentré par évaporation. Quelquefois, pour obtenir des vins de liqueur, on arrête la fermentation par une addition d'alcool.

C'est ainsi que sont préparés les vins de liqueur d'Espagne, de Portugal, d'Italie et de Tokay, en Hongrie.

*Maladies des vins.* — Les vins sont sujets à des maladies connues sous le nom de *pousse*, de *graisse*, d'*acide*, d'*amer* et de *fleur*.

La *pousse* est une seconde fermentation qui se développe tumultueusement dans le tonneau, et qui a pour effet de faire tourner les vins à l'amer. On porte remède à cette maladie en soutirant le vin dans un tonneau préalablement soufré: le gaz acide

sulfureux qui remplit le tonneau a la propriété d'arrêter la fermentation.

Lorsque les vins deviennent gras, on y ajoute une certaine quantité de tannin.

Si les vins contiennent naturellement un excès d'acide tartrique, on peut le faire passer à l'état de bitartrate, très-peu soluble, par l'addition d'un peu de tartrate de potasse neutre; mais lorsque les vins tournent à l'acescence, il est difficile de les guérir de cette maladie.

Les vins rouges, surtout ceux de Bourgogne, tournent assez souvent à l'amer lorsqu'ils vieillissent. Cette maladie disparaît quelquefois par l'addition d'un peu d'alcool, mais plus souvent encore en ajoutant dans le vin devenu amer du vin nouveau de la même qualité. Dans tous les cas, il est nécessaire, après ces additions, de laisser les vins dans un repos complet pendant plusieurs mois.

Enfin, les vins se couvrent quelquefois d'une espèce de champignon blanc très-divisé qu'on appelle *fleurs*. On pense que cette maladie résulte d'une élévation de température du liquide, et qu'on peut en arrêter les effets en refroidissant les vins. Les fleurs se montrent surtout dans les bouteilles ou dans les tonneaux mal bouchés, et sont dues par conséquent à l'action de l'air sur les vins. Du reste, pour se débarrasser des fleurs, il suffit de remplir complètement le tonneau; les fleurs viennent à la surface, et au moyen d'un coup de genou donné au fût, on les fait disparaître: elles reparaissent rarement lorsqu'on remplit les conditions d'ouillage et de bondonnage que nous avons recommandées.

Dans les années froides et pluvieuses, où le sucre ne se développe pas dans le raisin en proportion suffisante pour donner aux vins de la qualité, on ajoute au moût, au moment de la fermentation, une certaine quantité de sucre.

Dans la basse Bourgogne, on emploie ordinairement du sucre de canne; dans les localités voisines des fabriques de glucose, c'est cette matière sucrée qu'on préfère.

En moyenne, le vin est un liquide composé en poids de 8 à 10 parties d'alcool, de 85 à 90 d'eau, de 2 à 5 d'un résidu formé de matière colorante et extractive, de tartre et autres sels à base d'alumine, de chaux, etc.; de ferment, et quelquefois de sucre qui n'a pas été détruit par la fermentation (Gay-Lussac).

Le vin renferme en outre des quantités très-notables de glycérine et d'acide succinique qui sont des produits constants de la fermentation alcoolique. La saveur acide et âpre que possède

l'acide succinique contribue sans doute à donner au vin la saveur qui le caractérise (M. Pasteur).

L'alcool est le principe essentiel du vin: sa proportion varie, en général, de 5 à 17 centièmes en volumes, suivant le climat, le sol, la culture, et surtout la température au moment de la maturité du raisin.

Les vins du Midi sont plus spiritueux que ceux du Nord, et, dans la même localité, ils diffèrent d'une année à l'autre.

Nous donnons ici un tableau tiré principalement des analyses de Gay-Lussac, qui représente la quantité d'alcool en volumes contenue dans les principaux vins.

**Tableau de la quantité d'alcool contenue dans quelques vins et boissons spiritueuses.**

VINS.	ALCOOL p. 100.	VINS.	ALCOOL p. 100.
Bagnols.....	17,0	Poudensac blanc, 1 <sup>er</sup> cru.....	13,7
Grenache.....	16,0	Poudensac blanc, 2 <sup>e</sup> cru.....	13,0
Jurançon blanc.....	15,2	Poudensac blanc, 3 <sup>e</sup> cru.....	12,1
Jurançon rouge.....	13,7	Château-Lafitte.....	8,7
Saint-Georges.....	15,0	Château-Margaux.....	8,7
Malaga.....	15,1	Château-Latour.....	9,7
Madère très-vieux.....	16,0	Château-Haut-Brion.....	9,0
Chypre.....	15,1	Château-Destournel.....	9,0
Vins de poids du Midi.....	13,0	Brannes-Mouton.....	9,0
Vins communs du Midi.....	9,8	Léoville.....	9,1
Vauvert.....	13,3	Gran-Larose-Kirvan.....	9,8
Frontignan.....	11,8	Cantenac.....	9,2
Ermitage rouge.....	11,3	Giscours.....	9,1
Côte-Rôtie.....	11,3	Lalagune.....	9,3
Sauterne blanc.....	15,0	Therme-Cantenac.....	9,1
Bonne blanc.....	12,2	Tronquoy-Lalande.....	9,9
Saint-Pierre-du-Mout.....	11,5	Saint-Estèphe.....	9,7
Barzac blanc, 1 <sup>er</sup> cru.....	14,7	Phelan.....	9,2
Barzac blanc, 2 <sup>e</sup> cru.....	12,6	Tokay.....	9,1
Barzac blanc, 3 <sup>e</sup> cru.....	12,1	Bons vins de Bourgogne (Volnay).....	11,0
Champagne.....	11,6	Verrières, à 4 lieues de Paris.....	6,2
Mâcon.....	10,0	Vin au détail à Paris.....	8,8
Vins du Cher.....	8,7	Vin de la Société amophile.....	9,3
Angers (coteaux).....	12,9	Id. en bouteilles.....	10,5
Saumur.....	9,9	Vins de lies pressées, Paris.....	7,6
Vins de l'Ouest.....	10,0	Cidre le plus spiritueux.....	9,1
Vins blancs de la Vendée.....	8,8	Cidre le moins spiritueux.....	4,8
Wachenheim (Rhin).....	11,9	Poiré.....	6,7
Forst.....	11,5	Ale de Burton.....	8,2
Scherwiller (Bas-Rhin).....	11,0	Ale d'Édimbourg.....	5,7
Westhoffen.....	10,0	Porter de Londres.....	3,9
Molsheim.....	9,2	Bière vieille de Strasbourg.....	3,9
Rosheim.....	8,6	Bière nouvelle.....	3,0
Barr.....	6,9	Bière rouge de Lille.....	2,9
Egersheim.....	6,0	Bière blanche de Lille.....	2,9
Châtillon, près Paris.....	7,5	Bière de Paris.....	1,9

## (\*) ALCOOL AMYLIQUE.

On trouve dans l'eau-de-vie de marc, ou dans les résidus des distilleries d'eau-de-vie de fécule un liquide qui a reçu le nom d'*huile de pomme de terre*, et qui présente toutes les propriétés chimiques d'un alcool.

Aujourd'hui la série amylique est presque aussi complète que celle de l'alcool ou de l'esprit de bois. Nous donnons, du reste, les formules des principaux composés amyliques qui ont été obtenus à l'état de pureté.

	Formule	Volumes de vapeur.
Alcool amylique.....	$C^{10}H^{19}O_2$ .	4
Aldéhyde amylique.....	$C^{10}H^{19}O_2$ .	4
Acide amylique ou valérique.....	$C^{10}H^{19}O_3, HO$ .	4
Amylène.....	$C^{10}H^{18}$ .	4
Paramylène.....	$C^{20}H^{40}$ .	4
Métamyène.....	$C^{20}H^{40}$ .	4
Oxyde d'amyle.....	$C^{10}H^{18}O$ .	2
Chlorure d'amyle.....	$C^{10}H^{17}Cl$ .	4
Bromure.....	$C^{10}H^{17}Br$ .	4
Iodure.....	$C^{10}H^{17}I$ .	4
Cyanure.....	$C^{10}H^{17}Cy$ .	4
Sulfure.....	$C^{10}H^{17}S$ .	2
Sulfhydrate de sulfure d'amyle (mercaptan amylique).....	$SH, C^{10}H^{17}S$ .	
Acétate d'amyle.....	$C^6H^{12}O_2, C^{10}H^{18}O_2$ .	4
Oxalate.....	$C^2O_4, C^{10}H^{18}O_4$ .	2
Azotate.....	$AzO_5, C^{10}H^{18}O_5$ .	
Azotite.....	$AzO_3, C^{10}H^{18}O_3$ .	
Borate.....	$B^2O_3, C^{10}H^{18}O_3$ .	
Silicate.....	$SiO_2, 3C^{10}H^{18}O_2$ .	
Oxamate.....	$C^{10}O_5AzH_3, C^{10}H^{18}O_5$ .	
Valérate.....	$C^{10}H^{19}O_3, C^{10}H^{18}O_3$ .	
Benzate.....	$C^{14}H^{28}O_3, C^{10}H^{18}O_3$ .	
Sulfamylate de potasse.....	$S^2SO_3, C^{10}H^{18}O, KO$ .	
Amyloxanthate de potasse.....	$S^2CS^2, C^{10}H^{18}O, KO$ .	
Oxalamylate de chaux.....	$2C^2O_4, C^{10}H^{18}O, CaO$ .	

(M. CAROURS, M. BALARD.)

Après avoir constaté l'analogie qui existe entre les composés éthyliques et amyliques, nous nous contenterons d'examiner l'alcool amylique et l'acide valérique.

ALCOOL AMYLIQUE.  $C^{10}H^{19}O_2$ .

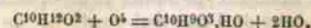
L'alcool amylique est liquide, incolore, très-fluide; son odeur est nauséabonde et caractéristique, sa saveur âcre. Ce corps est inflammable et bout à 132 degrés. Sa densité est égale à 0,812;

sa densité de vapeur est 3,147. Sa formule correspond à 4 volumes.

L'alcool amylique se solidifie à - 20 degrés. Il tache le papier; il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Si l'on appelle *amyène* un hydrogène carboné qui a pour formule  $C^{10}H^{10}$ , ou *amyle* un radical représenté par  $C^{10}H^{11}$ , l'huile de pomme de terre peut être considérée comme un bi-hydrate d'amyène  $C^{10}H^{10}, 2HO$ , ou comme un hydrate d'oxyde d'amyle  $C^{10}H^{10}O, HO$ .

L'alcool amylique dissout le soufre, le phosphore et l'iode. Sous les influences oxydantes, l'alcool amylique se transforme en acide valérique :



Cette transformation s'opère : 1° par l'action prolongée de l'air atmosphérique; 2° par l'action de l'oxygène et du noir de platine; 3° sous l'influence des acides azotique et chlorique, de l'hydrate de potasse, etc.

ACIDE VALÉRIQUE.  $C^{10}H^{19}O_3, HO$ .

Cet acide est identique à l'acide phocénique que M. Chevreul a découvert parmi les produits de la saponification des huiles de baleine et de marsouin. Il existe tout formé dans plusieurs plantes, et particulièrement dans la valériane et dans les baies du *viburnum opulus*.

La formation de l'acide valérique a été constatée par divers chimistes dans la décomposition spontanée d'un assez grand nombre de substances animales ou végétales. Certains fromages, d'après M. Balard, les farines avariées, d'après le prince Lucien Bonaparte, contiennent de l'acide valérique mêlé d'acide butyrique. Les substances protéiques, l'indigo, l'acide pimélique, l'huile de camomille romaine, le lycopode, mais surtout l'alcool amylique, donnent naissance à de l'acide valérique, sous l'influence des alcalis hydratés. On trouve encore cet acide parmi les produits de l'oxydation des corps gras par l'acide azotique.

Pour préparer l'acide valérique, on chauffe dans un ballon pendant plusieurs heures, à une température de 200 degrés environ, un mélange de 1 partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée. Il se dégage de l'hydrogène mêlé d'hydrogènes carbonés. Lorsque la réaction est terminée, on bouche

le flacon, on laisse refroidir la masse, et l'on ouvre le ballon sous l'eau pour éviter l'inflammation de la substance qu'il contient; la masse est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation. On obtient de l'acide valérique qu'on sature par le carbonate de soude. On évapore la liqueur à sec et l'on distille le résidu avec un excès d'acide phosphorique; on obtient ainsi l'acide valérique pur (MM. Dumas et Stas).

Pour extraire l'acide valérique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette substance avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais comme la racine de valériane contient, outre l'acide valérique et les valérates, une certaine quantité d'une substance qui peut donner de l'acide valérique par l'oxydation, il est bon de faire macérer pendant vingt-quatre heures la racine de valériane dans de l'eau qui contient de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, et de distiller ensuite (M. Lefort).

L'acide valérique est liquide, très-fluide, incolore: son odeur est forte et rappelle celle de la valériane; sa saveur est âcre, piquante: il produit sur la langue une tache blanche. A 16 degrés, sa densité est 0,937. Il bout à 175 degrés; il ne se solidifie pas à — 15 degrés. Il est combustible et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité de vapeur est égale à 3,55; elle correspond à 4 volumes. L'acide valérique est peu soluble dans l'eau, avec laquelle il produit un hydrate qui a pour formule  $C^6H^{10}O^2,3HO$ . Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'influence du chlore, l'acide valérique forme deux acides chlorés (MM. Dumas et Stas).

#### (\*) HUILES ESSENTIELLES.

On donne le nom d'*huiles essentielles* à des produits huileux et volatils que l'on trouve dans les végétaux aromatiques.

Les huiles essentielles existent souvent toutes formées dans les végétaux. Personne n'ignore, en effet, qu'un zeste de citron ou d'orange donne immédiatement, par la compression, une huile volatile et très-inflammable; mais, dans des cas moins fréquents, les huiles volatiles ne préexistent pas dans les plantes, elles ne se forment qu'au moment où celles-ci viennent à être mises en contact avec l'eau: telles sont les huiles d'amandes et de moutarde.

On peut produire aussi des huiles essentielles artificiellement au moyen de différents réactifs. Ainsi, la salicine, traitée par du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, donne une huile essentielle qui est identique à l'essence des fleurs de reine des prés (M. Piria).

On reproduit l'huile de *Gaultheria procumbens* en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'acide salicylique et d'esprit de bois (M. Cahours).

Les huiles essentielles peuvent s'extraire par différents moyens. On les obtient ordinairement par distillation: on introduit dans un alambic la plante odorante que l'on recouvre d'une certaine quantité d'eau. Cette addition d'eau remplit le double but d'empêcher le végétal de se carboniser dans l'alambic et de faciliter la distillation de l'huile qu'entraîne avec elle la vapeur d'eau.

Certaines huiles essentielles qui s'altèrent sous l'influence de la chaleur peuvent être obtenues plus facilement en faisant passer dans l'alambic un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique qui entraîne l'huile essentielle.

Lorsqu'une huile essentielle ne bout qu'à une température élevée, il est souvent utile de retarder le point d'ébullition de l'eau. On ajoute alors dans l'alambic du sel marin; en continuant la distillation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus d'odeur, on obtient alors une huile essentielle qui est plus lourde ou plus légère que l'eau; souvent l'essence reste en dissolution dans l'eau et forme des eaux distillées aromatiques. On recueille ordinairement les huiles essentielles dans un récipient particulier (*récipient florentin*), qui conserve l'huile en laissant couler l'eau distillée (fig. 174).

Quand on veut déterminer la séparation de l'huile essentielle qui est en dissolution dans l'eau, on sature ordinairement l'eau de sel marin: l'huile vient nager à la surface et forme une couche huileuse; on peut également enlever l'huile essentielle contenue dans l'eau en agitant ce liquide avec de l'éther, que l'on distille ensuite pour obtenir l'essence.

Lorsqu'une huile essentielle s'altère facilement, on peut employer pour l'extraire des dissolvants qui sont ordinairement l'éther, les huiles grasses ou mieux le sulfure de carbone (M. Millon): c'est ainsi que s'obtiennent les principes odorants des fleurs de tilleul, de jasmin, etc.



Fig. 161.

le flacon, on laisse refroidir la masse, et l'on ouvre le ballon sous l'eau pour éviter l'inflammation de la substance qu'il contient; la masse est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation. On obtient de l'acide valérique qu'on sature par le carbonate de soude. On évapore la liqueur à sec et l'on distille le résidu avec un excès d'acide phosphorique; on obtient ainsi l'acide valérique pur (MM. Dumas et Stas).

Pour extraire l'acide valérique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette substance avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais comme la racine de valériane contient, outre l'acide valérique et les valérates, une certaine quantité d'une substance qui peut donner de l'acide valérique par l'oxydation, il est bon de faire macérer pendant vingt-quatre heures la racine de valériane dans de l'eau qui contient de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, et de distiller ensuite (M. Lefort).

L'acide valérique est liquide, très-fluide, incolore: son odeur est forte et rappelle celle de la valériane; sa saveur est âcre, piquante: il produit sur la langue une tache blanche. A 16 degrés, sa densité est 0,937. Il bout à 175 degrés; il ne se solidifie pas à — 15 degrés. Il est combustible et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité de vapeur est égale à 3,55; elle correspond à 4 volumes. L'acide valérique est peu soluble dans l'eau, avec laquelle il produit un hydrate qui a pour formule  $C^6H^{10}O^2,3HO$ . Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'influence du chlore, l'acide valérique forme deux acides chlorés (MM. Dumas et Stas).

#### (\*) HUILES ESSENTIELLES.

On donne le nom d'*huiles essentielles* à des produits huileux et volatils que l'on trouve dans les végétaux aromatiques.

Les huiles essentielles existent souvent toutes formées dans les végétaux. Personne n'ignore, en effet, qu'un zeste de citron ou d'orange donne immédiatement, par la compression, une huile volatile et très-inflammable; mais, dans des cas moins fréquents, les huiles volatiles ne préexistent pas dans les plantes, elles ne se forment qu'au moment où celles-ci viennent à être mises en contact avec l'eau: telles sont les huiles d'amandes et de moutarde.

On peut produire aussi des huiles essentielles artificiellement au moyen de différents réactifs. Ainsi, la salicine, traitée par du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, donne une huile essentielle qui est identique à l'essence des fleurs de reine des prés (M. Piria).

On reproduit l'huile de *Gaultheria procumbens* en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'acide salicylique et d'esprit de bois (M. Cahours).

Les huiles essentielles peuvent s'extraire par différents moyens. On les obtient ordinairement par distillation: on introduit dans un alambic la plante odorante que l'on recouvre d'une certaine quantité d'eau. Cette addition d'eau remplit le double but d'empêcher le végétal de se carboniser dans l'alambic et de faciliter la distillation de l'huile qu'entraîne avec elle la vapeur d'eau.

Certaines huiles essentielles qui s'altèrent sous l'influence de la chaleur peuvent être obtenues plus facilement en faisant passer dans l'alambic un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique qui entraîne l'huile essentielle.

Lorsqu'une huile essentielle ne bout qu'à une température élevée, il est souvent utile de retarder le point d'ébullition de l'eau. On ajoute alors dans l'alambic du sel marin; en continuant la distillation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus d'odeur, on obtient alors une huile essentielle qui est plus lourde ou plus légère que l'eau; souvent l'essence reste en dissolution dans l'eau et forme des eaux distillées aromatiques. On recueille ordinairement les huiles essentielles dans un récipient particulier (*récipient florentin*), qui conserve l'huile en laissant couler l'eau distillée (*fig. 174*).

Quand on veut déterminer la séparation de l'huile essentielle qui est en dissolution dans l'eau, on sature ordinairement l'eau de sel marin: l'huile vient nager à la surface et forme une couche huileuse; on peut également enlever l'huile essentielle contenue dans l'eau en agitant ce liquide avec de l'éther, que l'on distille ensuite pour obtenir l'essence.

Lorsqu'une huile essentielle s'altère facilement, on peut employer pour l'extraire des dissolvants qui sont ordinairement l'éther, les huiles grasses ou mieux le sulfure de carbone (M. Millon): c'est ainsi que s'obtiennent les principes odorants des fleurs de tilleul, de jasmin, etc.



Fig. 161.

Quand les végétaux contiennent une grande quantité d'huile essentielle, on la retire au moyen de la compression.

Les essences qui ont été obtenues par les procédés que nous venons d'indiquer ne sont jamais pures : elles tiennent ordinairement en dissolution des corps solides qui ont reçu le nom de *stéaroptènes*. Certaines huiles essentielles, comme les essences de lavande ou de valériane, sont saturées de camphre. Quelques-unes ne sont que des mélanges d'un acide huileux et d'une essence indifférente, ou même d'un carbure d'hydrogène et d'une essence oxygénée : ce carbure d'hydrogène présente ordinairement une relation simple de composition avec l'essence oxygénée. D'autres enfin contiennent de l'ammoniaque ou de l'acide cyanhydrique. On doit donc, avant de les examiner, les soumettre à des purifications qui varient suivant leur nature.

Les huiles essentielles sont rarement incolores, elles sont le plus souvent jaunes ; leur coloration augmente lorsqu'elles sont exposées à l'air.

Leur point d'ébullition varie de 140 à 200 degrés. Quoique volatiles, elles se décomposent souvent par l'ébullition. Leur densité est variable ; on les distingue ordinairement en huiles plus lourdes et en huiles plus légères que l'eau. Les huiles les plus denses sont, en général, les plus volatiles.

Une huile essentielle jetée sur une feuille de papier blanc y produit une tache semblable à celle qu'y formerait un corps gras ; mais quand on chauffe la feuille de papier, la tache provenant de l'huile essentielle disparaît, tandis que celle qui a été faite par une huile fixe persiste.

L'eau dissout quelquefois les huiles essentielles en assez fortes proportions, et forme des eaux aromatiques qui portent en pharmacie le nom d'*eaux distillées*. Les huiles essentielles sont, en général, solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Les huiles volatiles absorbent l'oxygène lentement et se transforment en résines ou en acides ; quelques-unes donnent naissance à de l'acide acétique. Dans ce cas, l'oxygène ne s'ajoute pas seulement à la molécule de l'huile essentielle, mais détermine souvent la combustion d'une partie de ses éléments pour former de l'eau et de l'acide carbonique.

L'huile d'anis absorbe en deux ans 150 fois son volume d'oxygène, et produit 56 volumes d'acide carbonique. Des résultats semblables ont été obtenus pour d'autres huiles, telles que les huiles de lavande et de citron (Th. de Saussure).

Les huiles essentielles peuvent dissoudre du soufre et du phosphore, et abandonnent ces corps, sous forme de cristaux, lorsqu'on les évapore. Le chlore, le brome et l'iode réagissent

sur les huiles essentielles et forment des corps chlorés, bromés et iodés, qui dérivent, en général, des huiles essentielles par substitution ; il se produit en même temps, dans ces réactions, des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

L'acide azotique exerce souvent sur les huiles essentielles une action des plus vives, et en détermine quelquefois l'inflammation. Il agit aussi sur les huiles essentielles à la manière de l'oxygène, et forme des résines ou des acides organiques.

L'acide chlorhydrique est souvent absorbé par les huiles essentielles et produit des chlorhydrates cristallins.

Une dissolution froide et étendue de potasse n'exerce ordinairement aucune action sur les huiles essentielles ; mais lorsqu'on fait passer les essences sur la potasse hydratée, on obtient souvent de l'hydrogène, l'huile essentielle s'oxyde et se transforme en un acide organique qui reste uni à la potasse.

Quelques essences peuvent absorber de l'ammoniaque et former avec cette base des composés définis.

Les huiles essentielles sont employées en médecine ; elles servent comme parfums ; on les fait aussi entrer dans la composition de certains vernis pour dissoudre les résines ; on les emploie pour enlever les taches.

On peut diviser les huiles essentielles en trois grandes classes :

- 1° Les huiles qui sont formées de carbone et d'hydrogène ;
- 2° Celles qui contiennent de l'oxygène ;
- 3° Les huiles qui renferment du soufre.

Les huiles de la première classe sont plus légères que l'eau ; celles des deux autres classes sont ordinairement plus lourdes.

La classe des huiles oxygénées comporte elle-même plusieurs subdivisions. On trouve, en effet, dans cette classe : 1° des huiles qui présentent les caractères des alcools ; 2° des huiles qui peuvent être assimilées aux aldéhydes ou à des hydrures ; 3° des huiles essentielles solides, qui se rapprochent du camphre par leurs propriétés ; 4° des huiles essentielles acides ; 5° des huiles essentielles indifférentes ; 6° de véritables éthers.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE, C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>.

On obtient l'essence de térébenthine en soumettant à la distillation la térébenthine du *Pinus maritima*, qui est un mélange de colophane et d'essence de térébenthine. Comme l'essence brute est toujours un peu visqueuse et colorée, on la distille une seconde fois avec de l'eau, puis on la dessèche au moyen du chlorure de calcium.

Cette essence est incolore, très-fluide; son odeur est forte et balsamique; sa saveur, âcre et brûlante. Sa densité est égale à 0,86. L'essence de térébenthine brute rougit le tournesol; mais elle est tout à fait neutre quand elle est rectifiée. Elle entre en ébullition à 156 degrés; elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa densité de vapeur est 4,764; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

L'essence de térébenthine est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Exposée à l'air, elle absorbe une quantité considérable d'oxygène et se change en une résine qui durcit peu à peu et présente beaucoup d'analogie avec la colophane. Cette résinification est accompagnée de la production d'une petite quantité d'acide formique. L'essence du commerce, qui contient presque toujours cette sorte de résine, peut en être débarrassée par la distillation ou par son mélange avec une petite quantité de potasse caustique qui forme avec la résine un composé insoluble dans l'essence.

L'essence de térébenthine dévie à gauche les rayons de lumière polarisée.

Le chlore transforme l'essence de térébenthine en un corps visqueux d'une densité de 1,36, qui a pour formule  $C^{20}H^{14}Cl$ . Ce corps dévie à droite la lumière polarisée. Le brome forme un composé semblable au précédent, qui a pour composition  $C^{20}H^{12}Br$  (M. Deville).

L'essence de térébenthine forme, avec l'eau, quatre hydrates qui ont pour formules:  $C^{20}H^{16}, 6HO$  —  $C^{20}H^{16}, 4HO$  —  $C^{20}H^{16}, 2HO$  —  $C^{20}H^{16}, HO$ .

L'hydrate d'essence de térébenthine  $C^{20}H^{16}, 6HO$ , qui est cristallisable, se forme en abandonnant à lui-même un mélange de 8 parties d'essence de térébenthine, de 1 partie d'alcool à 80 centièmes et de 2 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,25 à 1,30. L'exposition au soleil pendant une demi-heure au plus accélère considérablement la production des cristaux. Les cristaux se forment surtout dans les premiers jours, si l'on a eu soin d'agiter d'abord le mélange. Ils sont colorés en brun; pour les purifier, on les dessèche sur du papier non collé, et on les dissout dans l'eau bouillante en présence du charbon animal. La dissolution laisse déposer par le refroidissement des cristaux purs de l'hydrate  $C^{20}H^{16}, 6HO$ .

Lorsqu'on fait arriver du gaz chlorhydrique dans l'essence de térébenthine, on obtient deux composés, l'un solide, l'autre liquide. On donne à ces composés les noms de *camphre artificiel solide* et de *camphre artificiel liquide*.

Le camphre artificiel solide est blanc, transparent, plus léger

que l'eau; sa saveur est aromatique et camphrée; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés; il fond à 150 degrés, se sublime sans altération à 160 degrés, et brûle avec une belle flamme verte. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce composé a pour formule  $C^{20}H^{16}, ClH$ . Il est formé de volumes égaux de vapeur d'essence et d'acide.

Lorsqu'on le fait passer sur de la chaux portée au rouge, il se décompose et donne naissance à un liquide isomérique avec l'essence de térébenthine, qui bout à 154 degrés et qui a été nommé *camphilène* (MM. Soubeiran et Capitaine). Le camphilène diffère de l'essence de térébenthine par son action sur la lumière polarisée. L'essence de térébenthine, en effet, possède un pouvoir rotatoire à gauche, tandis que le camphilène est sans action sur la lumière polarisée.

Le camphre artificiel solide traité par le chlore donne un composé chloré qui a pour formule  $C^{20}H^{12}Cl^2, ClH$ . Ce composé peut perdre son acide chlorhydrique et donner le *chlorocamphène*  $C^{20}H^{12}Cl$ , d'une densité de 1,50 à 8 degrés, qui fond entre 110 et 115 degrés sans se volatiliser (M. Deville).

L'acide iodhydrique et l'acide bromhydrique, en agissant sur l'essence de térébenthine, forme un bromhydrate et un iodhydrate correspondant au camphre artificiel solide.

Le camphre liquide peut être considéré comme une combinaison de l'acide chlorhydrique avec un carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine, qui a été nommé *térébène* ou *térébylène*.

Lorsqu'on distille l'essence de térébenthine avec le vingtième de son poids d'acide sulfurique, on la transforme en deux carbures d'hydrogène: le térébène, qui est la base du camphre liquide de térébenthine, et le colophène (M. Deville).

*Térébène.* — Le térébène est fluide; son odeur est agréable. Son point d'ébullition est le même que celui de l'essence de térébenthine. Il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; son odeur rappelle celle du thym.

*Colophène.* — Le colophène est incolore et paraît quelquefois bleuâtre. Il possède une espèce de dichroïsme. Il ne distille qu'à une température fort élevée. Son point d'ébullition est à 315 degrés; sa densité est 0,940.

Le colophène est un polymère de l'essence de térébenthine; sa condensation est deux fois plus forte, et sa formule est, par conséquent:  $C^{40}H^{32}$ ; elle représente 4 volumes de vapeur.

Le colophène prend naissance dans la distillation de la colophane (M. Deville).

Le colophène absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement

de chaleur, le composé qui se produit a peu de stabilité. Le chlore agit aussi sur le colophène; mais la réaction est complexe et les produits formés sont fort difficiles à purifier.

L'acide azotique exerce sur l'essence de térébenthine une action très-vive. Pour attaquer l'essence de térébenthine par l'acide azotique et éviter l'inflammation, on traite l'essence par l'acide azotique du commerce étendu de son volume d'eau. Lorsque l'essence a disparu, on étend d'eau la liqueur, qui laisse déposer les substances résineuses qui se sont formées.

Les produits de cette réaction sont très-complexes: on y trouve de l'acide oxalique, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, trois matières résineuses particulières, et en outre quatre acides, qui ont reçu les noms d'acides *térébthique*, *térébenzique*, *téréphthique* et *téréchrysique* (MM. Rabourdin, Broméis et Caillot).

ESSENCE DE CITRON.  $C^{10}H^8$ .

Cette essence s'extrait ordinairement du zeste de citron par la compression; on la purifie ensuite en la distillant.

L'essence brute est ordinairement jaune et trouble; lorsqu'elle est rectifiée, elle est transparente et incolore.

L'essence de citron donne, par la distillation, deux huiles qui paraissent différentes: l'une, en effet, bout à 160 degrés, et l'autre à 175 degrés. L'essence de citron dévie à droite le plan de polarisation.

Cette essence présente la plus grande analogie avec celle de térébenthine. Comme cette dernière, en effet, elle peut donner naissance à un hydrate solide et cristallin, que l'on obtient en traitant l'essence par l'eau et l'acide azotique; avec l'acide chlorhydrique, elle forme deux camphres, comme l'essence de térébenthine: l'un est solide, l'autre est liquide. Ces deux camphres n'ont pas la même composition que ceux de l'essence de térébenthine. En effet, 1 équivalent d'acide chlorhydrique est uni, dans ces camphres, à 1 équivalent d'essence de citron  $C^{10}H^8$ , qui représente la moitié de l'équivalent de l'essence de térébenthine.

Le camphre solide d'essence de citron cristallise en prismes droits rectangulaires, fusibles à 50 degrés; lorsqu'on le décompose par la chaux, il donne un carbure d'hydrogène, le *citrène*, isomérique avec l'essence de citron. Le *citrène* bout à 165 degrés et n'agit plus sur la lumière polarisée.

L'hydrate d'essence de térébenthine cristallisé, étant soumis à l'action de l'acide chlorhydrique sec, se transforme en un corps

identique au camphre solide de citron. Ce corps donne en effet par la distillation avec la chaux un carbure d'hydrogène identique au *citrène* par toutes ses propriétés (M. Deville).

Le camphre liquide d'essence de citron donne, lorsqu'on le décompose par la chaux, un carbure d'hydrogène qui bout à 175 degrés, dont la densité est 0,880 et qui a été nommé *citrilène*.

Les deux camphres formés par l'essence de citron n'exercent aucune action sur la lumière polarisée, tandis que l'essence de citron dévie à droite le plan de polarisation. Les camphres de l'essence de térébenthine exercent, au contraire, une action sur la lumière polarisée (M. Biot).

L'essence de térébenthine conserve, dans le camphre solide, le pouvoir rotatoire qu'elle possédait à l'état isolé; dans le camphre liquide, ce pouvoir est un peu affaibli. Ces propriétés moléculaires établissent des différences essentielles entre les essences de térébenthine et de citron.

ESSENCE DE CUBÈBES.  $C^{15}H^{12}$ .

Cette essence, qui possède la même composition que l'essence de térébenthine, forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisée représentée par  $ClH, C^{15}H^{12}$ . Elle a donc un équivalent différent de celui de l'essence de térébenthine.

On connaît d'autres essences qui sont isomériques avec l'essence de cubèbes, et dont l'équivalent est aussi représenté par  $C^{15}H^{12}$ .

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.  $C^{14}H^{10}O^2$ .

Cette huile essentielle donne naissance à de nombreux dérivés d'une composition fort remarquable, et l'on peut la considérer comme le type d'une classe d'essences que l'on désigne ordinairement sous le nom d'*hydrures* ou d'*aldéhydes*.

On prépare l'essence d'amandes amères en distillant de l'eau sur des feuilles de laurier-cerise, ou sur des amandes amères préalablement écrasées et débarrassées par la pression de l'huile fixe qu'elles contiennent. La distillation de l'eau sur le tourteau d'amandes amères ne doit être faite qu'après un contact à froid de 12 à 15 heures. L'huile essentielle brute contient de la benzoïne, de l'acide benzoïque et de l'acide cyanhydrique. Pour la purifier, on la distille sur une dissolution de perchlorure de fer, de potasse caustique ou sur du lait de chaux. On la dessèche ensuite avec du chlorure de calcium.

L'huile essentielle ne préexiste pas dans les amandes amères;

elle prend naissance lorsqu'on met les amandes en contact avec l'eau. Lorsqu'on retire des amandes amères une substance cristalline nommée *amygdaline*, on n'obtient plus d'huile volatile (MM. Robiquet et Boutron).

Les amandes contiennent une espèce de ferment, la *synaptase*, qui peut transformer l'amygdaline en huile d'amandes amères.

La synaptase se coagule à 60 degrés; les acides et l'alcool paralysent son action sur l'amygdaline. Lorsqu'on se propose d'extraire l'huile volatile d'amandes amères, il faut éviter toutes les circonstances qui peuvent arrêter l'action de la synaptase.

L'huile essentielle d'amandes amères est donc le produit d'une espèce de fermentation que nous nommerons *fermentation amygdalique*.

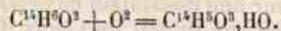
100 parties d'amygdaline donnent environ 47 parties d'essence brute.

L'amygdaline, en se transformant en huile volatile sous l'influence de la synaptase, donne naissance à d'autres produits secondaires, et principalement à du glucose.

L'huile d'amandes amères est liquide, incolore; elle réfracte fortement la lumière. Son odeur rappelle celle de l'acide cyanhydrique; elle agit avec énergie sur l'économie animale: on doit la considérer comme très-vénéneuse; sa saveur est brûlante. Sa densité est égale à 1,043. Elle bout à 180 degrés. 30 parties d'eau en dissolvent 1 partie; elle est très-inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa vapeur résiste au rouge sombre; mais si on la dirige sur de la pierre ponce portée au rouge, on la décompose en benzine et en oxyde de carbone (MM. Barreswil et Boudault).

On donne souvent à l'essence d'amandes amères, le nom d'*hydrure de benzoïle*, en la représentant par la formule  $C^{14}H^{10}O^2H$ . On la considère, dans cette théorie, comme formée par la combinaison de 1 équivalent d'hydrogène avec un radical hypothétique nommé *benzoïle*, qui aurait pour formule  $C^{14}H^9O^2$ . En effet, 1 équivalent d'hydrogène de l'huile d'amandes amères peut en être séparé et remplacé facilement par 1 équivalent d'un autre corps (MM. Liebig et Wöhler).

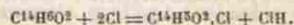
L'huile d'amandes amères, exposée à l'air ou bien à l'influence d'un corps oxydant, tel que l'acide azotique, absorbe 2 équivalents d'oxygène et forme de l'acide benzoïque :



La potasse oxyde de la même manière l'huile d'amandes

amères, dégage de l'hydrogène et la transforme en acide benzoïque :  $C^{14}H^9O^2 + KO, HO = C^{14}H^9O^3, KO + H^2$ .

Le chlore produit, avec l'huile d'amandes amères, un phénomène de substitution très-simple: il dégage de l'acide chlorhydrique, et donne naissance à un composé chloré, le *chlorure de benzoïle*, qui a pour formule  $C^{14}H^9O^2, Cl$ . Cette réaction peut être représentée de la manière suivante :



Le benzoïle forme des combinaisons analogues avec le brome, l'iode, le soufre et le cyanogène.

On voit donc que l'on peut admettre, dans l'huile d'amandes amères, un radical hypothétique  $C^{14}H^9O^2$  comparable au cyanogène. Toutefois ce radical n'a pas été jusqu'à présent isolé.

#### CHLORURE DE BENZOÏLE. $C^{14}H^9O^2, Cl$ .

Le chlorure de benzoïle s'obtient : 1° en faisant passer du chlore dans l'huile d'amandes amères; 2° en mettant l'acide benzoïque en contact avec le perchlorure de phosphore.

Le chlorure de benzoïle est liquide, incolore, d'une odeur forte et pénétrante. Sa densité est 1,106; il bout à 193 degrés. En contact avec l'eau, il se décompose à la manière des chlorures de phosphore et d'arsenic, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide benzoïque :



Les alcalis le transforment en chlorures et en benzoates alcalins :



Avec l'ammoniaque, le chlorure de benzoïle donne de la *benzamide* et de l'acide chlorhydrique :



*Benzamide.*

Avec l'aniline, il produit de la *benzanilide*, et avec l'alcool de l'*éther benzoïque*.

On voit que le chlorure de benzoïle se comporte, dans toutes ses réactions, comme une combinaison de 1 équivalent de chlore

avec un radical composé fonctionnant comme un corps simple.

En traitant le chlorure de benzoïle par un bromure, un iodure, un sulfure, un cyanure, on donne naissance à des composés correspondant au chlorure de benzoïle, et dans lesquels le chlore est remplacé par le brome, l'iode, le soufre et le cyanogène (MM. Liebig et Wöhler). On obtient ainsi :

Le bromure de benzoïle.....	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> , Br.
L'iodure de benzoïle.....	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> , I.
Le sulfure de benzoïle.....	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> , S.
Le cyanure de benzoïle.....	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> , Cy.

ACIDE BENZOÏQUE. C<sup>14</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>, HO.

L'acide benzoïque est solide, incolore; il cristallise en aiguilles hexagonales; il est sans odeur lorsqu'il est pur, mais lorsqu'on l'a retiré du benjoin, il conserve souvent une odeur balsamique. Il rougit la teinture de tournesol. Il entre en fusion à 120 degrés et se sublime à 145 degrés; il bout à 239 degrés. Sa vapeur a une densité de 4,26, qui correspond à 4 volumes ou 1 équivalent d'acide. Il exige pour se dissoudre 200 parties d'eau froide et 25 d'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est brûlante et rappelle celle des huiles essentielles; il est très-inflammable.

En faisant passer des vapeurs d'acide benzoïque sur de la pierre ponce, on les décompose en acide carbonique et en benzine (MM. Barreswit et Boudault). L'acide benzoïque, chauffé avec du perchlorure de phosphore, donne naissance à du chlorure de benzoïle (M. Cahours).

L'acide benzoïque, traité par l'acide sulfurique anhydre, se transforme en acide sulfobenzoïque. Cet acide paraît être bibasique; ses cristaux sont incolores, déliquescents; leur saveur est très-acide (M. Mitscherlich).

L'acide azotique peut, en réagissant sur l'acide benzoïque, produire un acide correspondant à l'acide sulfobenzoïque, l'acide nitrobenzoïque C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>(AzO<sup>3</sup>)O<sup>2</sup>, HO, et un autre acide, l'acide binitrobenzoïque C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>(AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, HO.

L'acide benzoïque, soumis à l'influence du brome, donne naissance à un acide bromé qui a été nommé acide bromobenzoïque. Cet acide a pour formule C<sup>14</sup>H<sup>9</sup>BrO<sup>2</sup> (M. Péligot).

En soumettant l'acide benzoïque à l'action du chlore et faisant intervenir la radiation solaire, on a obtenu trois acides chlorés qui ont pour formules : C<sup>14</sup>H<sup>9</sup>ClO<sup>2</sup>, HO — C<sup>14</sup>H<sup>8</sup>Cl<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, HO — C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>Cl<sup>3</sup>O<sup>2</sup>, HO (M. Stenhouse).

**Préparation.** — On prépare cet acide par plusieurs procédés :

1° L'huile d'amandes amères, soumise à des influences oxydantes, se change en acide benzoïque; elle subit aussi directement cette même transformation par une exposition prolongée à l'air : C<sup>14</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup> + O<sup>2</sup> = C<sup>14</sup>H<sup>10</sup>O<sup>3</sup>, HO.

2° Le chlorure de benzoïle, traité par la potasse, donne du benzoate de potasse dont on peut retirer de l'acide benzoïque.

3° La résine du benjoin contient de l'acide benzoïque tout formé; on peut en retirer cet acide par deux procédés différents. Dans le premier procédé, on introduit la résine dans une capsule que l'on recouvre d'un dôme de carton; en échauffant la capsule avec précaution, l'acide benzoïque se volatilise et vient se déposer en beaux cristaux nacrés sur les parois du dôme.

Comme, dans cette distillation, on produit une certaine quantité d'huile empyreumatique qui colore les cristaux d'acide benzoïque, on a soin de fixer sur la capsule une feuille de papier non collé : l'huile empyreumatique est retenue par le papier, tandis que les vapeurs d'acide benzoïque le traversent et coulent, en se condensant sur le dôme, des cristaux parfaitement purs.

Ce procédé permet de retirer environ 4 pour 100 d'acide benzoïque de la résine du benjoin.

4° Pour retirer l'acide benzoïque du benjoin, on suit quelquefois un autre procédé qui est fondé sur la solubilité du benzoate de chaux dans l'eau. On fait bouillir du benjoin pendant quelques heures avec un lait de chaux; on filtre et l'on précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque brut ainsi obtenu est purifié par la distillation ou par des cristallisations répétées.

5° L'acide hippurique, que l'on trouve principalement dans l'urine des herbivores, se transforme facilement, sous l'influence des acides, en sucre de gélatine et en acide benzoïque; et peut servir à préparer cet acide :



L'acide benzoïque peut encore être préparé en faisant bouillir la dissolution d'acide hippurique avec de l'acide sulfurique et du bi-oxyde de manganèse.

AMYGDALINE.  $C^{10}H^{27}AzO^{22},6HO.$ 

Cette substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. Pour la préparer, on écrase les amandes dans un mortier, on les comprime pour en extraire l'huile fixe, et l'on traite ensuite le son ou *tourteau* qui en résulte par de l'alcool à 94 degrés bouillant. La dissolution alcoolique est évaporée et soumise à la fermentation, qui détruit le sucre; on évapore alors la liqueur et l'on fait cristalliser l'amygdaline dans l'alcool.

L'amygdaline cristallise en paillettes soyeuses. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble, au contraire, dans l'alcool bouillant; elle se dissout facilement dans l'eau et retient une quantité d'eau d'hydratation qui est environ de 10,57 pour 100. L'amygdaline peut être obtenue à l'état anhydre quand on la chauffe à 120 degrés. Lorsqu'elle se dépose de sa dissolution aqueuse, elle a pour formule  $C^{10}H^{27}AzO^{22},6HO.$  En présence de l'acide sulfurique, elle devient  $C^{10}H^{27}AzO^{22},2HO.$

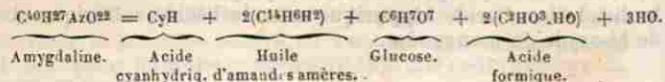
Les alcalis transforment l'amygdaline en un acide non azoté qui a été nommé *acide amygdalique*, et dégagent en outre de l'ammoniaque. L'acide amygdalique a pour formule  $C^{10}H^{26}O^{24},HO.$

Les corps oxydants, tels que le bi-oxyde de manganèse, l'acide azotique et l'acide sulfurique, décomposent l'amygdaline en produisant de l'ammoniaque, de l'essence d'amandes amères, de l'acide benzoïque et de l'acide formique. Le permanganate de potasse forme, avec l'amygdaline, du benzoate et du cyanate de potasse.

L'acide chlorhydrique fumant colore en jaune l'amygdaline; il se dépose une grande quantité d'une matière noire et pulvérulente; la solution retient du sel ammoniac et de l'acide formobenzoïque. On a obtenu l'*éther amygdalique*, en faisant tomber goutte à goutte dans le gaz chlorhydrique un mélange épais d'alcool et d'amygdaline (M. Wöhler).

## EMULSINE. — SYNAPTASE.

La synaptase est, comme nous l'avons dit, le ferment qui transforme l'amygdaline en huile d'amandes amères. Cette transformation peut être représentée par la formule suivante :



(MM. LIEBIG et WÖHLER.)

La synaptase est blanche ou d'un blanc jaunâtre, présentant l'aspect de la gomme, sans saveur, d'une odeur peu sensible. L'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, mais sans lui ôter, comme à l'albumine, la propriété de se dissoudre dans l'eau. Elle est aussi précipitée par le tannin, les eaux de chaux, de baryte et de strontiane; elle se distingue surtout de l'albumine en ce qu'elle produit, avec l'acide chlorhydrique concentré, une dissolution incolore.

La synaptase, même après plusieurs dissolutions dans l'eau et plusieurs précipitations par l'alcool, laisse une cendre qui contient du phosphate de chaux. Dans l'état d'impureté où on la connaît et abstraction faite des parties inorganiques qu'elle contient, sa composition correspond à la formule suivante :  $C^{10}H^{22}Az^2O^{22}$  (M. Orloff).

La synaptase cesse d'agir sur l'amygdaline lorsqu'elle a été coagulée par la chaleur ou par l'alcool.

Elle existe non-seulement dans les amandes amères, mais encore dans les amandes douces; aussi sent-on une forte odeur prussique lorsqu'on frotte le blanc d'une amande douce avec de l'amygdaline. La synaptase ne contient pas de soufre, et, sous ce rapport, elle diffère de l'albumine, qui en contient toujours une petite quantité.

Le suc gastrique modifie la synaptase et l'empêche d'agir sur l'amygdaline. On fit l'expérience suivante sur deux jeunes chiens à jeun : la section des nerfs pneumogastriques fut pratiquée sur l'un d'eux, on ingéra dans l'estomac de ces animaux une même dose de synaptase, et, une demi-heure après, on administra de l'amygdaline. Le chien qui avait les pneumogastriques coupés, et chez lequel, par conséquent, la sécrétion du suc gastrique était arrêtée, mourut au bout de peu de temps avec tous les symptômes d'un empoisonnement par l'acide prussique; tandis que l'autre chien, chez lequel la sécrétion gastrique avait continué, vécut sans éprouver d'accidents sensibles (M. Bernard).

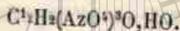
ACIDE PHÉNIQUE (ACIDE CARBOLIQUE).  $C^{12}H^6O,HO.$ 

M. Runge a découvert, dans le goudron de houille, un corps qu'il a décrit sous le nom d'*acide carbolique*, et dont l'étude a été reprise ensuite par Laurent. On a considéré ce corps tantôt comme acide, tantôt comme neutre, et se rapprochant des alcools par ses propriétés générales. Nous le décrirons sous le nom d'*acide phénique*.

Pour obtenir l'acide phénique, on recueille la partie du goudron de houille qui a distillé entre 150 et 200 degrés, on la mêle avec de la potasse concentrée; il se forme une masse cristallisée que l'on traite par l'eau; le phénate de potasse s'y dissout. On décompose ce sel par l'acide chlorhydrique, qui en sépare l'acide phénique.

L'acide phénique est blanc, cristallin, fusible à 35 degrés, peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 18 degrés est 1,065. Il bout vers 188 degrés, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il dissout le soufre et l'iode.

ALERE FLAMMAM  
ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ. — ACIDE PICRIQUE.



Cet acide a reçu successivement les noms d'acide trinitrophénique, d'acide nitrophénisique, d'acide phénique trinitrique, d'acide carbazotique, d'acide picrique, d'acide nitropicrique, d'amer de Welter, etc. Nous le désignerons sous le nom d'acide picrique.

Cet acide se produit dans un grand nombre de circonstances; il se forme par l'action de l'acide azotique sur la fibrine, la soie, l'indigo, la salicine, la coumarine, et sur un grand nombre de produits pyrogénés.

Il suffit de traiter la salicine ou l'huile de goudron de houille par 7 ou 8 parties d'acide azotique, de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes et de laisser ensuite refroidir la liqueur, pour obtenir de grandes quantités d'acide picrique.

L'acide picrique dérive d'une manière très-simple de l'acide phénique; on peut le considérer comme un acide phénique dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents d'acide hypo-azotique (Laurent).

L'acide picrique est soluble dans l'eau et se dépose de cette dissolution en lamelles rectangulaires ou en prismes droits à six pans dont les bases sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe. Ses cristaux sont jaunes. L'acide picrique est soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa saveur est acide et amère; chauffé avec précaution, il se volatilise en partie; mais lorsqu'on le chauffe brusquement, il détone.

L'acide picrique est employé en teinture.

## (\*) CAMPBRES.

On trouve dans les végétaux un certain nombre d'huiles volatiles concrètes qui se rapprochent beaucoup par leurs propriétés du camphre proprement dit, substance solide et volatile que l'on retire du *Laurus camphora*: ces huiles volatiles sont désignées sous le nom générique de *campbres*. Lorsqu'on les soumet à l'influence de l'acide phosphorique anhydre, elles perdent de l'eau et donnent naissance à un carbure d'hydrogène qui présente une certaine analogie avec l'essence de térébenthine.

CAMPBRE DE BORNÉO.  $C^{20}H^{18}O^2$ .

Ce corps est solide, cristallisable et volatil; il se trouve dans un liquide qui exsude du *Dryobalanops camphora*, végétal originaire de Bornéo et de Sumatra.

On peut le regarder comme un alcool de la série  $C^{20}H^{20}-O^2$ . Le camphre des laurinées  $C^{20}H^{16}O^2$  représente de l'aldéhyde de ce groupe [Voyez Généralités sur les alcools] (M. Berthelot).

CAMPBRE DES LAURINÉES.  $C^{20}H^{16}O^2$ .

Le camphre s'extrait au Japon, en distillant avec une petite quantité d'eau les branches du *Laurus camphora*. En Europe, on raffine ordinairement le camphre en le distillant avec de la chaux vive. Les huiles essentielles de plusieurs labiées tiennent souvent du camphre en dissolution. L'essence de lavande laisse déposer une substance solide qui est identique au camphre du *Laurus camphora* (M. Dumas); les essences de valériane et de semen-contra peuvent se transformer en camphre, lorsqu'on les traite par l'acide azotique (MM. Cahours et Gerhardt).

Le camphre est solide, blanc, cassant, d'une saveur brûlante, d'une odeur caractéristique; il cristallise en octaèdres; on peut le pulvériser facilement lorsqu'on l'humecte avec de l'alcool. Sa densité est égale à 0,996. Il fond à 175 degrés et bout à 204 degrés; sa densité de vapeur est égale à 3,317. La formule  $C^{20}H^{16}O^2$  représentent 4 volumes de vapeur.

Le camphre se vaporise assez rapidement à la température ordinaire; lorsqu'on jette sur l'eau des fragments de camphre, ceux-ci s'agitent vivement et prennent un mouvement giratoire. Lorsqu'on place verticalement dans de l'eau un cylindre de camphre assez élevé pour qu'une partie se trouve en dehors du liquide,

camphre imprime par son évaporation un mouvement de va-et-vient à l'eau, et le cylindre se trouve bientôt coupé à la surface du liquide.

Le camphre est combustible et brûlé à la manière des huiles essentielles; il est à peine soluble dans l'eau: 1000 parties d'eau ne dissolvent que 1 partie de camphre. L'eau peut dissoudre une plus grande quantité de camphre sous l'influence d'une pression considérable.

Le camphre est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool; on le précipite sous la forme d'une poudre lorsqu'on traite ces dissolutions par l'eau.

Le camphre, distillé avec quatre ou cinq fois son poids d'argile, se transforme en un corps huileux. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre sur de la chaux portée au rouge, il se forme de la naphétaline et une substance liquide que l'on a nommée *camphrone* (Fremy).

La camphrone est une huile légère, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau et bouillant à 75 degrés.

Le camphre, dissous dans du protochlorure de phosphore et soumis à l'influence du chlore, a donné un corps chloré représenté par la formule  $C^{20}H^{19}Cl^2O^2$  (M. Claus).

Le brome se combine avec le camphre et produit un composé rouge cristallisant en beaux prismes droits à base rhombe, qui a pour formule  $C^{20}H^{16}O^2Br^2$ . Ce corps est décomposé par l'eau et régénère du brome et du camphre.

L'acide phosphorique anhydre peut, sous l'influence de la chaleur, enlever au camphre 2 équivalents d'eau et le transformer en *cymène*  $C^{20}H^{16}$ .

Lorsqu'on traite le camphre par 10 fois son poids d'acide sulfurique, on le transforme en un liquide isomérique avec le camphre (M. Delalande).

L'acide azotique dissout à froid le camphre et forme une combinaison liquide qui a reçu le nom d'*azotate de camphre*. Cette dissolution, traitée par l'eau, est immédiatement décomposée et laisse déposer du camphre.

Le camphre a la propriété de s'unir à plusieurs acides. Il absorbe de grandes quantités d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique et d'acide hypo-azotique. Toutefois, la combinaison du camphre avec les gaz acides ne présente pas la fixité des combinaisons définies; elle varie beaucoup avec la température et la pression. Ainsi, à - 24 degrés et sous une pression de  $0^m,524$ , 100 parties de camphre absorbent 25,5 d'acide sulfureux, tandis qu'elles en prennent 72 parties à + 2 degrés et  $0^m,650$ , et 705 parties à + 4 degrés et  $0^m,70$  (M. Bineau).

Le *sulfite de camphre* dissout, en conservant l'état liquide, une quantité de camphre d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le produit saturé de camphre à 20 degrés en contient 4 parties pour 1 partie d'acide sulfureux.

La proportion de gaz acide chlorhydrique qu'absorbe le camphre, quoique très-variable, l'est moins cependant que celle du gaz sulfureux. Elle se trouve, tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle qui correspondrait à des volumes égaux de vapeur de camphre et de gaz acide chlorhydrique.

L'acide hypo-azotique forme, avec le camphre, un composé liquide; en faisant intervenir l'acide sulfureux, il se produit une combinaison blanche, cristalline, déliquescente, qui se décompose spontanément au contact de l'air.

Le camphre, soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, absorbe la vapeur d'acide sulfurique anhydre et produit une masse molle, bleuâtre, dont l'eau sépare la plus grande partie du camphre sans aucune altération.

Les acides fluosilicique et sulfhydrique n'ont aucune action sur le camphre à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait bouillir le camphre avec de l'acide azotique, il se produit d'abord de l'azotate de camphre qu'un excès d'acide azotique transforme en un acide particulier auquel on a donné le nom d'*acide camphorique*.

ACIDE CAMPBORIQUE.  $C^{20}H^{14}O^6,2HO$ .

On prépare ordinairement l'acide camphorique en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie de camphre et de 10 parties d'acide azotique du commerce; la liqueur évaporée est traitée ensuite par du carbonate de potasse, qui détermine ainsi la séparation du camphre en excès; on fait cristalliser le camphorate de potasse dont on retire l'acide par les procédés ordinaires.

L'acide camphorique cristallise en petites aiguilles d'une saveur acide et amère, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 70 degrés. Lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée, il se transforme en *acide camphorique anhydre*.

L'acide camphorique est bibasique. Les camphorates sont représentés par la formule générale  $C^{20}H^{14}O^6,2MO$ .

L'acide camphorique dévie les rayons de lumière polarisée à droite, comme le camphre dont il dérive par une simple oxydation (M. Bouchardat).

L'acide camphorique, traité par l'acide sulfurique anhydre, forme à chaud un acide appelé *acide sulfocamphorique*, qui a pour formule  $C^9H^7O^3SO^2, 3HO$  (Walter). Cet acide cristallise en prismes à six pans, incolores, très-solubles dans l'eau, d'une saveur très-acide, solubles dans l'alcool et l'éther: il se décompose par la chaleur.

HUILE DE CAMPHRE.  $C^{10}H^{16}O$ .

Les branches du *Laurus camphora*, distillées avec de l'eau, donnent un mélange de camphre et d'une huile essentielle qui porte le nom d'*huile de camphre*. Cette huile est liquide. Sa densité est 0,910. Elle présente avec le camphre une relation fort remarquable. Sa formule est en effet  $C^{10}H^{16}O$ : or, le camphre ayant pour composition  $C^{10}H^{16}O^2$ , on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par 1 équivalent d'oxygène. Lorsqu'on expose l'huile de camphre à l'influence de l'oxygène, elle absorbe rapidement ce gaz et se change en camphre solide. L'acide azotique effectue promptement la même transformation. La formation de l'huile de camphre paraît précéder celle du camphre dans l'organisation végétale.

## HUILES ESSENTIELLES SULFURÉES.

On trouve, dans l'organisation végétale, un certain nombre d'huiles essentielles qui contiennent du soufre au nombre de leurs éléments. Telles sont les essences de moutarde noire, de raifort, de cochléaria, de houblon, d'assa-fœtida, d'ail, etc.

La graine de moutarde, le cochléaria, le raifort, paraissent contenir la même huile volatile, tandis que l'huile que l'on retire de l'ail diffère par ses propriétés de l'huile de moutarde. Les huiles de moutarde et d'ail ont entre elles un rapport de composition fort remarquable.

L'essence d'ail  $C^6H^8S$  peut être regardée comme le sulfure d'un radical binaire, l'*allyle* ou *acryle*  $C^3H^2$ , dont l'essence de moutarde serait le sulfocyanure  $C^3H^2, C^2AzS^2$ : aussi a-t-on pu produire artificiellement l'huile de moutarde au moyen de l'huile d'ail et, réciproquement, revenir à l'huile d'ail en décomposant l'huile de moutarde (MM. Will et W. rtheim, Gerhardt, Cahours et Hofmann).

HUILE DE MOUTARDE.  $C^3H^2AzS^2$ .

L'huile de moutarde ne préexiste pas dans les semences du *sinapis nigra*. Elle résulte de l'action d'un ferment que l'on a

nommé *myrosine* sur un sel que l'on extrait facilement de la moutarde, et qui a reçu le nom de *myronate de potasse*. Les phénomènes qui accompagnent la production de l'huile de moutarde constituent la *fermentation sinapisique* (MM. Robiquet, Bussy, Boutron et Fremy).

La découverte du myronate de potasse est due à MM. Robiquet et Bussy.

La myrosine est incristallisable et se rapproche, par toutes ses propriétés, des substances albumineuses: elle se coagule par l'action de la chaleur, des acides et de l'alcool; ainsi coagulée, elle a perdu la propriété de réagir sur le myronate de potasse et de produire l'huile volatile de moutarde. Cette propriété n'est pas, du reste, détruite sans retour, et elle reparaît au bout d'un certain temps, lorsque la myrosine est abandonnée au contact de l'eau.

Le myronate de potasse forme de beaux cristaux volumineux et transparents. Il est inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu; il ne précipite aucun sel métallique.

Pour obtenir l'huile de moutarde, c'est-à-dire pour faire réagir la myrosine sur le myronate de potasse, on distille avec de l'eau les semences du *sinapis nigra*, que l'on a préalablement soumises à la pression pour en extraire une certaine quantité d'huile grasse. On obtient une huile jaune plus lourde que l'eau, que l'on purifie par une seconde distillation en présence de l'eau.

L'essence de moutarde est liquide, incolore, transparente, d'une densité de 1,010 à  $\pm$  15 degrés. Son odeur est vive, pénétrante et désagréable. Appliquée sur la peau, cette essence la désorganise presque immédiatement. Elle bout à 148 degrés. Sa densité de vapeur est égale à 3,50. La formule  $C^3H^2AzS^2$  représente 4 volumes de vapeur.

L'essence de moutarde dissout à chaud le soufre et le phosphore, et les laisse cristalliser par le refroidissement: traitée par le potassium, elle produit du sulfocyanure de potassium et de l'essence d'ail. L'huile de moutarde, chauffée pendant deux heures à une température de 120 degrés dans un tube fermé, avec un mélange de chaux et de soude caustique, se change en oxyde d'allyle  $C^3H^2O$ , dans lequel 1 équivalent d'oxygène remplace l'équivalent de soufre contenu dans l'essence d'ail.

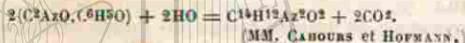
Lorsqu'on met l'essence de moutarde en contact avec de l'ammoniaque liquide, elle forme une combinaison cristalline (MM. Dumas et Pelouze). Ce corps présente tous les caractères d'une base organique; on la nomme *thiosinamine*. Elle a pour

formule  $C^8H^8Az^2S^2$ ; elle résulte, par conséquent, de la combinaison de 1 équivalent d'essence de moutarde et de 1 équivalent d'ammoniaque :  $C^8H^8AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2$  (M. Will).

Lorsqu'on traite de la thiosinamine par l'oxyde de mercure, on forme du sulfure de mercure et une nouvelle base organique, la *sinamine*, qui a pour formule  $C^8H^8Az^2$ .

Si l'on fait agir sur l'essence de moutarde de l'oxyde puce de plomb en présence de l'eau, l'huile essentielle perd à la fois du soufre et du carbone, et se transforme en une base nommée *sinapoline*, qui a pour formule  $C^{14}H^{12}Az^2O^2$  (M. Will).

Ce produit doit être regardé comme une urée composée, dérivée de l'éther cyanique de l'alcool acrylique  $C^3H^3O^2$  ou cyanate d'acryle. On peut le préparer par l'action de l'eau sur cet éther :



### (\*) RÉSINES.

Les substances résineuses ont une grande importance industrielle. Elles sont abondamment répandues dans le règne végétal; mais leur étude chimique laisse encore beaucoup à désirer. On les extrait ordinairement en pratiquant sur certains arbres des incisions qui laissent écouler des mélanges de résine et d'huile essentielle. On opère la séparation de ces deux corps en distillant la résine naturelle à feu nu ou bien en présence de l'eau.

La consistance des résines est variable. Elles sont souvent solides et translucides; on les obtient rarement incolores. Quelques-unes sont plus lourdes que l'eau; elles deviennent électriques par le frottement et ne conduisent pas l'électricité.

Les résines sont toutes insolubles dans l'eau et ordinairement solubles dans l'alcool; leur dissolution alcoolique, mélangée avec de l'eau, devient laiteuse et la résine s'en sépare. Quelques-unes, telles que la résine copal, sont insolubles dans l'alcool.

La plupart des résines sont solubles dans l'éther. Cependant quelques-unes, comme la résine de jalap, ne s'y dissolvent pas.

Les résines se dissolvent dans les huiles fixes et les huiles volatiles, dans le sulfure de carbone, etc.

Quelques résines peuvent cristalliser, mais, en général, elles sont incristallisables. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, elles se ramollissent, entrent en fusion et donnent nais-

sance par la distillation à des carbures d'hydrogène solides, liquides et gazeux, à de l'acide phénique, etc.

Elles sont toutes combustibles; leur flamme est peu éclairante, très-fulgineuse et laisse un dépôt charbonneux. L'oxygène n'exerce pas ordinairement d'action sur les résines; on cite cependant la résine de gaïac, qui, exposée à l'air, se colore fortement en bleu.

Le chlore décolore les résines; l'acide sulfurique les dissout souvent sans les altérer; quelquefois il les colore en rouge. Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de résine, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, et l'on obtient un résidu qui a reçu le nom de *tanin artificiel*, et qu'on peut regarder comme une combinaison de la substance organique avec l'acide sulfurique. Cette observation peut être considérée comme le point de départ des recherches qui ont été entreprises dans la suite sur les acides doubles (M. Chevreul).

Les alcalis dissolvent souvent les résines, qui se comportent dans ce cas comme des acides faibles. L'acide azotique les oxyde avec énergie.

On a proposé de diviser les résines en résines *positives* et résines *negatives*. Les résines négatives ou acides, comme la colophane, rougissent les couleurs végétales et se combinent avec les bases. Les résines positives ou indifférentes ne s'unissent pas aux bases et n'exercent aucune action sur les couleurs végétales (M. Unverdorben).

Les résines forment avec les bases des sels qui portent le nom de *résinates*, et que l'on nomme improprement *savons de résine*. Les savons de résine moussent dans l'eau comme les savons formés par les corps gras, mais ils ne sont pas précipités par le sel marin comme les savons ordinaires.

Les résines sont ordinairement des mélanges de plusieurs corps résineux, qu'on a séparés, soit au moyen de dissolvants, tels que l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, soit en ajoutant dans les dissolutions alcooliques de résines, des dissolutions également alcooliques de sels métalliques, tels que les acétates de plomb ou de cuivre, qui précipitent certaines résines en combinaison avec l'oxyde métallique et laissent les autres en dissolution dans l'alcool. On a donné aux corps résineux extraits d'une même résine naturelle les noms de *résine alpha*, *beta*, *gamma*, etc. (M. Unverdorben).

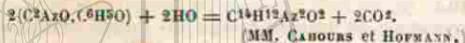
Les résines dérivent, en général, de carbures d'hydrogène ou d'huiles essentielles qui, en absorbant l'oxygène, se résinifient. C'est ainsi que l'essence de térébenthine  $C^{10}H^{16}$  se transforme

formule  $C^8H^8Az^2S^2$ ; elle résulte, par conséquent, de la combinaison de 1 équivalent d'essence de moutarde et de 1 équivalent d'ammoniaque :  $C^8H^8AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2$  (M. Will).

Lorsqu'on traite de la thiosinamine par l'oxyde de mercure, on forme du sulfure de mercure et une nouvelle base organique, la *sinnamine*, qui a pour formule  $C^8H^8Az^2$ .

Si l'on fait agir sur l'essence de moutarde de l'oxyde puce de plomb en présence de l'eau, l'huile essentielle perd à la fois du soufre et du carbone, et se transforme en une base nommée *sinnapoline*, qui a pour formule  $C^{14}H^{12}Az^2O^2$  (M. Will).

Ce produit doit être regardé comme une urée composée, dérivée de l'éther cyanique de l'alcool acrylique  $C^3H^3O^2$  ou cyanate d'acryle. On peut le préparer par l'action de l'eau sur cet éther :



### (\*) RÉSINES.

Les substances résineuses ont une grande importance industrielle. Elles sont abondamment répandues dans le règne végétal; mais leur étude chimique laisse encore beaucoup à désirer. On les extrait ordinairement en pratiquant sur certains arbres des incisions qui laissent écouler des mélanges de résine et d'huile essentielle. On opère la séparation de ces deux corps en distillant la résine naturelle à feu nu ou bien en présence de l'eau.

La consistance des résines est variable. Elles sont souvent solides et translucides; on les obtient rarement incolores. Quelques-unes sont plus lourdes que l'eau; elles deviennent électriques par le frottement et ne conduisent pas l'électricité.

Les résines sont toutes insolubles dans l'eau et ordinairement solubles dans l'alcool; leur dissolution alcoolique, mélangée avec de l'eau, devient laiteuse et la résine s'en sépare. Quelques-unes, telles que la résine copal, sont insolubles dans l'alcool.

La plupart des résines sont solubles dans l'éther. Cependant quelques-unes, comme la résine de jalap, ne s'y dissolvent pas.

Les résines se dissolvent dans les huiles fixes et les huiles volatiles, dans le sulfure de carbone, etc.

Quelques résines peuvent cristalliser, mais, en général, elles sont incristallisables. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, elles se ramollissent, entrent en fusion et donnent nais-

sance par la distillation à des carbures d'hydrogène solides, liquides et gazeux, à de l'acide phénique, etc.

Elles sont toutes combustibles; leur flamme est peu éclairante, très-fulgineuse et laisse un dépôt charbonneux. L'oxygène n'exerce pas ordinairement d'action sur les résines; on cite cependant la résine de gaïac, qui, exposée à l'air, se colore fortement en bleu.

Le chlore décolore les résines; l'acide sulfurique les dissout souvent sans les altérer; quelquefois il les colore en rouge. Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de résine, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, et l'on obtient un résidu qui a reçu le nom de *tanin artificiel*, et qu'on peut regarder comme une combinaison de la substance organique avec l'acide sulfurique. Cette observation peut être considérée comme le point de départ des recherches qui ont été entreprises dans la suite sur les acides doubles (M. Chevreul).

Les alcalis dissolvent souvent les résines, qui se comportent dans ce cas comme des acides faibles. L'acide azotique les oxyde avec énergie.

On a proposé de diviser les résines en résines *positives* et résines *négatives*. Les résines négatives ou acides, comme la colophane, rougissent les couleurs végétales et se combinent avec les bases. Les résines positives ou indifférentes ne s'unissent pas aux bases et n'exercent aucune action sur les couleurs végétales (M. Unverdorben).

Les résines forment avec les bases des sels qui portent le nom de *résinates*, et que l'on nomme improprement *savons de résine*. Les savons de résine moussent dans l'eau comme les savons formés par les corps gras, mais ils ne sont pas précipités par le sel marin comme les savons ordinaires.

Les résines sont ordinairement des mélanges de plusieurs corps résineux, qu'on a séparés, soit au moyen de dissolvants, tels que l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, soit en ajoutant dans les dissolutions alcooliques de résines, des dissolutions également alcooliques de sels métalliques, tels que les acétates de plomb ou de cuivre, qui précipitent certaines résines en combinaison avec l'oxyde métallique et laissent les autres en dissolution dans l'alcool. On a donné aux corps résineux extraits d'une même résine naturelle les noms de *résine alpha*, *beta*, *gamma*, etc. (M. Unverdorben).

Les résines dérivent, en général, de carbures d'hydrogène ou d'huiles essentielles qui, en absorbant l'oxygène, se résinifient. C'est ainsi que l'essence de térébenthine  $C^{10}H^{16}$  se transforme

en colophane  $C^{20}H^{30}O^3$  en absorbant 2 équivalents d'oxygène.

Quelques chimistes admettent que les carbures d'hydrogène, ou les essences pendant la résinification, perdent de l'hydrogène, en absorbant l'oxygène.

On a divisé les substances résineuses en cinq classes.

La première comprend les matières résineuses qui sont formées par une huile et une résine acide.

On place dans la seconde classe les substances résineuses qui contiennent une huile et une résine neutre.

La troisième comprend les résines qui ne sont pas accompagnées d'huiles volatiles.

On range dans la quatrième classe les gommes-résines, c'est-à-dire les substances qui peuvent être considérées comme des mélanges de résine et de matière gommeuse.

La cinquième classe comprend les baumes.

## TÉRÉBENTHINES.

Les térébenthines sont des composés naturels formés par le mélange d'une résine acide de consistance molle avec une huile essentielle. Elles proviennent, pour la plupart, des arbres de la famille des conifères.

La térébenthine ordinaire provient du *pinus laryx* (*L. europæa*).

Pour extraire la térébenthine, on enlève, à quelques centimètres au-dessus du sol, une bande d'écorce de 0<sup>m</sup>,42 de largeur sur 0<sup>m</sup>,30 de hauteur; on pratique alors une incision de 0<sup>m</sup>,007 de profondeur sur 0<sup>m</sup>,30 de hauteur, et l'on place au-dessous de l'incision une petite terrine dans laquelle vient se rendre la térébenthine. Lorsque la matière résineuse ne s'écoule plus, on pratique une nouvelle incision au-dessus de la première, et ainsi de suite jusqu'à la hauteur de 5 mètres.

Un arbre, dans les Landes, dure soixante-quinze ans et peut donner par an 4 kilogrammes de térébenthine.

On purifie la térébenthine, qui est toujours mélangée de matières ligneuses, en l'exposant au soleil ou à la vapeur, et en la décantant lorsqu'elle est devenue liquide. La partie solide est distillée dans des appareils de fonte ou de cuivre: c'est elle qui donne l'essence.

125 kilogrammes de térébenthine donnent environ 15 kilogrammes d'essence et 110 de matière résineuse qui porte le nom de colophane. Lorsque le bois est épuisé, on le coupe en morceaux, et, en le distillant, on obtient un goudron qui, mélangé au brai gras, sert dans le calfatage des navires.

## COLOPHANE.

Cette résine n'est pas un principe immédiat pur; elle contient tantôt deux, tantôt trois acides isomériques, qui sont désignés sous les noms d'*acides sylvique, pimarique et pinique*. Ces trois acides ont le même équivalent  $C^{30}H^{40}O^3,HO$ . Leurs sels ont pour formule  $C^{30}H^{40}O^3,MO$  (Laurent).

L'acide sylvique a été obtenu en traitant la colophane par de l'alcool à 60 degrés, qui ne dissout ni l'acide pimarique ni l'acide pinique. La dissolution concentrée laisse déposer, en se refroidissant, des lames rhomboïdales, incolores, d'acide sylvique.

L'acide sylvique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Il forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles, mais incristallisables.

L'acide pinique constitue la résine amorphe qui se trouve dans la colophane. Il offre les plus grandes analogies avec l'acide sylvique.

La térébenthine qui s'écoule du *pinus maritima* contient, à la place de l'acide pinique, un autre acide décrit sous le nom d'*acide pimarique*. L'acide pimarique cristallise en prismes à base rectangulaire ou bien en prismes droits à six pans. Il est soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther; il fond à 125 degrés.

L'acide pimarique cristallisé se transforme à la longue en *acide pimarique amorphe*, qui ressemble beaucoup à l'acide pinique, s'il n'est l'acide pinique même. L'acide pimarique qui a été fondu n'éprouve aucune modification. L'acide pimarique cristallisé dans l'alcool exige, pour se dissoudre, 10 fois son poids de ce liquide, tandis que le même acide, après avoir été fondu et réduit en poudre, peut se dissoudre presque instantanément dans son propre volume d'alcool. Cette dissolution est accompagnée d'une circonstance digne de remarque: une partie considérable de l'acide pimarique se sépare de la liqueur et repasse à la modification cristallée.

L'acide pimarique, soumis à la distillation, produit un acide qu'on peut regarder comme identique à l'acide sylvique. Il se forme aussi dans cette distillation une substance huileuse  $C^{30}H^{40}O^3$ , nommée *pimarone* (Laurent).

L'acide pimarique, dissous dans l'acide sulfurique concentré, puis précipité par l'eau, éprouve une hydratation, perd la propriété de cristalliser et se change en *acide hydro-pimarique*  $C^{30}H^{40}O^3,HO$ .

L'acide pimarique, soumis à l'action de l'acide azotique, se

change en un acide nommé *acide azomarique* ou *nitromarique*, qui a pour formule  $C^{10}H^{26}(AzO^4)^2O^8$ .

Cet acide est jaune, amorphe, résineux et insoluble; par la chaleur il se ramollit et se décompose en entrant en fusion. Son sel ammoniacal, qui est très-soluble, se dessèche en plaques orangées, transparentes. Cet acide est bibasique.

La térébenthine de Strasbourg contient une substance cristalline nommée *abietine*, qui est accompagnée d'*acide abiétique*. De plus, cette térébenthine contient de l'acide succinique (M. Caillot).

La colophane est décomposée par la distillation; 1200 kilogrammes de résine donnent, quand on les distille, 45 kilogrammes d'huile essentielle, 410 kilogrammes d'huile peu volatile et 950 kilogrammes de goudron.

On trouve dans les produits de cette distillation quatre carbures d'hydrogène différents. L'un a été nommé *rétinaphte*; il bout à 108 degrés, et a pour formule  $C^{11}H^8$ . Il a la même composition que le benzoène obtenu par la distillation de la résine du baume de Tolu. Le second a été nommé *rétynile*  $C^{10}H^{12}$ ; il bout à 150 degrés. Le troisième est le *rétinol*  $C^{10}H^{16}$ ; il entre en ébullition à 240 degrés. Enfin, le quatrième est la *métanaphthaline*, qui est isomérique avec la naphthaline. La métanaphthaline est blanche, cristalline; elle fond à 67 degrés et bout à 325 degrés. On donne au mélange de ces différents carbures d'hydrogène le nom d'*huile de résine*. (MM. Pelletier et Walter).

La partie de l'huile de résine qui bout entre 108 et 150 degrés, et qui est un mélange de rétinaphte et de rétnyle, est employée dans l'industrie pour remplacer l'essence de térébenthine dans quelques-unes de ses applications.

La partie qui bout vers 240 degrés, et que l'on peut considérer comme du rétinol, entre dans la composition de certaines encres d'imprimerie. Mélangée à la chaux, elle forme une sorte de *graisse noire*, et qui sert à graisser les roues, les machines, etc.

Le rétinol n'a pu être employé jusqu'ici en mélange avec les huiles grasses pour servir d'huile à brûler; même dans de petites proportions, il rend la flamme des lampes très-fulgineuse. Le rétinol ne peut entrer dans la composition des mélanges de céruse et d'huile qui servent à la peinture: il s'évapore au bout de quelque temps et laisse la céruse sous forme pulvérulente.

Les huiles de résine ont été employées dans la préparation du gaz de résine, qui possède un pouvoir éclairant très-intense.

Lorsqu'on distille la colophane avec la chaux, on obtient deux substances liquides. L'une a été nommée *résinone*, elle bout à 70 degrés; l'autre a été appelée *résinéone*, son point d'ébullition

est à 148 degrés. Il se forme dans cette distillation de l'acide carbonique qui reste uni à la chaux (Fremy).

## RÉSINE COPAL.

Parmi les résines de la troisième classe, la plus remarquable, sans aucun doute, est la résine copal, qui sert à la préparation des vernis durs de bonne qualité. Cette résine s'écoule de *Thymen verrucosa*; elle est très-dur, presque incolore, sans odeur ni saveur. Sa densité est 1,139. Cette résine fond en s'altérant; elle est presque insoluble dans l'alcool anhydre, elle se ramollit dans l'alcool bouillant, et finit par se dissoudre sous l'influence de la vapeur d'alcool; elle se gonfle dans l'éther et se dissout ensuite. Elle est à peine soluble dans les alcalis.

Lorsqu'on broie la résine copal et qu'on la garde à l'étuve pendant un mois, elle absorbe l'oxygène de l'air, perd du carbone, et devient très-soluble dans l'éther et même dans l'alcool. On tire souvent parti de cette propriété pour préparer certains vernis.

Le copal contient cinq résines différentes, dont quatre acides et une neutre (M. Unverdorben).

On a retiré du copal trois résines dont voici la composition:

- 1°  $C^{10}H^{10}O^2$ , soluble dans l'alcool anhydre;
- 2°  $C^{10}H^{12}O^2$ , insoluble dans l'alcool et l'éther;
- 3°  $C^{10}H^{14}O^2$ , insoluble dans tous les dissolvants (M. Filhol).

Le copal que l'on fait fondre et que l'on brûle pendant quelques secondes éprouve une altération et devient propre à entrer dans la composition des vernis gras.

## RÉSINE LAQUE.

Cette résine exsude de plusieurs arbres de l'Inde par suite de piqûres faites aux arbres par la femelle d'un insecte hémiptère, le *coccus lacca*. C'est cet insecte qui donne à la résine laque la couleur rouge qui la caractérise.

La composition de la résine laque est très-complexe; on peut en retirer cinq résines différentes.

On trouve dans le commerce deux espèces de laque: la *laque en bâtons*, et la *laque en écailles* qui résulte de la fusion de la première.

La résine laque a plusieurs usages fort importants: elle forme la base de plusieurs vernis. On s'en sert pour recoller les pièces

de terre et de faïence. On la fait entrer dans la composition de la cire à cacheter. Une bonne cire à cacheter est formée de 40 parties de laque en écailles, 12 parties de térébenthine, 1 partie de baume du Pérou et 36 parties de vermillon.

SUCCIN. — (AMBRE JAUNE, ELECTRON).

Ce corps doit être considéré comme une résine fossile; il se trouve dans les terrains d'argile plastique et dans la partie inférieure des terrains crétacés. On le récolte surtout sur les côtes méridionales de la Baltique, en Prusse. Il forme des rognons jaunes et transparents assez semblables à la gomme, mais plus fragiles. Sa cassure est conchoïde; sa couleur varie du jaune au brun. Sa densité est 1,081. Il fond à 287 degrés; il brûle en répandant une odeur agréable, et laisse un résidu charbonneux. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool absolu ou l'éther n'en dissolvent que 10 à 12 pour 100 de leur poids; après avoir été fondu, le succin est devenu complètement soluble dans l'alcool; ainsi modifié, il peut entrer dans la composition des vernis.

Le succin donne, à la distillation, plusieurs carbures d'hydrogène liquides, dont le point d'ébullition varie de 140 à 190 degrés; ces carbures sont isomériques avec l'essence de térébenthine; il se forme dans cette distillation un acide volatil que l'on a nommé *acide succinique*.

On obtient une plus grande quantité d'acide succinique en grillant le succin avec une faible proportion d'acide sulfurique. L'acide succinique paraît, du reste, préexister en partie dans le succin, car on peut le retirer en traitant par des dissolutions alcalines cette résine préalablement pulvérisée.

Le succin, distillé avec une dissolution concentrée de potasse caustique, produit un sublimé cristallin identique au camphre ordinaire (M. Reich).

Le succin, traité par l'acide azotique, donne naissance à du camphre (M. Dœpping).

BAUMES.

Les baumes constituent les substances résineuses de la cinquième classe.

Il résulte d'un travail général, publié sur les baumes (1), que ces substances résineuses ne sont pas toujours caractérisées, comme on le pensait autrefois, par la présence de l'acide ben-

(1) Fremy, *Recherches générales sur les baumes*.

zoïque, mais qu'il existe deux espèces de baumes distincts l'un de l'autre: 1° les baumes à acide benzoïque; 2° les baumes à acide cinnamique. Cette distinction une fois établie, on a déterminé la nature des corps qui, dans les baumes, produisent la substance résineuse.

Les baumes, exposés à l'air, s'épaississent peu à peu, et souvent même finissent par se solidifier complètement. Pour déterminer les modifications qu'un baume peut éprouver à l'air, il faudrait donc examiner un baume non altéré, c'est-à-dire le prendre au moment même où il s'écoule des arbres qui le produisent. Malheureusement les baumes, tels qu'on les trouve dans le commerce, sont déjà résinifiés en partie. On peut les considérer comme des mélanges d'huile essentielle, de différentes matières résineuses et d'acide cinnamique ou d'acide benzoïque. Il est probable qu'un baume non altéré serait liquide et ne contiendrait ni résine, ni acide benzoïque, ni acide cinnamique.

Parmi les baumes à acide benzoïque pur, nous citerons le benjoin. Le baume du Pérou liquide ne contient, au contraire, que de l'acide cinnamique. Il existe certains baumes qui donnent à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique.

(\*) VERNIS.

Les substances résineuses dont nous venons d'indiquer les principales propriétés sont ordinairement employées à la confection des vernis.

Un vernis peut être considéré comme une dissolution d'une ou de plusieurs matières résineuses dans un liquide volatil s'évaporant sans résidu.

La qualité d'un vernis dépend, en général, de la dureté de la résine qu'on a dissoute. Nous donnons la liste des principaux corps qui entrent dans la composition des vernis:

LIQUIDES DISSOLVANTS.

Huile d'oilette.  
— de lin.  
— de térébenthine.  
— de romarin.  
Alcool.  
Ether.  
Esprit de bois.  
Acétone.

COEPS SOLIDES.

Copal.  
Succin.  
Mastic.  
Sandaraque.  
Laque.  
Élemi.  
Benjoin.  
Colophane.  
Arcanson.  
Animé.  
Caoutchouc.

COLORANTS.

Gomme gutte.  
Sang-dragon.  
Aloès.  
Safran.

Plusieurs résines peuvent entrer immédiatement dans la composition des vernis; mais d'autres, telles que la laque et le copal, demandent une préparation préalable qui détermine leur solubilité dans l'alcool et l'éther. C'est ainsi que l'on rend la résine laque soluble dans l'alcool en la laissant s'oxyder à l'air (MM. Sœhnée).

Les bons vernis doivent présenter les caractères suivants :

1° Après la dessiccation, ils doivent rester brillants, sans présenter un aspect gras ou terne.

2° Ils doivent adhérer intimement à la surface des corps, et par conséquent ne pas s'écailler, même au bout d'un temps assez long.

3° Leur dessiccation doit être aussi rapide que possible, sans que leur dureté soit diminuée.

On donne le nom de *verniss gras* aux vernis qui contiennent une certaine quantité d'huile grasse siccatif. On emploie, dans les vernis gras de bonne qualité, le copal ou le succin.

Les vernis à l'alcool peuvent supporter le poli, mais présentent en général moins de solidité que les vernis à l'essence : l'alcool, en effet, s'évapore plus rapidement que l'essence, et laisse comme résidu la substance résineuse pure; tandis que l'essence de térébenthine, s'oxydant au contact de l'air, forme une couche résineuse qui donne de la fixité aux résines. L'essence de térébenthine appliquée sur un objet pourrait produire à elle seule une sorte de vernis. On corrige souvent la sécheresse des vernis à l'alcool en y ajoutant une certaine quantité de substances huileuses ou bien des résines molles.

(\*) CAOUTCHOUC. C<sup>8</sup>H<sup>7</sup>.

Cette substance porte souvent le nom de *gomme élastique*. On l'extrait, dans l'Amérique méridionale, de l'*hevea guianensis* ou du *jatropha elastica*. On pratique au tronc de ces arbres des incisions transversales par lesquelles s'écoule un suc laiteux qui tient en suspension environ 31 pour 100 de caoutchouc. D'autres sucs végétaux, tels que ceux des orties, des euphorbes, des asclépias, du pavot, de la laitue, contiennent également du caoutchouc.

Le caoutchouc a été décrit, pour la première fois, en 1751, par La Condamine. L'étude de ses propriétés a été faite principalement par MM. Faraday et Payen.

Le caoutchouc se trouve dans le commerce sous la forme de

poires généralement brunes, tantôt lisses, tantôt tatouées de divers dessins, et qui ont été obtenues en appliquant sur de petites bouteilles de terre servant de moules le suc laiteux des plantes. Ces poires sont ordinairement séchées à la fumée, qui les colore. Le moule est ensuite brisé et laisse le caoutchouc sous la forme de poire. On rencontre souvent aussi le caoutchouc en plaques épaisses; on l'expédie aussi en Europe dans des bouteilles qui contiennent le suc naturel; en soumettant ce suc à l'ébullition, l'albumine qu'il contient se coagule et entraîne le caoutchouc.

Le caoutchouc est transparent, incolore; ses surfaces récemment coupées se soudent entre elles immédiatement.

Le caoutchouc est altéré par les acides sulfurique et azotique concentrés: mais il résiste à l'action des autres acides et même à celle du chlore: la potasse en dissolution concentrée ne l'altère pas. Il ne conduit pas l'électricité. Sa densité est égale à 0,925. Lorsqu'on l'expose à une température de 0 degré, il se durcit fortement; il reprend par la chaleur sa souplesse primitive.

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther pur; l'alcool le précipite de cette dissolution: lorsqu'on le met en contact à froid avec de l'huile de pétrole, il augmente d'abord de volume et se dissout complètement par l'ébullition. Il est également soluble dans plusieurs huiles empyreumatiques, dans les huiles essentielles, les huiles grasses, le sulfure de carbone. Il entre en fusion vers 120 degrés, et donne naissance à une substance huileuse: il paraît éprouver, dans ce cas, une simple modification isomérique.

Lorsqu'on soumet le caoutchouc à la distillation, il se transforme en différents carbures d'hydrogène; le plus volatil de ces hydrogènes carbonés a été nommé *caoutchène*. Il entre en ébullition à 14°,5. Lorsqu'on l'expose, dans un mélange réfrigérant, à une température de 15 degrés, il cristallise en aiguilles blanches qui entrent en fusion à -10 degrés. Le caoutchène est isomérique avec le gaz oléfiant.

On a retiré de la partie la moins volatile un autre carbure d'hydrogène également isomérique avec le gaz oléfiant qui a été nommé *hévène*. Ce carbure bout à 351 degrés et ne se solidifie pas par le froid (M. Bouchardat).

Les produits intermédiaires, dont le point d'ébullition varie entre 33 et 315 degrés, paraissent avoir la composition de l'essence de térébenthine. Un de ces carbures bouillant à 171 degrés a reçu le nom de *caoutchine* (M. Himly). Ces différents carbures d'hydrogène sont, du reste, éminemment propres à la dissolution du caoutchouc.

Les tissus imperméables sont ordinairement préparés en plaçant entre deux étoffes une couche très-mince de caoutchouc que l'on a fait dissoudre préalablement dans l'essence de térébenthine pure. Le caoutchouc est appliqué sous la forme d'enduit, qui doit être à l'état pâteux pour ne pas tacher l'étoffe.

Le caoutchouc sert à effacer les traces de crayon sur le papier; il entre dans la composition de la *glu marine*, mélange remarquable par la forte adhésion qu'il détermine entre les pièces de bois contre lesquelles on l'applique. La glu marine consiste dans une dissolution de caoutchouc dans l'huile essentielle de goudron, à laquelle on ajoute de la gomme laque. On l'emploie, à une température d'environ 120 degrés, pour la construction de mâts d'assemblage, pour réparer les cassures faites à la mer dans la mâture, les vergues, etc.

Le caoutchouc sert à préparer les instruments de chirurgie qui exigent de la souplesse et de la flexibilité; mais son principal usage consiste dans la préparation des draps imperméables, des chaussures, des bretelles et des autres objets d'habillement qui demandent de l'élasticité.

Les dissolvants usités dans les arts pour dissoudre le caoutchouc sont l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de goudron de houille, divers carbures d'hydrogène, et particulièrement ceux qui proviennent de la distillation même du caoutchouc; le liquide employé généralement est l'essence de thérébenthine bien rectifiée.

Le caoutchouc s'unit directement au soufre. Cette opération, qui rend l'élasticité du caoutchouc permanente aux températures habituelles de l'atmosphère, porte le nom de *volcanisation*. Le caoutchouc peut d'ailleurs être vulcanisé par plusieurs autres procédés. Le plus simple consiste à plonger dans un mélange de 100 parties de sulfure de carbone et de 2  $\frac{1}{2}$  de chlorure de soufre les feuilles, fils, tubes, cylindres, boules et vases de toute forme de caoutchouc normal. Au bout d'une ou deux minutes, on les retire et on les dessèche dans une étuve avec 20 et 25 degrés à l'aide d'un courant d'air. Après une seconde immersion et une nouvelle dessiccation, on les lave avec une faible solution alcaline, puis avec de l'eau.

On vulcanise aussi le caoutchouc en y incorporant directement du soufre, sous l'influence de la chaleur.

(\*) GUTTA-PERCHA.

Cette matière présente beaucoup d'analogie avec le caoutchouc.

La gutta-percha ressemble souvent à des rognures de cuir ou à de la corne; elle est blanchâtre, dure, coriace, flexible; elle devient molle et élastique lorsqu'on la chauffe. On peut la pétrir aisément dans l'eau bouillante. Elle est plus légère que l'eau; sa densité est 0,979. Soumise à la distillation, elle se décompose en donnant des huiles qui sont très-inflammables. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans le sulfure de carbone; l'éther la gonfle et la dissout très-lentement; elle résiste à l'action des dissolutions alcalines et de l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré la carbonne difficilement; l'acide azotique la transforme en une substance résineuse jaune.

La gutta-percha, débarrassée des substances étrangères qu'elle contient presque toujours, telles que des résines, un acide particulier, etc., présente une composition qui la rapproche beaucoup du caoutchouc. Ce corps peut donc être considéré comme un carbure d'hydrogène solide comparable au caoutchouc (M. Soubeiran).

La gutta-percha est employée pour faire des manches de fouet, des cravaches, des courroies pour les transmissions de mouvement, des sondes, bougies et autres instruments de chirurgie; on s'est aussi servi de gutta-percha pour envelopper les fils métalliques qui transmettent sous terre ou dans l'eau les courants pour les télégraphes électriques. On fabrique les câbles télégraphiques en faisant passer les fils dans l'ouverture d'une vermicellière: l'anneau vide qui entoure le fil se remplit de gutta-percha amollie par une chaleur de 100 degrés, et le fil sort revêtu d'un tube creux de gutta-percha. Le câble est reçu dans l'eau froide en sortant de la passe et acquiert aussitôt beaucoup de consistance. On fabrique avec la gutta-percha des corps de pompe, des flacons pour contenir l'acide fluorhydrique concentré, etc.

(\*) NAPHTALINE.  $C^{10}H^8$ .

La naphthaline se produit dans la distillation d'un grand nombre de corps organiques. On la trouve dans les produits de la distillation du benzoate de chaux, de la houille; elle se forme aussi quand on fait passer des vapeurs d'alcool ou de camphre à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge.

On la prépare ordinairement en distillant le goudron de gaz. Les premiers produits de la distillation donnent, par le refroidissement, des cristaux de naphthaline impure. On la purifie en

la distillant dans une capsule que l'on recouvre d'un cône de carton; elle se condense, à la manière de l'acide benzoïque, en belles lames micacées qui se déposent contre les parois du cône.

On peut se procurer facilement de la naphthaline dans les usines à gaz, où on la trouve en quantité quelquefois très-considérable dans les tuyaux de condensation. Il suffit de la distiller une ou deux fois et de la faire ensuite cristalliser dans l'alcool pour l'obtenir parfaitement pure. Si l'on trouvait quelque application industrielle de la naphthaline, ce carbure d'hydrogène pourrait être livré à très-bas prix au commerce.

La naphthaline cristallise en lames rhomboïdales incolores et transparentes; lorsqu'elle a été retirée du goudron de gaz, son odeur est forte et désagréable; elle est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone; elle fond à 79 degrés et bout à 217 degrés. Elle est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa densité est 1,048; sa densité de vapeur est représentée par 4,528; elle est sans action sur les réactifs colorés.

La naphthaline, depuis les beaux travaux de Laurent, est devenue un des corps les mieux étudiés de la chimie organique. Ce chimiste a obtenu un grand nombre de dérivés de la naphthaline dont la description ne peut trouver place ici.

## BITUMES NATURELS.

L'asphalte naturel est un mélange de bitumes avec du sable ou du calcaire; pour séparer ces différents corps, on les jette dans l'eau bouillante: le calcaire ou le sable tombent au fond et le bitume surnage. C'est cette substance bitumineuse qui porte le nom de *brai gras*. Le bitume de Bechelbronn peut être considéré comme un mélange d'un hydrogène carboné liquide et d'une résine; sa consistance est variable. En le distillant à une température de 280 degrés, on obtient un carbure d'hydrogène nommé *pétrolène*.

Ce carbure bout à 230 degrés; il a pour formule  $C^{10}H^{32}$  (M. Boussingault).

La partie résineuse du brai gras a pour composition  $C^{10}H^{32}O^4$ ; elle peut être considérée comme le produit de l'oxydation du pétrolène.

Les mastics bitumineux se préparent en mélangeant du brai gras avec du calcaire bitumineux ou du sable. On remplace quelquefois le bitume naturel par le goudron de gaz ou le résidu de la distillation de ce goudron.

La distillation des schistes bitumineux donne lieu à une industrie qui a été, en quelque sorte, créée par M. Selligie. On obtient dans cette distillation des goudrons et deux sortes d'huiles: les unes, qui bouillent vers 250 degrés, peuvent servir à graisser les machines; les autres, qui sont principalement formées par des carbures d'hydrogène liquides et très-volatils, peuvent être mélangées à de l'alcool et sont employées pour l'éclairage. On peut même brûler directement ces carbures liquides dans des lampes particulières dans lesquelles le courant d'air est rapide. Enfin, en faisant passer de l'huile de schiste et de l'eau sur un charbon incandescent, on peut obtenir un gaz éclairant.

(\*) CRÉOSOTE.  $C^{10}H^{16}O^4$ .

Ce corps, dont on doit la découverte à M. Reichenbach, est liquide, oléagineux, incolore; son pouvoir réfringent est considérable; sa saveur est brûlante et très-caustique. Sa densité est 1,037; il bout à 200 degrés. La créosote est insoluble dans l'eau et très-soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther; elle est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles. Elle se combine avec la potasse et forme deux espèces de combinaisons qui ont été peu étudiées; on sait seulement qu'une de ces combinaisons est cristalline. Le brome réagit sur la créosote et forme un composé cristallin qui a pour formule  $C^{10}H^{16}Br^4O^4$ .

La créosote se dissout dans l'acide acétique; sa propriété caractéristique, celle qui lui a fait donner son nom, est de préserver les viandes de la putréfaction. On l'emploie contre la carie des dents.

## CORPS GRAS.

Avant les travaux si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras, ces substances étaient à peine connues. On savait bien que plusieurs matières grasses produisent des savons ou des emplâtres, lorsqu'on les traite par la potasse, la soude ou l'oxyde de plomb. Schéele avait constaté, dans les produits de l'action de l'oxyde de plomb sur les huiles, l'existence d'une substance soluble, sucrée, qu'il désignait sous le nom de *principe doux des huiles* (glycérine), mais la théorie de la saponification était entièrement inconnue.

Vers l'année 1813, M. Chevreul publia, sur les corps gras neutres et les produits qui se forment dans la saponification, une

la distillant dans une capsule que l'on recouvre d'un cône de carton; elle se condense, à la manière de l'acide benzoïque, en belles lames micacées qui se déposent contre les parois du cône.

On peut se procurer facilement de la naphthaline dans les usines à gaz, où on la trouve en quantité quelquefois très-considérable dans les tuyaux de condensation. Il suffit de la distiller une ou deux fois et de la faire ensuite cristalliser dans l'alcool pour l'obtenir parfaitement pure. Si l'on trouvait quelque application industrielle de la naphthaline, ce carbure d'hydrogène pourrait être livré à très-bas prix au commerce.

La naphthaline cristallise en lames rhomboïdales incolores et transparentes; lorsqu'elle a été retirée du goudron de gaz, son odeur est forte et désagréable; elle est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone; elle fond à 79 degrés et bout à 217 degrés. Elle est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa densité est 1,048; sa densité de vapeur est représentée par 4,528; elle est sans action sur les réactifs colorés.

La naphthaline, depuis les beaux travaux de Laurent, est devenue un des corps les mieux étudiés de la chimie organique. Ce chimiste a obtenu un grand nombre de dérivés de la naphthaline dont la description ne peut trouver place ici.

## BITUMES NATURELS.

L'asphalte naturel est un mélange de bitumes avec du sable ou du calcaire; pour séparer ces différents corps, on les jette dans l'eau bouillante: le calcaire ou le sable tombent au fond et le bitume surnage. C'est cette substance bitumineuse qui porte le nom de *brai gras*. Le bitume de Bechelbronn peut être considéré comme un mélange d'un hydrogène carboné liquide et d'une résine; sa consistance est variable. En le distillant à une température de 280 degrés, on obtient un carbure d'hydrogène nommé *pétrolène*.

Ce carbure bout à 230 degrés; il a pour formule  $C^{10}H^{32}$  (M. Boussingault).

La partie résineuse du brai gras a pour composition  $C^{10}H^{32}O^4$ ; elle peut être considérée comme le produit de l'oxydation du pétrolène.

Les mastics bitumineux se préparent en mélangeant du brai gras avec du calcaire bitumineux ou du sable. On remplace quelquefois le bitume naturel par le goudron de gaz ou le résidu de la distillation de ce goudron.

La distillation des schistes bitumineux donne lieu à une industrie qui a été, en quelque sorte, créée par M. Selligie. On obtient dans cette distillation des goudrons et deux sortes d'huiles: les unes, qui bouillent vers 250 degrés, peuvent servir à graisser les machines; les autres, qui sont principalement formées par des carbures d'hydrogène liquides et très-volatils, peuvent être mélangées à de l'alcool et sont employées pour l'éclairage. On peut même brûler directement ces carbures liquides dans des lampes particulières dans lesquelles le courant d'air est rapide. Enfin, en faisant passer de l'huile de schiste et de l'eau sur un charbon incandescent, on peut obtenir un gaz éclairant.

(\*) CRÉOSOTE.  $C^{10}H^{16}O^4$ .

Ce corps, dont on doit la découverte à M. Reichenbach, est liquide, oléagineux, incolore; son pouvoir réfringent est considérable; sa saveur est brûlante et très-caustique. Sa densité est 1,037; il bout à 200 degrés. La créosote est insoluble dans l'eau et très-soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther; elle est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles. Elle se combine avec la potasse et forme deux espèces de combinaisons qui ont été peu étudiées; on sait seulement qu'une de ces combinaisons est cristalline. Le brome réagit sur la créosote et forme un composé cristallin qui a pour formule  $C^{10}H^{16}Br^4O^4$ .

La créosote se dissout dans l'acide acétique; sa propriété caractéristique, celle qui lui a fait donner son nom, est de préserver les viandes de la putréfaction. On l'emploie contre la carie des dents.

## CORPS GRAS.

Avant les travaux si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras, ces substances étaient à peine connues. On savait bien que plusieurs matières grasses produisent des savons ou des emplâtres, lorsqu'on les traite par la potasse, la soude ou l'oxyde de plomb. Schéele avait constaté, dans les produits de l'action de l'oxyde de plomb sur les huiles, l'existence d'une substance soluble, sucrée, qu'il désignait sous le nom de *principe doux des huiles* (glycérine), mais la théorie de la saponification était entièrement inconnue.

Vers l'année 1813, M. Chevreul publia, sur les corps gras neutres et les produits qui se forment dans la saponification, une

série de travaux qui jetèrent le plus grand jour sur cette question. Il démontra que les matières grasses, connues sous les noms d'*huile, beurre, graisse, suif*, sont formées, à part un très-petit nombre d'exceptions, par un mélange de principes immédiats qu'il décrit sous les noms de *stéarine, margarine, oléine, butyrine, caprine, caproïne*, et *phocénine*; que ces principes immédiats se dédoublent, sous l'influence des alcalis, en principe doux des huiles ou *glycérine* et en acides gras particuliers: qu'ainsi, la *stéarine* produit de la *glycérine* et de l'*acide stéarique*; l'*oléine*, de la *glycérine* et de l'*acide oléique*, etc.; et il fit remarquer que si, dans la saponification, il se forme des mélanges d'acides différents, c'est que les corps neutres soumis à l'action des bases sont eux-mêmes des mélanges de *margarine, d'oléine, de butyrine*, etc.

Dès l'origine de ses travaux, M. Chevreul avait assimilé les huiles et les graisses aux éthers: il avait constaté que la saponification peut avoir lieu dans le vide, sans dégagement comme sans absorption de gaz, et qu'elle consiste uniquement dans la fixation des éléments de l'eau sur la matière grasse, qui se dédouble alors en *glycérine* et en *acide gras*.

Il ne se borna pas à faire connaître les phénomènes généraux de la saponification; il décrit aussi avec le plus grand soin les propriétés de la plupart des corps gras neutres ou acides. Les recherches qui ont été entreprises dans ces derniers temps sur les corps gras n'ont fait que confirmer l'exactitude des travaux de M. Chevreul.

La *glycérine* peut être regardée comme un alcool triatomique (Voyez *Généralités sur les alcools*); elle peut former avec les acides gras naturels ou même avec des acides quelconques des combinaisons assimilables aux éthers. Parmi ces combinaisons se trouvent les corps gras neutres naturels qu'on a pu ainsi reproduire de toutes pièces (M. Berthelot).

## STÉARINE.

La *stéarine* existe dans presque toutes les graisses solides et dans plusieurs huiles végétales. Sa proportion dans les corps gras est d'autant plus considérable que leur consistance est plus grande et leur point de fusion plus élevé. On retire ordinairement la *stéarine* du suif de mouton.

On fait chauffer le suif avec 8 à 10 fois son volume d'éther ou d'essence de térébenthine; ces liquides retiennent en dissolution la *margarine* et l'*oléine*, et laissent précipiter des cristaux

nacrés de *stéarine*, encore impurs. Ces cristaux, fortement comprimés dans du papier non collé, sont redissous dans l'éther jusqu'à ce que leur point de fusion soit devenu constant.

La *stéarine* est blanche, très-combustible, sans odeur ni saveur, fusible à 62 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool bouillant en dissout environ le septième de son poids et en laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement. Elle est beaucoup plus soluble dans l'éther bouillant; mais ce liquide, lorsqu'il est froid, n'en retient en dissolution qu'une proportion très-faible.

Soumise à la distillation, la *stéarine* se décompose en produisant de l'*acide margarique*, de la *margarone* et divers carbures d'hydrogène. Elle ne laisse qu'un très-léger résidu de charbon.

Les bases, et particulièrement la potasse, la soude et la chaux, décomposent la *stéarine* en présence de l'eau et à l'aide d'une ébullition prolongée. Cette réaction, connue sous le nom de *saponification*, produit de la *glycérine hydratée* et un *stéarate alcalin*: le poids de l'*acide stéarique libre*, retiré du savon par l'action d'un acide ajouté à celui de la *glycérine*, surpasse d'une quantité notable le poids de la matière grasse soumise à l'action de l'alcali hydraté. Cette augmentation de poids se manifeste dans la saponification de toutes les matières grasses neutres. Ainsi 100 parties de *stéarine* donnent 102, 6 parties d'un mélange qui contient 94, 6 d'*acide* et 8 parties de *glycérine*. L'augmentation de poids est due à la fixation des éléments de l'eau (M. Chevreul).

Il reste encore quelque incertitude sur la véritable formule qu'il convient de donner à la *stéarine* et sur la proportion exacte d'eau qui s'ajoute à cette substance.

L'*acide stéarique* peut se combiner directement avec la *glycérine* sous l'influence de la chaleur. En chauffant dans des tubes fermés des mélanges en proportions convenables de ces deux substances, on obtient les combinaisons suivantes:

La *tristéarine*  $3(C^{18}H^{36}O^2) + C^3H^8O^3 = 6HO$ , qui représente un *tristéarate* de *glycérine* moins 6 équivalents d'eau. Ce composé est identique par toutes ses propriétés à la *stéarine naturelle*.

La *distéarine*  $2(C^{18}H^{36}O^2) + C^2H^4O^2 = 4HO$ , *bistéarate* de *glycérine*.

La *monostéarine*  $C^{18}H^{36}O^2 + C^1H^2O^1 = 2HO$ .

(M. BERTHELOT.)

La *stéarine* peut se comporter, dans quelques cas, comme *acide faible* (Liebig et Pelouze). Lorsqu'on la traite, en effet, par du carbonate de potasse, elle forme une combinaison qui a été nommée *stéaro-glycérate de potasse*.

Il serait à désirer qu'on pût extraire facilement la stéarine du suif, car sa grande ressemblance avec la cire permet de croire qu'elle serait propre à la fabrication des bougies : on a proposé dans ce but de traiter le suif par l'essence de térébenthine, qui dissout l'oléine et la stéarine que l'on peut ensuite comprimer. Mais cette opération n'a pu, jusqu'à présent, être exécutée en grand avec économie.

## MARGARINE.

La margarine se trouve dans l'huile d'olive, dans la graisse humaine, et dans beaucoup d'autres graisses ; elle est ordinairement mélangée à l'oléine et à la stéarine ; on la trouve souvent combinée avec l'oléine (MM. Boudet et Pérouze).

On l'obtient en traitant la graisse humaine par l'alcool bouillant : la margarine se précipite en écailles micacées ; on la purifie par plusieurs cristallisations. Elle ressemble à la stéarine, mais elle en diffère par son point de fusion, qui est à 47 degrés.

La margarine peut, comme la stéarine, se saponifier sous l'influence des alcalis et des oxydes métalliques, et se transformer en glycérine et en acide margarique.

Jusqu'à présent on n'a pas obtenu la margarine dans un état de pureté absolue.

En comparant la margarine à la stéarine, on peut la considérer comme une combinaison d'acide margarique anhydre et de glycérine.

La margarine pure peut être retirée du beurre par la pression et par des cristallisations répétées dans l'alcool éthéré (M. Bro-méis).

L'action directe de l'acide margarique sur la glycérine donne naissance à deux composés nommés *monomargarine* et *trimargarine* (M. Berthelot).

## OLÉINE.

L'oléine existe dans les huiles et dans les graisses en proportions variables : elle prédomine dans les huiles ; elle est peu abondante dans les graisses solides. Sa purification est fort difficile ; on l'opère cependant en traitant les graisses par l'alcool bouillant, qui abandonne par le refroidissement la stéarine et la margarine, et qui retient l'oléine qu'on peut obtenir par l'évaporation de l'alcool. On obtient encore l'oléine en comprimant les graisses refroidies entre des feuilles de papier non collé qui enlève l'oléine, que l'on retire ensuite au moyen de l'alcool.

On a proposé, pour préparer l'oléine parfaitement pure, de

traiter l'huile d'olive par une lessive de soude d'une moyenne concentration, et de faire bouillir le mélange pendant vingt-quatre heures : dans cette circonstance, la margarine et la stéarine sont seules saponifiées, et l'oléine reste à l'état de pureté.

L'oléine est légèrement jaunâtre ; elle est décolorée par la lumière directe du soleil ; quand elle est pure, elle doit rester encore liquide lorsqu'on l'expose à une température de 0°. Elle absorbe l'oxygène de l'air en dégageant de l'acide carbonique ; dans ce cas, elle se résinifie en partie. C'est cette propriété de l'oléine qui force à changer les huiles d'une montre, au bout d'un certain temps.

L'oléine est décomposée par la distillation et donne des produits que nous examinerons plus loin ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et soluble en toutes proportions dans l'éther.

L'oléine, comme les deux corps gras précédents, peut se saponifier sous l'influence des alcalis et se transformer en glycérine et en un acide gras liquide, nommé *acide oléique*. Il est impossible de donner la formule de l'oléine, car cette substance n'est pas connue dans un état de pureté absolue.

L'oléine, mélangée dans des proportions différentes avec la margarine et la stéarine, forme une grande partie des corps gras d'origine végétale ou animale. Il ne faudrait pas croire cependant que tous les corps gras fussent uniquement formés de stéarine, de margarine et d'oléine ; nous prouverons, au contraire, que quelques substances grasses contiennent des oléines et des stéarines particulières, c'est-à-dire des matières liquides et solides différentes de celle que nous venons d'examiner.

L'acide oléique peut s'unir directement à la glycérine et forme ainsi la *monoléine*, la *dioléine* et la *trioléine*, dont les propriétés sont tout à fait semblables à celles de l'oléine naturelle (M. Berthelot).

Nous parlerons maintenant des produits de la saponification de la stéarine, de la margarine et de l'oléine.

ACIDE STÉARIQUE.  $C^{18}H^{36}O_2 = C^{18}H^{35}O_2, HO.$ 

L'acide stéarique s'obtient par la saponification de la stéarine pure à l'aide de la potasse ; on décompose ensuite le stéarate alcalin au moyen d'un acide : l'acide stéarique, qui est insoluble dans l'eau, se précipite, et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Cet acide est blanc ; il cristallise par fusion en aiguilles bril-

lautes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son point de fusion ou de solidification est à 70 degrés (M. Chevreul). Cet acide n'a ni saveur ni odeur ; il rougit faiblement la teinture de tournesol ; il est combustible et brûle avec une flamme blanche et éclairante. L'acide stéarique constitue en grande partie les bougies stéariques. Il n'est pas volatil ; lorsqu'on le distille, il se décompose en acide margarique, en margarone, en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant. L'acide azotique le transforme en acides margarique, succinique et subérique.

L'acide stéarique se combine avec les bases et forme des sels neutres et des sels acides.

## ETHER STÉARIQUE.

On obtient cet éther en faisant passer jusqu'à saturation un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool absolu. On chauffe ensuite légèrement le mélange et on l'agite avec de l'eau chaude, qui en sépare l'éther stéarique.

L'éther stéarique est incolore, solide et cristallisable ; il entre en fusion à 30 degrés. Cet éther peut être considéré comme un stéarate dans lequel l'acide est saturé à la fois par l'éther et par l'eau. Les alcalis hydratés décomposent l'éther stéarique en alcool et en acide stéarique pur, qui conserve son point de fusion à 70 degrés.

Le véritable éther stéarique neutre, qui aurait pour formule  $C^{18}H^{36}O^2.C^2H^2O$ , n'a pas été obtenu jusqu'à présent.

STÉARATE NEUTRE DE POTASSE.  $C^{18}H^{36}O^2.KO$ .

On prépare ce sel en faisant dissoudre un mélange de parties égales d'acide stéarique et d'hydrate de potasse dans 10 parties d'eau ; le sel se précipite sous la forme gélatineuse : pour le purifier, on le lave à l'alcool froid.

Le stéarate neutre de potasse est très-soluble dans l'eau pure ; sa réaction est alcaline. Un excès de potasse ou de soude le précipite de sa dissolution : lorsqu'on le met en contact avec du chlorure de sodium, il est décomposé ; il se forme, dans ce cas, un savon de soude qui devient insoluble dans l'eau saturée de sel marin. On met quelquefois cette propriété à profit dans la fabrication des savons, pour transformer un savon de potasse en savon de soude.

Lorsqu'on traite le stéarate neutre de potasse par 1000 parties d'eau bouillante ou 5000 parties d'eau froide, on le décompose en potasse et en un bisel, qui se précipite.

Ce dernier sel, traité par 100 parties d'eau bouillante, se décompose lui-même en stéarate neutre de potasse, qui reste en dissolution, et en un autre stéarate acide.

Ces observations peuvent être généralisées. Lorsqu'un sel est formé par la combinaison d'une base soluble dans l'eau et d'un acide insoluble, l'eau peut décomposer le sel et donner naissance à un sel acide, qui se précipite : la base reste en dissolution (M. Chevreul).

STÉARATE NEUTRE DE SOUDE.  $C^{18}H^{36}O^2.NaO$ .

Le stéarate neutre de soude se prépare comme le stéarate neutre de potasse avec lequel il présente une grande analogie : 2000 parties d'eau peuvent aussi le décomposer en un sel acide ; il est précipité de sa dissolution par le sel marin. On tire un grand parti de cette propriété dans la fabrication des savons ; elle permet d'enlever aux savons l'excès d'alcali qu'ils pourraient contenir.

Les autres stéarates sont insolubles dans l'eau ; le stéarate de chaux se produit lorsqu'on traite le stéarate de potasse par des eaux calcaires.

Le stéarate de plomb est un des sels qui entrent dans la composition de l'emplâtre simple. On peut l'obtenir soit par double décomposition, en précipitant un stéarate alcalin par l'acétate de plomb, soit en faisant agir directement l'oxyde de plomb sur l'acide stéarique en présence de l'eau.

ACIDE MARGARIQUE.  $C^{17}H^{34}O^2 = C^{17}H^{33}O^2.HO$ .

Il existe une relation fort remarquable entre l'acide stéarique et l'acide margarique ; ces deux acides sont homologues, c'est-à-dire qu'ils ne diffèrent que par  $C^2H^2$ .

On prépare l'acide margarique par différents procédés :

1° En traitant l'acide stéarique par l'acide azotique à 32 degrés Baumé : on obtient des cristaux qui, purifiés par l'alcool, peuvent être considérés comme de l'acide margarique pur ;

2° En soumettant l'acide stéarique à la distillation : on obtient une masse cristalline qui contient de l'acide margarique ; on purifie ordinairement cet acide en le faisant entrer dans des combinaisons salines.

3° On obtient encore l'acide margarique en précipitant par un sel de plomb un savon d'huile d'olive, qui peut être considéré comme un mélange de margarate et d'oléate alcalin : il se forme par double décomposition de l'oléate et du margarate de plomb.

En épuisant ces deux sels par l'éther, on n'enlève que l'oléate de plomb ; on retire ensuite l'acide margarique du margarate de plomb.

4° On peut obtenir l'acide margarique par la transformation du margarate et du stéarate neutres en bisels ; on traite ensuite les deux sels acides par l'alcool, qui dissout mieux le bimargarate que le bistéarate de potasse.

L'acide margarique ressemble, sous beaucoup de rapports, à l'acide stéarique. Il fond à 60 degrés. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se volatilise ; mais une petite partie se décompose toujours, et l'acide distillé est mêlé d'un peu de margarone.

Les margarates présentent une grande analogie avec les stéarates ; l'acide margarique ne forme avec les bases qu'une seule espèce de sels, c'est-à-dire des margarates neutres :  $C^{36}H^{53}O^3, MO$ .

ETHER MARGARIQUE.  $C^{36}H^{53}O^3, C^4H^5O$ .

On l'obtient comme l'éther stéarique.

Il est solide, cristallisable, fusible à + 22 degrés, décomposable par la chaleur. Les alcalis hydratés forment, avec l'éther margarique, des savons et en séparent de l'alcool.

(\*) MARGARAMIDE.  $C^{36}H^{53}O^2, AzH^3$ .

La margaramide a été obtenue en traitant par le gaz ammoniac les corps gras naturels qui contiennent de la margarine, tels que les graisses, les huiles d'olive, de colza, de noix, d'amandes douces, de ricin, etc. (M. Boullay).

Pour préparer la margaramide, on mêle de l'huile d'olive ou de la graisse avec de l'alcool qu'on sature de gaz ammoniac ; le mélange est délayé dans l'eau bouillante ; pendant le refroidissement, la plus grande partie de la margaramide se fige à la surface du liquide, dont on la sépare facilement ; on la traite par l'alcool bouillant, et après plusieurs cristallisations dans ce liquide, on peut considérer la margaramide comme pure.

La margaramide est blanche, inodore, cristallisable en lamelles ou en petits prismes, sans action sur les réactifs colorés ; fusible à + 60 degrés ; insoluble dans l'eau, très-soluble, sur-

tout à chaud, dans l'alcool et l'éther. Elle brûle avec une flamme éclairante sans laisser de charbon, et présente tous les caractères d'une amide : ainsi, les alcalis concentrés et bouillants en dégagent lentement de l'ammoniaque, et laissent pour résidu un véritable savon. Les acides convenablement concentrés agissent, à chaud, d'une manière semblable ; ils éliminent peu à peu l'acide margarique et s'unissent à l'ammoniaque. Ces réactions s'accordent avec la formule  $C^{36}H^{53}O^2, AzH^3$ , et démontrent que la margaramide n'est autre chose que du margarate d'ammoniaque, moins les éléments d'une certaine quantité d'eau.

ACIDE OLÉIQUE.  $C^{36}H^{54}O^2 = C^{36}H^{53}O^2, HO$ .

L'histoire de l'acide oléique est loin d'être complète. Il est probable que la saponification des huiles siccatives et des huiles non siccatives donne naissance à des acides liquides qui jouissent de propriétés et de composition différentes, parce que ces huiles contiennent des oléines qui ne sont pas identiques.

L'acide dont nous allons parler est celui que l'on retire des huiles non siccatives, et particulièrement de celles d'amandes et d'olive, de la graisse d'oie et du beurre.

L'acide oléique est liquide, incolore, insipide, inodore ; insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il dissout les matières grasses solides, l'acide stéarique, l'acide margarique, etc.

La dissolution alcoolique d'acide oléique, refroidie à - 14 degrés, laisse déposer des cristaux de cet acide dont le point de fusion est à + 4 degrés. A l'état solide, l'acide oléique ne s'oxyde que lentement à l'air ; mais, lorsqu'il est fondu, il absorbe très-rapidement l'oxygène, acquiert une odeur et une saveur rances, une acidité prononcée, cesse de pouvoir cristalliser par l'exposition au froid, et forme, avec la baryte, un sel très-soluble dans l'alcool.

L'acide oléique qui a subi l'action de l'air à froid paraît avoir perdu 1 équivalent d'hydrogène et gagné 1 équivalent d'oxygène. L'équation suivante représente la transformation de l'acide oléique en acide oxy-oléique :



Acide oléique.

Acide oxy-oléique.

(M. GOTTLIER.)

L'acide oléique, chauffé à 100 degrés, au contact de l'air, absorbe l'oxygène avec plus de rapidité encore qu'à la température.

ture ordinaire; mais cette oxydation est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

L'acide oléique est décomposé par l'action de la chaleur; il donne naissance à de l'acide sébacique, dont la proportion est d'autant plus grande que l'acide oléique soumis à la distillation est plus pur. La formation de l'acide sébacique est accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide carbonique, de plusieurs carbures d'hydrogène gazeux ou liquides, et de deux acides volatils, qui sont les acides caprylique et caproïque. L'acide oléique altéré à l'air et l'acide oléique pur fournissent une quantité à peu près égale de ces deux derniers acides; mais l'acide oxy-oléique donne beaucoup moins d'acide sébacique.

Les combinaisons de l'acide oléique avec les alcalis sont solubles dans l'eau; les oléates terreux et métalliques sont complètement insolubles. La composition de ces sels est représentée par la formule  $C^{18}H^{32}O^2, MO$ .

L'éther oléique  $C^{18}H^{32}O^3, C^2H^4O$ , se prépare comme les autres éthers gras; il est liquide, insoluble et décomposable par la distillation.

L'acide oléique a été appliqué au foulage des laines; il est préférable aux huiles pour cet usage, parce qu'étant soluble dans le carbonate de soude, il peut être enlevé par ce réactif (M. Péligot).

L'acide oléique provenant des fabriques de bougies sert à fabriquer des savons qui sont mous quand ils sont à base de potasse, mais qui présentent une consistance presque aussi solide que celle du savon de Marseille, lorsqu'on neutralise l'acide oléique par la soude.

Dans les fabriques de bougies stéariques, on obtient l'acide oléique en traitant par l'acide sulfurique étendu d'eau le savon calcaire provenant de l'action de la chaux sur le suif. Les acides gras qui résultent de cette décomposition sont lavés à chaud et se prennent en masse par le refroidissement: cette masse, comprimée, laisse écouler un liquide riche en acide oléique, mais contenant encore des proportions assez considérables d'acide stéarique. Après un séjour prolongé dans un lieu froid, le liquide laisse déposer de l'acide stéarique; on le décante et on le livre au commerce sous le nom d'acide oléique. C'est un acide impur qui contient, indépendamment de l'acide stéarique, une quantité plus ou moins grande d'acide oxy-oléique provenant de l'oxydation de l'acide oléique au contact de l'air.

Pour obtenir l'acide oléique aussi pur que possible, il faut donc avoir recours à un procédé différent du précédent.

Après avoir saponifié par la potasse l'huile d'olive ou d'a-

mandes, on décompose le savon par l'acide tartrique, on lave la matière grasse acide, puis on la chauffe au bain-marie, pendant quelques heures, avec la moitié de son poids d'oxyde de plomb préalablement réduit en poudre fine. Le mélange doit être ensuite agité avec 2 fois environ son volume d'éther et abandonné au repos. L'éther dissout l'oléate acide de plomb; on le décante et on le mêle avec de l'acide chlorhydrique faible. L'acide oléique est éliminé et se dissout dans l'éther: la dissolution éthérée monte à la surface du liquide aqueux; on la décante, et on la lave avec de l'eau qui s'empare de l'éther. Le résidu est de l'acide oléique presque pur, qui ne contient qu'une faible proportion d'acide oxy-oléique.

Pour le débarrasser de ce dernier acide, on le sature par l'ammoniaque et l'on décompose le savon qui en résulte par du chlorure de baryum. Il se forme un précipité d'oléate et d'oxy-oléate de baryte qu'on dessèche et qu'on traite par l'alcool bouillant; la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux d'oléate de baryte, dont on sépare l'acide oléique à l'état de pureté par l'acide tartrique dissous dans l'eau bouillante et en prenant la précaution de faire cette décomposition, ainsi que les lavages de l'acide oléique, à l'abri du contact de l'air.

Le mode de purification que nous venons d'indiquer est applicable aux acides oléiques du commerce.

(\*) ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

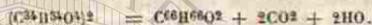
L'acide stéarique donne, par la distillation, une quantité considérable d'acide margarique; mais ce dernier acide n'est pas pur, il est accompagné d'une substance neutre particulière, la margarone  $C^{18}H^{32}O^2$ , d'un hydrogène carboné  $C^2H^4$ , plus, d'une petite quantité d'eau et d'acide carbonique.

4 équivalents d'acide stéarique donnent naissance, par la distillation, à 6 équivalents d'acide margarique, 1 équivalent de margarone, 1 équivalent d'hydrogène carboné de la formule  $C^2H^4$ , 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide carbonique (M. Redtenbacher).

La distillation de l'acide margarique donne les mêmes produits que celle de l'acide stéarique, mais la plus grande partie de l'acide margarique se volatilise sans avoir subi d'altération.

MARGARONE.  $C^{66}H^{66}O^2$ .

La margarone a été découverte par M. Bussy. Elle se produit, comme nous venons de l'indiquer, dans la distillation de l'acide stéarique. Sa composition rapprochée de celle de l'acide margarique hydraté, dont elle ne diffère que par de l'acide carbonique et de l'eau, indique nettement que la margarone provient de la décomposition même de l'acide margarique :



Acide margarique. Margarone.

Pour préparer la margarone avec facilité, on distille un mélange de 4 parties d'acide margarique et de 1 partie de chaux. Le produit de la distillation cristallisé deux ou trois fois dans l'éther consiste en margarone pure.

La margarone est blanche, nacrée, très-friable et électrique par le frottement; elle fond à 76 degrés et reste diaphane après la solidification. Soumise à l'action de la chaleur, la margarone distille en partie sans altération; mais une partie plus ou moins considérable se détruit en produisant des composés liquides qui paraissent identiques à ceux qu'on obtient en distillant les acides stéarique et margarique sur un excès de chaux.

La margarone est insoluble dans l'eau, soluble dans 50 parties d'alcool et dans 5 parties seulement d'éther bouillant. Elle n'a reçu jusqu'à présent aucun emploi dans l'industrie.

## (\*) ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

Nous avons déjà dit que l'acide oléique est décomposé par la distillation et produit ainsi une petite quantité d'acides caprylique et caproïque et de l'acide sébacique. Ce dernier acide ne se forme que dans la distillation de l'acide oléique.

(\*) ACIDE SÉBACIQUE.  $C^{10}H^{18}O^2, HO$ .

L'acide sébacique ou sébique a été découvert, par Thenard parmi les produits de la distillation du suif. Les corps gras le fournissent en quantité d'autant plus considérable qu'ils sont plus riches en oléine.

Lorsqu'on décompose par la chaleur l'acide oléique, on ob-

tient, outre les gaz qui se dégagent pendant la durée de l'opération, un produit liquide qui passe à la distillation, et un résidu de charbon. Le produit liquide, qui réfracte fortement la lumière, est un mélange d'acide sébacique et de plusieurs carbures d'hydrogène dont le point d'ébullition varie de 160 à 280 degrés. Pour en retirer l'acide sébacique, on traite le mélange à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui ne dissout que cet acide et le laisse déposer, par le refroidissement, en cristaux blancs et nacrés, qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque.

L'acide sébacique est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 127 degrés et volatil sans décomposition.

L'acide sébacique doit être considéré comme un acide monobasique. Ses sels ont pour formule générale  $C^{10}H^{18}O^2, MO, HO$ . Il produit des précipités blancs dans les sels de plomb, d'argent et de mercure.

L'éther sébacique  $C^{10}H^{18}O^2, C^2H^5O$  peut être obtenu, comme les éthers des acides gras, par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution alcoolique d'acide sébacique. Il est oléagineux et d'une odeur agréable, qui rappelle celle du melon; il est volatil, plus léger que l'eau et se solidifie à  $-9$  degrés.

## (\*) ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

On a vu précédemment que l'acide margarique ne diffère de l'acide stéarique que par  $C^2H^2$ , de sorte qu'il contient, relativement, une proportion d'oxygène plus considérable : aussi ce dernier acide est-il transformé rapidement en acide margarique par divers corps oxydants, et particulièrement par l'acide azotique.

En prolongeant l'action de l'acide azotique sur l'acide margarique, il se manifeste une action secondaire pendant laquelle il se produit deux autres acides : l'un de ces acides est l'acide subérique, qu'on avait d'abord obtenu en traitant le liège par l'acide azotique; l'autre est l'acide succinique, que l'on préparait autrefois en décomposant le succin par l'acide azotique ou par la chaleur.

ACIDE SUBÉRIQUE.  $C^8H^{14}O^2, HO$ .

Cet acide se présente ordinairement sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore, d'une saveur légèrement acide,

inaltérable à l'air, rougissant faiblement la teinture de tournesol.

L'acide subérique est soluble dans 100 parties d'eau et dans le double environ de son poids d'eau bouillante. Il se dissout dans 10 parties d'éther froid et dans son poids d'alcool bouillant; il fond vers 124 degrés, et se sublime à une température plus élevée, sans éprouver une altération bien sensible.

L'acide subérique peut être produit par l'action de l'acide azotique sur le liège et sur les écorces de plusieurs arbres, tels que le cerisier, le bouleau, le prunier, et sur la plupart des corps gras.

On prépare facilement l'acide subérique en faisant bouillir pendant plusieurs jours l'acide stéarique avec un grand excès d'acide azotique. On obtient une dissolution acide, limpide, qui renferme, outre l'acide subérique, une assez forte proportion d'acide succinique presque pur. Cette solution, convenablement concentrée, laisse déposer, au bout de vingt-quatre heures, une masse presque solide qu'on purifie par des lavages à l'eau froide et par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

Les subérates ont une saveur salée; ils sont précipités par les acides énergiques, qui en séparent l'acide subérique. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, une partie de l'acide subérique se détruit, tandis que l'autre se sublime.

Les subérates alcalins produisent dans les sels d'argent et de plomb des précipités blancs qui ont pour formules  $C^8H^6O^3AgO$  et  $C^8H^6O^3PbO$ .

Les éthers subériques de l'alcool et de l'esprit de bois peuvent être obtenus par le même procédé que les éthers gras, c'est-à-dire en traitant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution d'acide subérique dans l'alcool ou dans l'esprit de bois.

L'éther subérique de l'alcool a pour formule  $C^8H^{10}O^3, CH^2O$ . Il est liquide, incolore; il bout à 260 degrés sans se décomposer. On connaît un éther subérique chloré obtenu par l'action directe du chlore sur l'éther subérique (Laurent).

L'acide subérique distillé avec un excès de chaux produit une huile incolore, la subérone  $C^8H^6O$  (Boussingault).

Cette substance est liquide, d'une odeur agréable; elle bout à 176 degrés. Sa densité de vapeur est 4,392. Elle est presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. La subérone régénère de l'acide subérique par une longue exposition à l'air ou sous l'influence de l'acide azotique.

ACIDE SUCCINIQUE.  $C^4H^4O^4, 2HO$ .

Cet acide, qu'on a préparé pendant longtemps en traitant le succin par la chaleur ou par les alcalis caustiques, peut être obtenu en faisant réagir à chaud l'acide azotique sur des corps gras très-divers, parmi lesquels nous citerons le blanc de baleine, la cire, les acides margarique et stéarique. La décomposition de ces matières grasses par l'acide azotique est toujours lente: elle donne lieu à un dégagement considérable de vapeurs rutilantes et à un mélange formé principalement d'acides subérique et succinique. Après avoir séparé par cristallisation la plus grande partie de l'acide subérique, on concentre les eaux mères de cet acide, elles laissent déposer des cristaux d'acide succinique qu'on comprime et qu'on dessèche; on les lave avec de l'éther froid, qui leur enlève l'acide subérique avec lequel ils étaient mêlés, et on leur fait subir une nouvelle purification en les distillant et en les redissolvant une dernière fois dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent parfaitement purs.

L'existence de l'acide succinique a été signalée par Zwenger dans les feuilles d'absinthe, par M. A. Chevalier dans une essence de cumin qui avait longtemps subi l'action de l'air, et par MM. Lecanu, Serbat et Unverdorben dans la résine de plusieurs plantes conifères.

L'asparagine, qui peut être considérée comme l'amide de l'acide malique, se transforme, par l'action lente de l'eau, en succinate d'ammoniaque (M. Piria). Cette espèce de fermentation succinique s'étend à l'acide malique et au malate de chaux (M. Dessaignes). Comme les jeunes pousses des plantes qui composent la famille des légumineuses contiennent toutes de l'asparagine, il en résulte que ces plantes doivent produire de l'acide succinique, lorsqu'on les abandonne, au contact de l'eau, à une décomposition spontanée.

Dans la fermentation alcoolique, il se produit constamment de petites quantités d'acide succinique (M. Pasteur).

L'acide succinique est incolore, transparent, sans odeur, d'une saveur nauséabonde. L'eau bouillante en dissout la moitié, et l'eau froide le cinquième de son poids. Il est très-soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. Il fond à 180 degrés et bout à 235 en perdant de l'eau. Le chlore, l'acide sulfureux et l'acide azotique concentré et bouillant sont sans action sur l'acide succinique.

L'acide succinique forme deux séries de sels: les succinates neutres  $C^4H^4O^4, 2MO$ , et les succinates acides  $C^4H^3O^4, MO, HO$ .

La plupart des succinates peuvent être obtenus en cristaux réguliers. Les succinates de potasse, de soude, et principalement le succinate d'ammoniaque, forment, dans les sels neutres de sesqui-oxyde de fer, un précipité gélatineux d'une couleur de cannelle, qui consiste en succinate de peroxyde de fer. Ce précipité, calciné au contact de l'air, laisse un résidu de peroxyde de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

L'acide succinique forme avec l'acide sulfurique un acide double l'acide sulfosuccinique  $2\text{SO}^3, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^6, 2\text{HO}$  (M. Fehling).

(\*) ACTION DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

ALERE FLAMMAM  
VERITATIS ACIDE ÉLAÏDIQUE.  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ .

Poutet, de Marseille, avait fait depuis longtemps l'observation curieuse que l'azotate de mercure préparé à froid jouit de la propriété de déterminer la solidification de l'huile d'olive, tandis qu'il est sans action sur un grand nombre d'autres huiles, et particulièrement sur celle d'œillette. L'azotate de mercure ne solidifie l'huile d'olive qu'autant qu'il contient de l'acide hypo-azotique : cet acide peut être employé directement au lieu de l'azotate de mercure. Non-seulement l'huile d'olive, mais toutes les autres huiles non siccatives, sont solidifiées par de très-faibles proportions d'acide hypo-azotique, qui transforme l'oléine contenue dans ces huiles en une nouvelle substance, nommée *élaïdine*. L'élaïdine se change, par la saponification, en *acide élaïdique* et en *glycérine* (M. F. Boudet).

Lorsqu'on traite par l'acide hypo-azotique les acides gras liquides qui proviennent de la saponification des huiles non siccatives, on obtient encore de l'acide élaïdique, dont la présence est annoncée par la cristallisation du mélange.

L'acide élaïdique est isomérique avec l'acide oléique. Il cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, et surtout dans l'alcool. Ses solutions présentent une réaction acide. Il fond entre 44 et 45 degrés. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une partie distille sans altération, tandis que l'autre se détruit et donne des carbures d'hydrogène gazeux et liquides. Le produit distillé ne contient pas d'acide sébacique ; ce dernier acide ne se montre que dans le cas où l'acide élaïdique est mêlé d'acide oléique.

L'acide élaïdique peut être obtenu en décomposant par les acides les sels provenant de la saponification de l'élaïdine ; mais sa

préparation est plus facile en partant de l'acide oléique. On fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeur d'acide hypo-azotique dans de l'acide oléique ; on refroidit le mélange en l'entourant d'eau fraîche ou de glace ; il se forme d'abondants cristaux lamelleux qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour enlever l'acide azotique qui les imprègne. L'acide élaïdique, encore impur, est séparé de l'eau et dissous dans son poids environ d'alcool. La liqueur laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables nacrées d'acide élaïdique qu'une nouvelle cristallisation purifie complètement d'une matière colorante rouge qui se forme en même temps que cet acide par l'action de l'acide hypo-azotique sur l'acide oléique.

GLYCÉRINE.  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$ .

La glycérine, ou *principe doux des huiles*, a été découverte par Scheele. Elle accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres : le blanc de baleine seul fait exception, et donne, sous l'influence des alcalis hydratés, au lieu de glycérine, une autre substance qui est l'*éthol*.

La glycérine concentrée dans le vide, à la température de 100 degrés, a pour formule  $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$ , ou  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^6$ . Elle est liquide, inodore, incolore, d'une densité égale à 2,28, d'une saveur très-sucrée, sans arrière-goût désagréable. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions ; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle présente la propriété de dissoudre la plupart des corps que l'eau elle-même peut dissoudre. L'acide azotique, même étendu de plusieurs fois son poids d'eau, l'attaque avec énergie en produisant un acide déliquescent, qu'une oxydation subéquente convertit en acides oxalique et carbonique.

La glycérine donne naissance à de l'acide formique, lorsqu'on la traite à chaud par un mélange de bi-oxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse de glycérine, abandonnée pendant plusieurs mois à elle-même, en présence de ferments, à une température de 25 à 30 degrés, subit une décomposition pendant laquelle il se forme de l'acide acétique et de l'acide métacétonique (M. Redtenbacher.)

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec la moitié de son poids de glycérine, la température de la liqueur s'élève beaucoup ; si, après avoir étendu d'eau le mélange, on le neutralise par la chaux, il se produit du *sulfo glycérate de chaux* très-soluble qui cristallise par le froid. Ce sel a pour formule  $2\text{SO}^3$ ,

La plupart des succinates peuvent être obtenus en cristaux réguliers. Les succinates de potasse, de soude, et principalement le succinate d'ammoniaque, forment, dans les sels neutres de sesqui-oxyde de fer, un précipité gélatineux d'une couleur de cannelle, qui consiste en succinate de peroxyde de fer. Ce précipité, calciné au contact de l'air, laisse un résidu de peroxyde de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

L'acide succinique forme avec l'acide sulfurique un acide double l'acide sulfosuccinique  $2\text{SO}^3, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^6, 2\text{HO}$  (M. Fehling).

(\*) ACTION DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

ALERE FLAMMAM  
VERITATIS ACIDE ÉLAÏDIQUE.  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ .

Poutet, de Marseille, avait fait depuis longtemps l'observation curieuse que l'azotate de mercure préparé à froid jouit de la propriété de déterminer la solidification de l'huile d'olive, tandis qu'il est sans action sur un grand nombre d'autres huiles, et particulièrement sur celle d'œillette. L'azotate de mercure ne solidifie l'huile d'olive qu'autant qu'il contient de l'acide hypo-azotique : cet acide peut être employé directement au lieu de l'azotate de mercure. Non-seulement l'huile d'olive, mais toutes les autres huiles non siccatives, sont solidifiées par de très-faibles proportions d'acide hypo-azotique, qui transforme l'oléine contenue dans ces huiles en une nouvelle substance, nommée *élaïdine*. L'élaïdine se change, par la saponification, en *acide élaïdique* et en *glycérine* (M. F. Boudet).

Lorsqu'on traite par l'acide hypo-azotique les acides gras liquides qui proviennent de la saponification des huiles non siccatives, on obtient encore de l'acide élaïdique, dont la présence est annoncée par la cristallisation du mélange.

L'acide élaïdique est isomérique avec l'acide oléique. Il cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, et surtout dans l'alcool. Ses solutions présentent une réaction acide. Il fond entre 44 et 45 degrés. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une partie distille sans altération, tandis que l'autre se détruit et donne des carbures d'hydrogène gazeux et liquides. Le produit distillé ne contient pas d'acide sébacique ; ce dernier acide ne se montre que dans le cas où l'acide élaïdique est mêlé d'acide oléique.

L'acide élaïdique peut être obtenu en décomposant par les acides les sels provenant de la saponification de l'élaïdine ; mais sa

préparation est plus facile en partant de l'acide oléique. On fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeur d'acide hypo-azotique dans de l'acide oléique ; on refroidit le mélange en l'entourant d'eau fraîche ou de glace ; il se forme d'abondants cristaux lamelleux qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour enlever l'acide azotique qui les imprègne. L'acide élaïdique, encore impur, est séparé de l'eau et dissous dans son poids environ d'alcool. La liqueur laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables nacrées d'acide élaïdique qu'une nouvelle cristallisation purifie complètement d'une matière colorante rouge qui se forme en même temps que cet acide par l'action de l'acide hypo-azotique sur l'acide oléique.

GLYCÉRINE.  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$ .

La glycérine, ou *principe doux des huiles*, a été découverte par Scheele. Elle accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres : le blanc de baleine seul fait exception, et donne, sous l'influence des alcalis hydratés, au lieu de glycérine, une autre substance qui est l'*éthol*.

La glycérine concentrée dans le vide, à la température de 100 degrés, a pour formule  $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$ , ou  $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^6$ . Elle est liquide, inodore, incolore, d'une densité égale à 2,28, d'une saveur très-sucrée, sans arrière-goût désagréable. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions ; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle présente la propriété de dissoudre la plupart des corps que l'eau elle-même peut dissoudre. L'acide azotique, même étendu de plusieurs fois son poids d'eau, l'attaque avec énergie en produisant un acide déliquescent, qu'une oxydation subéquente convertit en acides oxalique et carbonique.

La glycérine donne naissance à de l'acide formique, lorsqu'on la traite à chaud par un mélange de bi-oxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse de glycérine, abandonnée pendant plusieurs mois à elle-même, en présence de ferments, à une température de 25 à 30 degrés, subit une décomposition pendant laquelle il se forme de l'acide acétique et de l'acide métacétonique (M. Redtenbacher.)

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec la moitié de son poids de glycérine, la température de la liqueur s'élève beaucoup ; si, après avoir étendu d'eau le mélange, on le neutralise par la chaux, il se produit du *sulfo glycérate de chaux* très-soluble qui cristallise par le froid. Ce sel a pour formule  $2\text{SO}^3$ ,

$C^2H^2O^3, CaO$ . L'acide oxalique en sépare l'acide sulfoglycérique  $2SO^3, C^2H^2O^3, HO$  qui est liquide, d'une saveur fortement acide, et que l'eau décompose peu à peu en acide sulfurique et en glycérine.

Les sulfoglycérates, même ceux de plomb et de baryte, sont solubles dans l'eau; la chaleur les décompose en laissant dégager des vapeurs d'une odeur irritante, qui contiennent de l'acroléine.

L'acide phosphorique concentré agit sur la glycérine comme l'acide sulfurique, et forme de l'acide phosphoglycérique  $PhO^3, C^2H^2O^3, HO$  qu'on sépare facilement de l'acide phosphorique non altéré à l'aide de la baryte. Le phosphoglycérate de baryte, lavé à l'alcool pour le purifier de la glycérine avec laquelle il est encore mêlé, redissous dans l'eau et décomposé par l'acide sulfurique faible, donne un acide identique à l'acide phosphoglycérique contenu dans le jaune d'œuf.

L'existence des acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, rapprochée de celle des acides sulfovinnique et phosphovinnique, établit une analogie de plus entre la glycérine et l'alcool (Pelouze).

La glycérine dissout une proportion considérable de brome; le mélange s'échauffe beaucoup et contient de l'acide bromhydrique; l'eau en sépare un liquide d'une odeur éthérée agréable, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ce liquide huileux est lui-même altéré par le brome, sous l'influence de la chaleur ou de la radiation solaire. Les composés bromés ainsi obtenus ont quelque analogie avec le chloral et le chloroforme, mais leurs propriétés et leur composition réclament une nouvelle étude.

L'iode colore la glycérine en jaune orangé, mais ne paraît pas lui faire subir d'altération bien sensible. Le chlore l'attaque plus facilement et produit une série de composés chlorés.

Comme nous l'avons dit en traitant des alcools triatomiques (Voy. *Généralités sur les alcools*), la glycérine se comporte comme un alcool triatomique, c'est-à-dire qu'elle peut former des éthers neutres en perdant 3 équivalents d'eau qui sont remplacés par 3 équivalents d'un acide monobasique.

Les corps gras neutres naturels représentent les éthers neutres de la glycérine. Non-seulement on a pu reproduire ces composés par l'union directe de la glycérine et des acides, mais on a pu obtenir un grand nombre d'autres combinaisons dans lesquelles 1 ou 2 équivalents d'eau de la glycérine sont remplacés par 1 ou 2 équivalents d'un acide monobasique. Ces

combinaisons correspondent aux éthers acides (acides sulfovinnique, sulfovinnique, etc.).

Nous donnons ici les formules des principaux composés obtenus par l'action des acides sur la glycérine et les autres alcools triatomiques (mannite, etc.).

GLYCÉRINE.  $C^2H^2O^3 - C^2H^2O^3, 3HO$ .

Éther glycérique  $C^2H^2O^3$ .

I. — Composés glycériques à 1 équivalent d'acide.

Monochlorhydrine.....	$C^2H^2ClO^4$	= $C^2H^2O^3 + ClH - 2HO$ .
Monobromhydrine.....	$C^2H^2BrO^4$	= $C^2H^2O^3 + BrH - 2HO$ .
Monacétine.....	$C^2H^2HO^5$	= $C^2H^2O^3 + C^2H^2O^3 - 2HC$ .
Monobutyriue.....	$C^4H^4O^8$	= $C^2H^2O^3 + C^2H^2O^3 - 2HO$ .
Monopalmitine.....	$C^32H^32O^8$	= $C^2H^2O^3 + C^30H^30O^4 - 2HO$ .
Monomargarine.....	$C^40H^40O^8$	= $C^2H^2O^3 + C^38H^38O^4 - 2HO$ .
Monostéarine.....	$C^52H^52O^8$	= $C^2H^2O^3 + C^50H^50O^4 - 2HO$ .
Monarachine.....	$C^56H^56O^8$	= $C^2H^2O^3 + C^54H^54O^4 - 2HO$ .
Monoléine.....	$C^62H^62O^8$	= $C^2H^2O^3 + C^60H^60O^4 - 2HO$ .
Acide sulfoglycérique.....	$2SO^3, C^2H^2O^3$	(acide monobasique).
— phosphoglycérique.....	$PhO^3, C^2H^2O^3, HO$	(acide bibasique).
— tartroglycérique.....	$C^2H^2O^3, C^2H^2O^3$	(acide monobasique).

II. — Composés glycériques à 2 équivalents d'acide.

Dichlorhydrine.....	$C^2H^2Cl_2O^2$	= $C^2H^2O^3 + 2ClH - 4HO$ .
Dibromhydrine.....	$C^2H^2Br_2O^2$	= $C^2H^2O^3 + 2BrH - 4HO$ .
Di-acétine.....	$C^4H^4HO^6$	= $C^2H^2O^3 + 2C^2H^2O^3 - 4HO$ .
Dibutyriue.....	$C^4H^4HO^6$	= $C^2H^2O^3 + 2C^2H^2O^3 - 4HO$ .
Dipalmitine.....	$C^64H^64O^6$	= $C^2H^2O^3 + 2C^62H^62O^3 - 4HO$ .
Distéarine.....	$C^104H^104O^6$	= $C^2H^2O^3 + 2C^102H^102O^3 - 4HO$ .
Di-arachine.....	$C^112H^112O^6$	= $C^2H^2O^3 + 2C^110H^110O^3 - 4HO$ .
Benzochlorhydrine.....	$C^2H^2ClO^5$	= $C^2H^2O^3 + C^2H^2O^3 + ClH - 4HO$ .
Stéarochlorhydrine.....	$C^52H^52ClO^5$	= $C^2H^2O^3 + C^50H^50O^3 + ClH - 4HO$ .
Acétochlorhydrine.....	$C^4H^4HO^5$	= $C^2H^2O^3 + C^2H^2O^3 + ClH - 4HO$ .

III. — Composés glycériques à 3 équivalents d'acide.

Tribromhydrine.....	$C^2H^2Br_3$	= $C^2H^2O^3 + 3BrH - 6HO$ .
Tri-acétine.....	$C^6H^6HO^9$	= $C^2H^2O^3 + 3C^2H^2O^3 - 6HO$ .
Tributyriue.....	$C^6H^6HO^9$	= $C^2H^2O^3 + 3C^2H^2O^3 - 6HO$ .
Tripalmitine.....	$C^192H^192O^9$	= $C^2H^2O^3 + 3C^190H^190O^3 - 6HO$ .
Tristéarine.....	$C^252H^252O^9$	= $C^2H^2O^3 + 3C^250H^250O^3 - 6HO$ .
Tri-arachine.....	$C^272H^272O^9$	= $C^2H^2O^3 + 3C^270H^270O^3 - 6HO$ .
Bromhydrodichlorhydrine.....	$C^2H^2Cl_2Br$	= $C^2H^2O^3 + BrH + 2ClH - 6HO$ .
Chlorhydrodibromhydrine.....	$C^2H^2Br_2Cl$	= $C^2H^2O^3 + ClH + 2BrH - 6HO$ .

Di-acétochlorhydrine.....	$C^{14}H^{11}ClO^6 = C^8H^8O^6 + 2C^3H^4O^4 + ClH - 6HO.$
Acétodichlorhydrine.....	$C^{10}H^8Cl_2O^4 = C^8H^8O^6 + C^2H^2O^4 + 2Cl - 6HO.$
Acétochlorhydrobromhydrine.	$C^{10}H^8ClBrO^4 = C^8H^8O^6 + C^2H^2O^4 + ClH + BrH - 6HO.$

## MANNITE.

Mannite cristallisée.....	$C^6H^{10}O^6$
Mannitane.....	$C^6H^{10}O^5 = C^6H^{10}O^2, 3HO.$
Mannide.....	$C^6H^{10}O^4$

## I. — Composés mannitiques à 1 équivalent d'acide.

Mannite chlorhydrique.....	$C^6H^9ClO^3 = C^6H^8O^5 + ClH - 2HO.$
— acétique.....	$C^8H^9O^7 = C^6H^8O^5 + C^2H^2O^4 - 2HO.$
Mannite butyrique.....	$C^{14}H^{13}O^7 = C^6H^8O^5 + C^8H^5O^4 - 2HO.$
— palmitique.....	$C^{18}H^{17}O^7 = C^6H^8O^5 + C^{12}H^{12}O^4 - 2HO.$
Acide mannisulfurique.....	$2SO^3.C^6H^8O^5$

## II. — Composés mannitiques à 2 équivalents d'acide.

Mannite dibutyrique.....	$C^{22}H^{20}O^9 = C^6H^8O^5 + 2C^8H^5O^4 - 4HO.$
— distéarique.....	$C^{28}H^{26}O^{11} = C^6H^8O^5 + 2C^{14}H^{10}O^4 - 2HO.$

## III. Composés mannitiques à 3 équivalents d'acide.

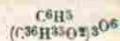
Mannite tristéarique.....	$C^{42}H^{40}O^{14} = C^6H^8O^5 + 3C^{14}H^{10}O^4 - 6HO.$
— tribenzoïque.....	$C^{48}H^{46}O^{14} = C^6H^8O^5 + 3C^{14}H^{10}O^4 - 6HO.$
— trinitrique.....	$C^9H^{12}O^{13} = C^6H^8O^5 + 3C^3H^4O^4 - 6HO.$
Acide mannitartrique.....	$C^{30}H^{30}O^{15} = C^6H^8O^5 + 3(C^8H^{10}O^4, 2HO) - 6HO.$

Ce dernier acide est tribasique.

D'autres matières sucrées (dulcine, quercite, sorbine, glucose, sucre de lait) peuvent aussi former avec les acides des composés bien définis, notamment avec l'acide tartrique. La plupart de ces combinaisons se comportent comme des acides, qui peuvent être monobasiques, bibasiques ou tribasiques.

(M. BERTHELOT.)

On peut considérer la glycérine comme dérivant du type  $H^3O^6$  dans lequel  $H^3$  est remplacé par le radical triatomique  $C^3H^5$ , qui est la glycérine; la glycéryle, dans cette théorie, s'exprime par la formule  $\frac{C^3H^5}{H^3}O^6$ . En présence des acides, la glycérine perd successivement 3 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 3 équivalents de radicaux acides; ce qui produit 3 séries de composés. La tristéarine devient alors :



(M. WURTZ.)

**Préparation de la glycérine.** — La glycérine peut être obtenue en soumettant presque tous les corps gras neutres à l'action prolongée de l'oxyde de plomb et de l'eau; mais on emploie ordinairement pour cette préparation l'huile d'olive ou l'axonge. Le mélange doit être maintenu en ébullition, et l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par une nouvelle quantité d'eau chaude. Le sel de plomb (emplâtre simple), étant insoluble et très-dense, se sépare facilement de l'eau: celle-ci tient en dissolution de la glycérine mêlée seulement à une petite quantité d'oxyde de plomb qu'on précipite en dirigeant dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution est concentrée d'abord à feu nu, et en dernier lieu, au bain-marie, dans une étuve ou dans le vide.

Si la glycérine trouvait un jour quelque importante application dans l'industrie, on pourrait s'en procurer facilement de grandes quantités. En effet, la saponification du suif par la chaux donne lieu à un savon calcaire et à des eaux très-riches en glycérine, qui sont le plus souvent perdues dans les fabriques de bougies stéariques. Ces eaux, traitées par un courant d'acide carbonique, donneraient, par une évaporation convenable, de la glycérine presque pure.

On peut obtenir la glycérine par une autre méthode qui ne donne peut-être pas cette substance avec autant de facilité que les procédés de saponification précédents, mais qui est curieuse au point de vue théorique, et semble démontrer, jusqu'à un certain point, la préexistence de la glycérine anhydre et des acides gras dans les corps gras neutres. Ce procédé consiste à dissoudre l'huile de ricin dans l'alcool absolu et à faire passer dans la dissolution un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Le mélange, traité par l'eau et séparé de la matière grasse qui le surnage, est évaporé à consistance sirupeuse et mis en contact avec de l'éther. La partie insoluble dans ce liquide, après avoir été desséchée dans le vide, présente toutes les propriétés de la glycérine.

(\*) ACROLÉINE.  $C^3H^4O^2$ . — ACIDE ACROLÉIQUE.  $C^3H^3O^3, HO.$

La glycérine, soumise à l'action de la chaleur, distille en éprouvant toutefois une décomposition partielle. La partie qui se détruit donne naissance à une petite quantité d'acroléine, à des huiles empyreumatiques, à des gaz inflammables, et laisse dans le vase distillatoire un résidu de charbon.

L'acroléine, dont la présence dans la distillation des corps gras

à base de glycérine est caractéristique, peut être préparée de la manière suivante : on distille dans un courant d'acide carbonique un mélange d'acide phosphorique anhydre et de glycérine concentrée. Le produit de la distillation est liquide et composé de trois couches distinctes : la plus dense consiste en une huile épaisse; celle du milieu est aqueuse, et la couche supérieure contient l'acroléine. On distille l'acroléine impure une première fois sur de l'oxyde de plomb, et une seconde sur du chlorure de calcium.

L'acroléine est un liquide huileux, très-volatil, limpide, soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que dans l'éther et l'alcool. Elle irrite vivement les yeux et le nez. Sa composition ne diffère de celle de la glycérine que par les éléments de 4 équivalents d'eau.

L'acroléine anhydre se solidifie lentement au contact de l'air et se change en un nouvel acide, l'acide acroléique ou acrylique.

L'oxyde d'argent est réduit, même à froid, par l'acroléine, qui se change aussitôt en acide acrylique. Cet acide s'unit en même temps à l'oxyde d'argent, dont on peut le séparer par l'hydrogène sulfuré.

L'acide acrylique est liquide, incolore, volatil, d'une saveur franchement acide, d'une odeur de viande marinée. Il forme avec les bases des sels qui sont tous très-solubles. Il réduit l'oxyde d'argent en produisant, comme l'acide formique, de l'eau et de l'acide carbonique.

L'éther acrylique bout à 63 degrés; il a une odeur de raifort.

L'acroléine, conservée dans l'eau, se change à la longue en acides acétique, formique et acrylique, et une substance qui a été nommée *disacryle*,  $C^{12}H^{10}O^4$  (M. Redtenbacher).

La disacryle est blanche, pulvérulente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les essences, les huiles grasses, les acides et les alcalis. La potasse en fusion s'unit à la disacryle, et les acides l'en séparent sans qu'elle subisse d'altération.

(\*) SAPONIFICATION SULFURIQUE.

Les corps gras, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, présentent une série de phénomènes d'une grande netteté, que l'on désigne sous le nom de *saponification sulfurique* (1).

On sait qu'un corps gras neutre traité par la potasse se dédouble toujours en glycérine et en acide gras : l'acide sulfurique peut, comme les alcalis, opérer le dédoublement des corps gras

(1) Fremy, *Recherches sur la saponification sulfurique*.

neutres en acides gras et en glycérine. Tel est le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur les corps gras dans la saponification sulfurique; mais il se produit d'abord des phénomènes secondaires qui tiennent à la nature même de l'acide qui a été employé pour opérer le dédoublement.

Ainsi, l'oléine, la margarine et la stéarine se combinent intégralement avec l'acide sulfurique pour former des acides *sulfo-gras*; et ce n'est qu'à la longue que ces corps neutres se dédoublent en acides gras et en glycérine. De plus, les acides gras et la glycérine jouissent eux-mêmes de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des acides doubles; aussi, lorsque les premiers acides sulfo-gras se décomposent, obtient-on quatre nouveaux acides doubles, qui sont les acides *sulfo-glycérique*, *sulfo-margarique*, *sulfo-stéarique* et *sulfoléique*. Ces acides se décomposent sous l'influence de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique et de la glycérine et laissent en même temps précipiter les acides oléique, margarique et stéarique. On voit donc que, dans la saponification sulfurique, la glycérine et les acides gras qui se produisent résultent de la décomposition, sous l'influence de l'eau, des acides doubles qui se sont d'abord formés.

Les acides gras qui prennent naissance dans la saponification sulfurique sont quelquefois identiques à ceux qui dérivent de la saponification par les alcalis; dans d'autres cas, ils diffèrent des acides ordinaires par les éléments de l'eau.

Les acides sulfo-gras formés par la combinaison des acides gras liquides avec l'acide sulfurique sont beaucoup plus stables que ceux qui sont produits par les acides solides. Ils sont solubles dans l'eau; leur saveur est amère; l'eau ne les décompose que très-lentement à la température ordinaire, mais cette décomposition est très-rapide lorsqu'on fait bouillir leur dissolution.

Quand on fait dissoudre dans l'eau froide un mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfo-margarique, et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps à la température ordinaire, l'acide sulfo-margarique se décompose presque complètement avant que la décomposition de l'acide sulfoléique ait commencé: cette différence dans la stabilité des deux acides sulfo-gras permet d'isoler les produits de leur décomposition.

Les acides sulfo-gras sont solubles dans l'eau pure et entièrement insolubles dans une eau qui tient en dissolution des sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, etc. Cette propriété a été mise à profit pour la purification des acides sulfo-gras.

Les acides sulfo-gras sont insolubles dans l'eau qui contient des acides en excès.

## (\*) Action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive.

L'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive a été examinée avec soin. Ce que nous dirons de la saponification sulfurique de cette huile est applicable aux autres corps gras.

L'huile d'olive peut être considérée comme un mélange ou une combinaison d'oléine et de margarine. Lorsqu'on traite cette huile par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, on forme d'abord des combinaisons de margarine et d'acide sulfurique, d'oléine et d'acide sulfurique, qui ne tardent pas à se doubler : 1° en acide sulfo-glycérique ; 2° en acide sulfo-margarique (combinaison d'acide sulfurique et d'acide margarique) ; 3° en acide sulfooléique (combinaison d'acide oléique et d'acide sulfurique). Quand on reprend la masse par l'eau, l'acide sulfo-glycérique reste en dissolution, tandis que les deux acides sulfo-gras forment à la surface du liquide une masse sirupeuse qui est insoluble dans l'eau acide. En décantant cette eau et la remplaçant par de l'eau pure, on opère la dissolution des deux acides sulfo-gras. Cette liqueur, abandonnée à elle-même, se décompose lentement et donne naissance à quatre acides gras nouveaux (Fremy).

Le premier, isomérique avec l'acide margarique, a été nommé *acide métamargarique*. Son point de fusion est à 50 degrés, tandis que celui de l'acide margarique est à 60 degrés ; il cristallise en petites lames micacées.

Le second, l'*acide hydromargarique*, diffère de l'acide margarique par 2 équivalents d'eau et fond à 68 degrés ; il cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux.

Le troisième acide, l'*acide méta-oléique*, est isomérique avec l'acide oléique ; il est à peine soluble dans l'alcool. Cette propriété permet de le distinguer facilement de l'acide oléique, qui se dissout dans l'alcool en toutes proportions.

Enfin, le quatrième acide est liquide ; il est représenté dans sa composition par de l'acide oléique hydraté. On l'a nommé *acide hydroléique*.

Les deux acides liquides dont nous venons de parler, les acides méta-oléique et hydroléique, soumis à la distillation, se décomposent en donnant naissance à deux carbures d'hydrogène liquides, isomériques avec le gaz oléfiant. L'un, l'*oléène*, bout à 55 degrés : sa formule est  $C^{12}H^{12}$  ; le second, l'*élaène*, bout à 110 degrés : sa formule est  $C^{18}H^{18}$ .

## Action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras.

L'action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras a été

jusqu'à présent peu étudiée : on sait cependant que le suif et le beurre, traités par l'acide sulfurique, donnent des acides qui ont exactement la même composition que ceux qui se produisent par l'action des alcalis.

En voyant, du reste, avec quelle facilité les corps gras neutres se transforment en acides gras, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, il était permis de croire que la saponification sulfurique serait employée un jour dans la fabrication des bougies stéariques.

Cette prévision s'est réalisée : il existe, en effet, un procédé de fabrication des bougies stéariques qui est fondé en grande partie sur la saponification sulfurique.

## PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES.

Les trois substances qui constituent la plupart des corps gras, soit d'origine végétale, soit d'origine animale, sont la *stéarine*, la *margarine* et l'*oléine*. On comprend dès lors que les huiles végétales et les graisses animales doivent offrir un grand nombre de propriétés communes. Le plus souvent, la petite quantité de matières colorantes, sapides ou odorantes, qu'elles contiennent, modifie à peine leurs propriétés chimiques.

Les corps gras qui existent dans les graines des végétaux sont ordinairement enfermés dans des cellules ; la chaleur ne suffirait pas pour rompre ces cellules, il faut les briser par trituration ; on comprime ensuite à la presse les graines dont les cellules ont été brisées, et souvent on ajoute l'action de la chaleur à celle de la pression.

Dans quelques cas, on déplace la matière grasse contenue dans les graines en soumettant celles-ci à l'action de l'eau ; il est rare qu'on emploie les dissolvants pour extraire les huiles des végétaux.

Les huiles ont une consistance tout à fait variable : quelques-unes peuvent rester liquides sous l'influence d'un froid assez considérable ; d'autres, comme l'huile d'olive, se solidifient toujours en hiver ; quelques-unes enfin présentent une consistance de graisse : tels sont les beurres de palme, de coco et de cacao.

Les huiles sont plus légères que l'eau ; leur densité varie entre 0,919 et 0,970.

L'air agit différemment sur elles : les unes sèchent rapidement, et sont nommées *huiles siccatives* ; d'autres, au contraire, portent le nom d'*huiles non siccatives*, et ne se résinifient que très-lentement.

Pendant leur dessiccation, les huiles absorbent de l'oxygène. Cette absorption se fait régulièrement; elle est favorisée par l'action de la chaleur. Ainsi une huile de noix, qui en six mois n'avait absorbé que 20 à 30 fois son volume d'oxygène, a pu absorber 80 volumes d'oxygène dans le mois suivant (Th. de Saussure).

Lorsqu'une huile s'oxyde à l'air, sa température s'élève rapidement, et l'on cite des exemples d'incendies causés par l'inflammation spontanée des huiles au moment de leur oxydation. Ces sortes de combustions sont assez fréquentes lorsque les huiles sont divisées par certaines matières organiques, comme le coton.

Des huiles que l'on conserve dans des caves peuvent absorber une assez grande quantité d'oxygène pour que l'atmosphère de ces caves devienne impropre à la respiration.

On admet généralement que les huiles sont formées par le mélange ou la combinaison de la margarine avec l'oléine.

On trouve dans les huiles des oléines de différentes natures, les huiles non siccatives diffèrent des huiles siccatives, non-seulement par leurs propriétés, mais aussi par leur composition (Boudet et Pelouze).

L'oléine des huiles non siccatives peut se transformer en une matière solide (*Vélaidine*) sous l'influence des acides azotique et hypo-azotique, ou par l'action de l'azotate de protoxyde de mercure, lorsque ce sel, ayant été préparé à froid, contient en dissolution une certaine quantité d'acide hypo-azotique. Ce fait important, découvert par Poutef de Marseille, a été ensuite examiné avec soin par M. Félix Boudet; il peut servir à reconnaître différents mélanges d'huiles. L'huile d'olive, en effet, se solidifie sous l'influence du proto-azotate de mercure, tandis que l'huile de graines, et particulièrement celle d'œillette, qu'on emploie souvent pour frauder l'huile d'olive, ne se solidifie pas. En soumettant donc un mélange d'huile d'olive et d'huile de graines à l'action du proto-azotate de mercure, on peut en quelque sorte, d'après la consistance que prend le mélange, reconnaître la proportion des huiles qui le constituent.

Les huiles, exposées à l'air, deviennent acides et contractent une odeur désagréable: c'est ce phénomène qui porte le nom de *rancissement*; l'huile, dans ce cas, éprouve une espèce de fermentation qui est due à l'influence des corps azotés qu'elle tient en dissolution. On peut éviter, jusqu'à un certain point, le rancissement des huiles en les chauffant fortement; la chaleur coagule la matière azotée et en paralyse l'action.

Les huiles, soumises à l'influence de la chaleur, se transforment d'abord en acide margarique, en acide oléique et en glycé-

rine; elles donnent ensuite naissance aux produits de décomposition de ces trois corps.

Le chlore et le brome agissent sur les huiles et forment des produits bromés et chlorés qui n'ont pas encore été examinés.

L'action de l'acide azotique sur les différentes huiles donne naissance d'abord à un acide particulier, et produit en outre constamment des acides cyanhydrique et œnanthylque (M. Larrivière).

(\*) HUILE D'OLIVE.

Cette huile s'obtient principalement en Provence, en Italie, en Espagne et sur les côtes d'Afrique. On récolte les olives quelque temps avant leur maturité; on les écrase et on les presse à froid: cette première opération donne de l'*huile fine* ou *vierge*. Pour retirer une nouvelle quantité d'huile des olives comprimées, on les soumet à l'action de l'eau chaude, qui donne une huile de deuxième qualité. Il existe encore, dans le commerce, une huile d'olive de qualité inférieure, qu'on obtient en abandonnant à la fermentation les olives entières ou le résidu qu'elles laissent après la compression.

Dans l'extraction de l'huile d'olive, il faut avoir soin de presser les olives dès qu'elles sont écrasées; car en attendant quelque temps, il se manifeste dans la masse une sorte de fermentation qui nuit beaucoup à la qualité de l'huile.

L'huile d'olive commence à se congeler à quelques degrés au-dessus de zéro; elle rancit facilement, ce qui tient à l'altération d'une matière qu'elle tient en dissolution et qui lui donne sa saveur agréable. Sa densité à 12 degrés est égale à 0,9192. Elle est solidifiée rapidement par l'azotate de protoxyde de mercure. Pour l'essayer, on la bat avec le douzième de son poids de ce sel: on reconnaît ainsi la présence d'un dixième et souvent d'un vingtième d'huile d'œillette dans l'huile d'olive. Ce procédé d'essai est suffisant, car, au-dessous d'un dixième, la fraude ne présente plus d'intérêt.

L'huile d'olive refroidie, comprimée, puis traitée à diverses reprises par l'éther, laisse cristalliser confusément une matière blanche dont le point de fusion ne peut être porté au delà de 20 degrés. Cette matière est une véritable combinaison d'oléine et de margarine, que la saponification transforme en un mélange d'acide oléique, d'acide margarique et de glycérine.

(\*) HUILE DE LIN.

Cette huile s'extrait des semences du lin commun qui en four-

nissent un peu plus du cinquième de leur poids. Elle a une couleur jaunâtre et une odeur faible. Sa densité est représentée par 0,939 à 12 degrés. C'est une des huiles que le froid congèle le plus difficilement; elle ne se solidifie qu'à 15 ou 20 degrés au-dessous de zéro. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid, dans 5 parties d'alcool bouillant, et dans 1,6 partie d'éther.

L'huile de lin est une des huiles les plus siccatives. Cette propriété, si utile pour la fabrication des vernis gras et la préparation des couleurs à l'huile, devient beaucoup plus prononcée dans l'huile de lin qui a été soumise pendant quelques heures à l'ébullition avec de la litharge ou du bi-oxyde de manganèse. La dessiccation de l'huile de lin est due à une absorption d'oxygène. Au bout de quelques années d'exposition à l'air, elle se résinifie complètement.

L'huile de lin lithargyrée sert à préparer l'encre des imprimeurs, les vernis noirs sur cuir, les taffetas gommés, etc. On peut lui donner la consistance et, jusqu'à un certain point, l'élasticité du caoutchouc, et l'employer à préparer des sondes et plusieurs autres instruments de chirurgie.

L'huile de lin et les autres huiles siccatives ne donnent pas d'oléine avec l'acide hypo-azotique, elles restent liquides en présence de cet acide. Ces mêmes huiles contiennent une proportion d'hydrogène beaucoup moins considérable que les huiles siccatives. Les acides liquides retirés des huiles siccatives ne donnent pas d'acide oléique et contiennent moins d'hydrogène que les acides gras des huiles non siccatives (Boudet et Pelouze).

L'huile de lin fraîche et pressée à froid est facilement saponifiable; elle produit avec la soude un savon jaune et mou. L'acide chlorhydrique sépare de la dissolution aqueuse de ce savon une huile liquide qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide margarique. L'acide gras liquide extrait de l'huile de lin est différent de l'acide oléique; on l'a nommé *acide linoléique*. L'acide linoléique a pour formule  $C^{18}H^{30}O^2$ , HO (M. Sacc).

L'huile de lin, chauffée avec l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau, prend une belle couleur rouge et donne lieu à un dégagement de gaz sans odeur nitreuse. En prolongeant l'action de l'acide azotique sur cette huile, les vapeurs nitreuses apparaissent en abondance, et il se forme dans le mélange une espèce de membrane visqueuse, élastique, présentant, quand on l'étire, l'éclat de la soie. Cette substance jaunit bientôt et se solidifie en se changeant en une résine d'un brun rouge qui est mêlée à de l'acide margarique. L'eau mère acide

laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

L'huile de lin donne, par l'action de l'acide azotique, les acides pimélique, subérique, succinique et tous les produits de l'oxydation de l'acide margarique.

L'huile de lin, exposée à une haute température, forme une glu épaisse comme de la térébenthine. En faisant bouillir pendant plusieurs heures ce résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient une matière de consistance emplastique qui durcit par l'exposition à l'air. Cette matière s'amollit, sans toutefois se fondre, par la chaleur de l'eau bouillante et acquiert une grande élasticité; elle a beaucoup de ressemblance avec le caoutchouc ordinaire. Elle se gonfle considérablement dans l'éther et se dissout dans l'essence de térébenthine et dans le sulfure de carbone; une dissolution de potasse concentrée la durcit: elle se dissout, au contraire, dans les liqueurs alcalines très-étendues, et reproduit par les acides un corps semblable au caoutchouc. Elle est très-soluble dans une dissolution alcoolique de potasse caustique: les acides la précipitent de cette dissolution.

La transformation des huiles siccatives, et en particulier de l'huile de lin, en une espèce de caoutchouc (*caoutchouc des huiles*), provoqueront sans doute quelques nouvelles applications de cette huile.

La dissolution étherée du *caoutchouc des huiles* peut servir à préparer des étoffes imperméables (M. Jonas).

Les huiles fournissent une quantité d'autant plus grande de ce caoutchouc qu'elles sont plus siccatives; les huiles de noix et de lin en donnent 8 ou 10 fois autant que l'huile d'aillette.

## (\*) HUILE DE RICIN.

Cette huile, qui est très-employée en médecine comme purgatif, se distingue des autres huiles par sa solubilité dans l'alcool et par les produits de sa saponification, qui sont différents de ceux formés par les autres huiles.

Cette huile a été surtout étudiée par MM. Bussy et Lecanu.

Parmi les produits de la saponification de l'huile de ricin par la potasse se trouve un acide qui a reçu le nom d'*acide ricinoléique*  $C^{28}H^{50}O^5$ , HO.

Cet acide donne, par la distillation avec de la potasse très-concentrée, du sébate de potasse, de l'hydrogène et une huile

volatile, transparente, oléagineuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, d'une saveur aromatique et agréable, qui a pour formule  $C^{16}H^{32}O^2$ . Cette substance se comporte dans ses réactions comme l'alcool caprylique (Bouis).

(\*) HUILE DE PALME.

Cette huile est retirée par expression des amandes du fruit d'une espèce de palmier qui croît principalement en Guinée et au Sénégal.

L'huile de palme fond à 29 degrés; elle a une odeur agréable, une couleur jaune; on la décolore en la soumettant à l'action combinée de l'air, de l'eau et d'une température d'environ 100 degrés.

L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre, fusible à 50 degrés, la *palmitine*, que les alcalis hydratés transforment en glycérine et en *acide palmitique*. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec une matière colorante jaune et un ferment qui transforme peu à peu la palmitine en glycérine et en acide palmitique. L'huile de palme récente ne contient que de très-faibles quantités d'acides gras libres, mais elle s'acidifie peu à peu et subit une véritable *saponification spontanée*. Son point de fusion s'élève alors, et elle peut contenir au bout d'un temps suffisant jusqu'aux quatre cinquièmes de son poids d'acide libre (Boudet et Pelouze).

Les corps gras soumis à l'action du suc pancréatique présentent un phénomène semblable. Ce suc détermine en quelques heures la transformation des corps gras neutres en acides gras et en glycérine (MM. Bernard et Barreswil).

(\*) ACIDE PALMITIQUE.  $C^{32}H^{64}O^4 = C^{32}H^{62}O^3.HO$ .

Cet acide a été découvert dans le savon d'huile de palme, dont il constitue la plus grande partie (Fremy). Il est identique à l'acide éthérique, et très-probablement aussi à l'acide qui prend naissance quand on traite par la potasse fondue plusieurs corps gras, et particulièrement les acides oléique et élaidique.

L'acide palmitique pur fond à 58 degrés. La distillation l'altère légèrement; elle abaisse son point de fusion, mais on retrouve la plus grande partie de cet acide en le faisant cristalliser dans l'alcool. L'éther qu'il forme, lorsqu'on traite la dissolution alcoolique par le gaz acide chlorhydrique, a pour formule  $C^{32}H^{62}O^3.C^2H^5O$ .

L'acide palmitique cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes qui ressemblent à l'acide margarique. Le chlore l'altère en produisant de l'acide chlorhydrique et divers acides gras chlorés.

L'acide palmitique impur, tel qu'on l'obtient directement en décomposant le savon d'huile de palme par un acide, contient, indépendamment de l'acide palmitique et d'un acide liquide, un nouvel acide volatil, fusible à 51 degrés, complètement inaltérable par l'acide azotique, et qui a pour formule  $C^{31}H^{61}O^4$ . La composition de cet acide (*acide palmitonique*) a été confirmée par les analyses de plusieurs sels et de l'éther palmitonique.

L'acide palmitique se transforme en acide palmitonique, lorsqu'on expose pendant longtemps au contact de l'air le premier de ces acides à une température de 250 à 300 degrés. 1 équivalent de carbone et 1 équivalent d'hydrogène sont enlevés à l'état d'acide carbonique et d'eau.

L'huile de palme est l'objet d'un commerce considérable, surtout en Angleterre, où l'on emploie annuellement une vingtaine de millions de kilogrammes de cette huile à la fabrication des savons et des bougies. Après l'avoir décolorée, on peut en séparer, par une pression convenablement ménagée, une huile liquide et une substance solide, fusible entre 45 et 49 degrés (palmitine presque pure), avec laquelle on fait directement des bougies. L'huile fluide et l'huile dans son état naturel servent à fabriquer des savons.

(\*) BEURRE DE CACAO.

Pour extraire le beurre de cacao des fèves de cacao, on les réduit dans un mortier légèrement chauffé en une pâte que l'on mêle avec une petite quantité d'eau et que l'on exprime dans une toile entre deux plaques métalliques préalablement chauffées dans l'eau bouillante.

Le beurre de cacao présente une saveur et une odeur agréables; il est blanc, demi-transparent, insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Après un grand nombre de cristallisations dans l'éther, il fond à 29 degrés. Sa densité est égale à 0,91.

La partie solide du beurre de cacao, séparée de la partie liquide, qui paraît être de l'oléine, semble être une combinaison définie d'oléine et de stéarine (Boudet et Pelouze).

(\*) ACIDE CENANTHIQUE.  $C^{14}H^{13}O^2,HO$ .

L'acide cenantanique libre ou combiné avec l'éther *ether cenantanique* a été trouvé dans le vin (MM. Liebig et Pelouze). Ce même éther se rencontre dans l'eau-de-vie de marc, où il se trouve mêlé avec de l'alcool amylique (M. Balard).

On peut facilement obtenir l'acide cenantanique en traitant l'éther cenantanique par une dissolution chaude et concentrée de potasse ou de soude caustique. Il se dégage de l'alcool et il reste un savon qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide cenantanique se sépare immédiatement et vient former, à la surface de la liqueur, une couche huileuse qu'on décante et qu'on lave à l'eau chaude. L'acide est ensuite desséché sur le chlorure de calcium ou dans le vide.

L'acide cenantanique est incolore, sans saveur ni odeur bien sensibles; il a une consistance butyreuse, il est très-fusible, rougit le tournesol, et se dissout en proportion considérable dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Son point d'ébullition s'élève peu à peu de 260 à 295 degrés. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide hydraté. L'acide qui distille ensuite est anhydre et a pour formule  $C^{14}H^{13}O^2$ .

L'acide cenantanique anhydre a un point d'ébullition et un point de fusion plus élevés que l'acide monohydraté. Il se combine directement avec l'eau et reproduit l'acide ordinaire.

(\*) ÉTHÉR CENANTHIQUE.  $C^{14}H^{13}O^2, C^2H^5O$ .

Cet éther existe dans tous les vins et leur communique l'odeur particulière qui les caractérise.

Lorsqu'on soumet à la distillation de grandes quantités de vin ou de lie de vin, on obtient, à la fin de l'opération, une substance huileuse qui est un mélange d'acide et d'éther cenantaniques. L'éther brut, soumis à une distillation ménagée, laisse distiller l'éther cenantanique presque pur, si l'on a soin de ne recueillir que le premier quart du produit.

On peut obtenir plus facilement l'éther pur, en agitant l'éther brut avec une dissolution chaude de carbonate de soude qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange, devenu laiteux, doit être soumis pendant quelques instants à l'ébullition: l'éther s'en sépare et forme, à la surface du liquide

aqueux, une couche que l'on peut enlever facilement. En faisant subir à l'éther un second traitement semblable au premier et l'agitant ensuite avec du chlorure de calcium, on l'obtient tout à fait pur.

L'éther cenantanique est liquide, très-fluide, d'une saveur acre et désagréable, d'une odeur de vin excessivement forte et pressée enivrante. Il est très-soluble dans l'alcool et les éthers. Sa densité est égale à 0,862; il bout à 230 degrés; sa vapeur, qui est très-inflammable, a une densité représentée par 10,477. Un volume de cet éther est formé d'un demi-volume d'acide cenantanique et d'un demi-volume d'éther.

L'éther cenantanique est décomposé par les alcalis hydratés avec beaucoup plus de facilité que les autres éthers gras. Il n'est altéré ni par les carbonates alcalins ni par l'ammoniaque.

Pour reproduire l'éther cenantanique, on chauffe à 130 degrés un mélange de 5 parties de sulfovinat de potasse et de 1 partie d'acide cenantanique hydraté. Il se forme, à la surface du mélange, un liquide huileux composé d'éther et d'acide cenantaniques; on sépare ce dernier acide par une dissolution chaude de carbonate alcalin.

L'éther cenantanique de l'esprit de bois  $C^{14}H^{13}O^2, C^2H^5O$ , peut être préparé en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide cenantanique (M. Cahours).

L'éther cenantanique n'existe pas dans le jus de raisin; on doit donc le considérer comme un produit de la fermentation. L'odeur des vins vieux, beaucoup plus forte que celle des vins nouveaux, semble indiquer que l'éther cenantanique continue à se former pendant le travail qui suit la fermentation.

(\*) MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE.

(\*) GRAISSE HUMAINE.

La graisse humaine ne donne, par la saponification, que de l'acide oléique et de l'acide margarique: on la considère donc comme un mélange d'oléine et de margarine.

L'oléine que l'on trouve dans la graisse humaine appartient à la série des oléines non siccatives, car l'acide hypo-azotique la transforme en élaïdine.

(\*) SUIF.

On désigne sous le nom de *sulf* les différentes graisses des herbivores. Les masses de graisse extraites par les bouchers portent

(\*) ACIDE CENANTHIQUE.  $C^{14}H^{13}O^2,HO$ .

L'acide cenantanique libre ou combiné avec l'éther *ether cenantanique* a été trouvé dans le vin (MM. Liebig et Pelouze). Ce même éther se rencontre dans l'eau-de-vie de marc, où il se trouve mêlé avec de l'alcool amylique (M. Balard).

On peut facilement obtenir l'acide cenantanique en traitant l'éther cenantanique par une dissolution chaude et concentrée de potasse ou de soude caustique. Il se dégage de l'alcool et il reste un savon qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide cenantanique se sépare immédiatement et vient former, à la surface de la liqueur, une couche huileuse qu'on décante et qu'on lave à l'eau chaude. L'acide est ensuite desséché sur le chlorure de calcium ou dans le vide.

L'acide cenantanique est incolore, sans saveur ni odeur bien sensibles; il a une consistance butyreuse, il est très-fusible, rougit le tournesol, et se dissout en proportion considérable dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Son point d'ébullition s'élève peu à peu de 260 à 295 degrés. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide hydraté. L'acide qui distille ensuite est anhydre et a pour formule  $C^{14}H^{13}O^2$ .

L'acide cenantanique anhydre a un point d'ébullition et un point de fusion plus élevés que l'acide monohydraté. Il se combine directement avec l'eau et reproduit l'acide ordinaire.

(\*) ÉTHER CENANTHIQUE.  $C^{14}H^{13}O^2, C^2H^5O$ .

Cet éther existe dans tous les vins et leur communique l'odeur particulière qui les caractérise.

Lorsqu'on soumet à la distillation de grandes quantités de vin ou de lie de vin, on obtient, à la fin de l'opération, une substance huileuse qui est un mélange d'acide et d'éther cenantaniques. L'éther brut, soumis à une distillation ménagée, laisse distiller l'éther cenantanique presque pur, si l'on a soin de ne recueillir que le premier quart du produit.

On peut obtenir plus facilement l'éther pur, en agitant l'éther brut avec une dissolution chaude de carbonate de soude qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange, devenu laiteux, doit être soumis pendant quelques instants à l'ébullition: l'éther s'en sépare et forme, à la surface du liquide

aqueux, une couche que l'on peut enlever facilement. En faisant subir à l'éther un second traitement semblable au premier et l'agitant ensuite avec du chlorure de calcium, on l'obtient tout à fait pur.

L'éther cenantanique est liquide, très-fluide, d'une saveur acre et désagréable, d'une odeur de vin excessivement forte et pressée enivrante. Il est très-soluble dans l'alcool et les éthers. Sa densité est égale à 0,862; il bout à 230 degrés; sa vapeur, qui est très-inflammable, a une densité représentée par 10,477. Un volume de cet éther est formé d'un demi-volume d'acide cenantanique et d'un demi-volume d'éther.

L'éther cenantanique est décomposé par les alcalis hydratés avec beaucoup plus de facilité que les autres éthers gras. Il n'est altéré ni par les carbonates alcalins ni par l'ammoniaque.

Pour reproduire l'éther cenantanique, on chauffe à 130 degrés un mélange de 5 parties de sulfovinat de potasse et de 1 partie d'acide cenantanique hydraté. Il se forme, à la surface du mélange, un liquide huileux composé d'éther et d'acide cenantaniques; on sépare ce dernier acide par une dissolution chaude de carbonate alcalin.

L'éther cenantanique de l'esprit de bois  $C^{14}H^{13}O^2, C^2H^5O$ , peut être préparé en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide cenantanique (M. Cahours).

L'éther cenantanique n'existe pas dans le jus de raisin; on doit donc le considérer comme un produit de la fermentation. L'odeur des vins vieux, beaucoup plus forte que celle des vins nouveaux, semble indiquer que l'éther cenantanique continue à se former pendant le travail qui suit la fermentation.

(\*) MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE.

(\*) GRAISSE HUMAINE.

La graisse humaine ne donne, par la saponification, que de l'acide oléique et de l'acide margarique: on la considère donc comme un mélange d'oléine et de margarine.

L'oléine que l'on trouve dans la graisse humaine appartient à la série des oléines non siccatives, car l'acide hypo-azotique la transforme en élaïdine.

(\*) SUIF.

On désigne sous le nom de *sulf* les différentes graisses des herbivores. Les masses de graisse extraites par les bouchers portent

le nom de *suif en branches*; elles contiennent du suif proprement dit, et, de plus, des *membranes* animales qu'on enlève en faisant fondre le suif.

Deux procédés différents sont suivis pour la fonte du suif : le premier, qui est le *procédé des cretons*, consiste à faire chauffer simplement le suif en *branches*; dans ce cas, les membranes animales se crispent et *laissent* suinter les corps gras. Les résidus égouttés se nomment *pains de cretons*.

Le second procédé pour la fonte du suif a été décrit par M. Darcet, et porte le nom de *procédé à l'acide*. Le suif en branches est traité par l'acide sulfurique qui dissout ou désagrège les membranes. Le suif que l'on obtient ainsi est de belle qualité, mais il présente en été un inconvénient assez grave : l'acide sulfurique paraît avoir déterminé la séparation de l'oléine du suif; car le suif préparé à l'acide est grenu et laisse facilement suinter l'oléine.

On peut encore employer pour la fonte des suifs une petite quantité de soude caustique.

On doit considérer le suif comme un mélange de différents corps gras, qui sont : la stéarine, la margarine, l'oléine, et, de plus, une substance neutre, très-abondante dans le suif de bouc, qui a été nommée *hircine* (M. Chevreul).

Le suif donne par la saponification les acides oléique, stéarique, margarique et hircique. La proportion de ce dernier acide est extrêmement faible. Comme les acides solides sont prédominants dans les produits de la saponification du suif, ce dernier corps gras est presque toujours employé de préférence dans la fabrication des bougies stéariques.

## (\*) BEURRE.

La composition du beurre est très-complexe. Ce corps contient cinq substances neutres, qui sont l'oléine, la margarine, la butyrine, la caprine et la caproïne (M. Chevreul).

Ces corps gras, traités par les alcalis, se saponifient et se transforment en acides oléique, margarique, butyrique, caprique et caproïque.

Les acides caprique, caproïque et butyrique sont volatils et peuvent être séparés des acides oléique et margarique par la distillation. En profitant des différences de solubilité des sels de baryte formés par les acides volatils du beurre, on parvient à séparer ces différents acides les uns des autres.

Le beurre, lavé à l'eau chaude, refroidi et comprimé, donne,

par des cristallisations successives dans un mélange d'alcool et d'éther, une matière fusible à 48 degrés, qui présente les caractères de la margarine. Le corps gras liquide retiré du beurre par la compression est presque entièrement formé d'une substance différente de l'oléine, que la saponification transforme en glycérine et en un acide particulier, l'acide oléobutyrique, ayant pour formule  $C^{34}H^{50}O^3,HO$  (M. Broméis).

L'acide oléobutyrique présente quelque analogie avec l'acide oléique, mais il s'en distingue en ce que les produits de sa distillation ne contiennent pas d'acide sébacique.

Les proportions relatives des principes immédiats du beurre varient sans doute dans quelques circonstances. Le beurre frais présente la composition suivante :

Margarine .....	68
Butyroléine.....	30
Butyrine, caprine et caproïne.....	2
	100 (M. Brouéis.)

Le beurre est une des matières grasses les plus riches en margarine, mais il ne paraît pas contenir de stéarine. Les beurres rances servent quelquefois à la fabrication des bougies.

Le savon de beurre, distillé avec un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique faible, fournit jusqu'à cinq acides volatils, qui sont les acides butyrique, caproïque, caprique, caprylique et vaccinique. Ce dernier acide paraît remplacer, dans quelques circonstances, les acides butyrique et caproïque (M. Lerch).

(\*) ACIDE BUTYRIQUE.  $C^3H^5O^3,HO$ .

L'acide butyrique a été découvert, en 1814, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre. MM. Gélis et Pelouze ont produit artificiellement cet acide en soumettant à l'action prolongée des ferments, et particulièrement du caséum, un mélange de sucre de canne ou de glucose, d'eau et de carbonate de chaux (craie).

Toutes les matières neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées pour préparer l'acide butyrique. On en obtient avec le sucre incristallisable, le glucose, le sucre cristallisable, la dextrine, le sucre de lait, l'amidon et la gomme arabique. On peut employer indistinctement comme ferments, le caséum et les diverses espèces de fromages du commerce, le gluten, la fibrine (la viande), etc. Plusieurs plantes qui renferment un ferment azoté et une matière gommeuse ou sucrée,

mises en contact avec de l'eau et de la craie, donnent lieu à la formation d'une quantité plus ou moins considérable d'acide butyrique. La racine de guimauve, l'oignon de lis, les semences de coing, peuvent servir à préparer l'acide butyrique. Les blés avariés, dans lesquels il s'est établi une longue fermentation, produisent, ainsi que l'a indiqué le prince Lucien Bonaparte, de l'acide butyrique mêlé à de l'acide valérique. L'eau qui a été distillée sur du fromage de Limbourg contient un mélange d'acides butyrique, valérique, caprylique et caproïque.

La fermentation spontanée du tartre brut donne aussi naissance à un mélange d'acides butyrique et acétique, ou à un acide particulier dont la composition  $C^4H^8O^2$  correspond à des équivalents égaux d'acides butyrique et acétique, et qui est identique à l'acide métacétique (M. Nicklès).

L'acide butyrique est incolore, d'une transparence parfaite, d'une odeur qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et du beurre fort. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Si l'on ajoute à sa solution aqueuse du chlorure de calcium ou de l'acide chlorhydrique, l'acide butyrique s'en sépare et monte aussitôt à la surface du liquide.

L'acide butyrique a une saveur acide et brûlante, il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus énergiques. Un froid de  $-20$  degrés ne le congèle pas; il entre en ébullition vers  $164$  degrés. Sa densité de vapeur est égale à  $3,09$ , la formule  $C^4H^8O^2,HO$  correspond à 4 volumes de vapeur d'acide butyrique. La densité de vapeur de l'acide butyrique monohydraté, qui est  $3,68$  à  $177$  degrés, diminue comme celle de l'acide acétique, avec l'élévation de température jusqu'à  $260$  degrés, et à partir de ce terme jusqu'à  $330$  degrés, elle reste stationnaire (M. Cahours).

La densité de l'acide butyrique concentré est  $0,963$  à  $+13$  degrés. Les mélanges d'eau et d'acide butyrique présentent, relativement à leur densité, des phénomènes du même ordre que ceux qui ont été observés avec l'acide acétique. La densité n'augmente pas proportionnellement à la quantité d'eau, et un mélange de 3 équivalents d'eau et de 1 équivalent d'acide butyrique présente sensiblement la même densité que celle de l'acide monohydraté.

L'acide butyrique concentré dissout certains corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge et les huiles fixes (M. Barreswil).

Le chlore agit facilement sur l'acide butyrique, est absorbé en grande partie par cet acide, et produit, indépendamment de l'acide chlorhydrique, plusieurs acides butyriques chlorés.

Le premier de ces acides est liquide et incolore, d'une odeur

désagréable, analogue à celle de l'acide butyrique. Il a pour formule  $C^4H^7ClO^2,HO$ . Sous la double influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, il donne naissance à un acide plus riche en chlore, qui a pour composition  $C^4H^5Cl^2O^2,HO$ , et cristallise en prismes à base rhomboïdale, fusibles à  $140$  degrés.

La plupart des *butyrates* peuvent cristalliser. Lorsqu'on les met à la surface de l'eau, ils prennent un mouvement giratoire très-prononcé.

Le *butyrate de chaux* est beaucoup plus soluble à froid qu'à une température élevée; il se précipite presque entièrement lorsqu'on soumet à l'ébullition sa dissolution aqueuse.

*Préparation de l'acide butyrique.* — On dissout dans l'eau 1 kilogramme de glucose de manière à obtenir une liqueur marquant  $8$  à  $10$  degrés à l'aréomètre de Baumé; on y ajoute environ  $500$  grammes de craie et une quantité de fromage blanc ou de gluten représentant à l'état sec à peu près les  $8$  à  $10$  centièmes du poids du sucre. Le mélange est introduit dans un flacon et abandonné à lui-même dans un lieu chaud (la température étant de  $20$  à  $40$  degrés). La liqueur ne tarde pas à perdre sa limpidité et à devenir visqueuse; elle acquiert une odeur de lait aigri. Il s'en dégage des gaz presque entièrement formés d'acide carbonique; des cristaux se forment peu à peu et nagent dans le liquide, et leur volume venant à augmenter, tout le mélange se prend en masse. Dans cette première phase de l'opération, dont la durée peut varier beaucoup, mais qui est généralement terminée au bout d'un mois, le produit le plus abondant est l'acide lactique: la masse cristalline dont il vient d'être question est formée presque uniquement de lactate de chaux; aussi peut-on se servir de ce procédé pour préparer de grandes quantités d'acide lactique.

Dans la seconde période de la fermentation, le mélange reprend de la fluidité; l'acide lactique se change en acide butyrique, en laissant dégager de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Après un mois environ, tout dégagement de gaz cesse, et la dissolution ne contient plus pour ainsi dire que du butyrate de chaux. Une partie de ce sel trouble la transparence de la liqueur et se dépose. A peine peut-on constater dans le mélange la présence d'une petite quantité d'acide acétique.

Pour extraire du butyrate de chaux l'acide butyrique monohydraté et pur, on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique. Dans ce but, on délaye 1 kilogramme de butyrate de chaux dans  $3$  ou  $4$  kilogrammes d'eau à laquelle on ajoute  $300$  à  $400$  grammes d'acide chlorhydrique du commerce. On introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébulli-

tion, que l'on maintient jusqu'à ce qu'on ait obtenu environ 1 kilogramme de liquide distillé : ce liquide est un mélange d'eau, d'acides butyrique et chlorhydrique, et d'une petite quantité d'acide acétique. On le met en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la formation de deux liquides de densité différente. Celui qui se maintient à la partie supérieure est de l'acide butyrique, on l'enlève avec une pipette, ou bien on le décante; il est ensuite soumis à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières parties qui passent à la distillation sont plus ou moins aqueuses; on s'en sert pour préparer des butyrates; on peut ainsi les concentrer par une seconde distillation. Le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte assez rapidement vers 164 degrés, où il se maintient stationnaire. C'est un indice que l'acide qui distille est désormais concentré. On le recueille à part en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne contienne plus qu'une petite quantité d'acide mêlé d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et du butyrate de chaux. L'acide, maintenu pendant quelques instants en ébullition, est ainsi débarrassé de quelques traces d'acide chlorhydrique; on le distille alors de nouveau et on l'obtient parfaitement pur.

(\*) BLANC DE BALEINE.

La matière grasse qui se trouve dans le tissu cellulaire interposé entre les membranes du cerveau de diverses espèces de cachalots est formée d'une huile et d'une substance solide qui porte le nom de *cétine* ou de *sperma-ceti*. La matière huileuse présente la plus grande analogie avec les huiles végétales; elle est formée de margarine et d'oléine; elle contient en outre une substance neutre, la *phocénine*, qui, par la saponification, se transforme en glycérine et en acide phocénique. L'acide phocénique a pour formule  $C^{20}H^{30}O^3,HO$ . Il ressemble aux acides du beurre.

(\*) CÉTINE.  $C^{24}H^{38}O$ .

Cette substance fond à 49 degrés, et donne par le refroidissement une masse transparente qui sert à fabriquer les bougies diaphanes.

La cétine présente les propriétés générales des corps gras: elle peut cristalliser, soit par fusion, soit dans l'alcool ou l'éther, en belles lames brillantes, insolubles dans l'eau.

La cétine, soumise à l'influence des alcalis, se transforme en

un acide gras, l'*acide éthalique* ou *palmitique*, et en un nouvel alcool nommé *éthol* ou *alcool éthalique*.

L'acide éthalique est identique à l'acide que nous avons étudié précédemment sous le nom d'acide palmitique, et qui a été obtenu en saponifiant l'huile de palme.

(\*) ÉTHAL.  $C^{32}H^{50}O,HO$ .

L'éthal se prépare en saponifiant la cétine par la chaux. On traite la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'éthal et laisse l'étholate de chaux. L'éthal doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther.

L'éthal est solide: il entre en fusion à 48 degrés et se volatilise à l'abri de l'air sans éprouver aucune altération. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *cétène*, qui bout à 275 degrés, et dont la formule  $C^{32}H^{52}$  représente 4 volumes de vapeur.

L'éthal peut être considéré comme un véritable alcool. Lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, on le transforme en un acide, nommé *acide sulfocétique*, qui correspond à l'acide sulfovinique, et qui a pour formule  $2SO^3, C^{32}H^{50}O,HO$  (MM. Dumas et Péligot).

L'éthal, distillé avec le perchlorure de phosphore, donne naissance à un liquide  $C^{32}H^{50}Cl$ , qui correspond à l'éther chlorhydrique de l'alcool  $C^4H^4Cl$ .

Lorsqu'on chauffe l'éthal avec un mélange de chaux et de potasse, on en détermine l'oxydation, et on le transforme en étholate de potasse  $C^{32}H^{50}O^3, KO$ . On voit que dans ce cas l'éthal perd 2 équivalents d'hydrogène et prend 2 équivalents d'oxygène.

Les savons sont de véritables sels formés par la combinaison des acides gras avec les oxydes métalliques; ceux dont on fait le plus fréquent usage dans le commerce ont pour base la soude ou la potasse, et pour acides les acides margarine, oléique et palmitique. La grande ressemblance que présentent entre eux les divers acides gras se poursuit dans leurs combinaisons avec les bases, c'est-à-dire dans les divers savons. La consistance des savons est d'autant plus grande que le point de fusion de la matière grasse avec laquelle ils ont été préparés est plus élevé. La soude forme des savons beaucoup plus durs, toutes choses égales d'ailleurs, que la potasse. Cette différence est même tel-

lement tranchée, qu'elle peut servir à caractériser les deux alcalis.

Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau; tous les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent être obtenus par double échange, comme les autres sels que l'eau ne dissout pas.

Les savons à base alcaline sont solubles dans l'alcool et l'éther; les savons métalliques proprement dits, à l'exception des savons de cuivre, de protoxyde de fer et de manganèse, sont insolubles dans ces liquides. Les huiles grasses et l'essence de térébenthine peuvent aussi dissoudre ces derniers savons.

Les acides décomposent les savons en s'unissant à leurs bases et en éliminant les acides gras qui viennent nager à la surface des dissolutions aqueuses dans lesquelles ils sont insolubles.

Les savons solubles se préparent soit en unissant directement les acides gras à la potasse et à la soude, soit en traitant les huiles, les graisses et les suifs par des dissolutions alcalines bouillantes. Cette opération constitue la *saponification*.

Dans les laboratoires, on prépare le savon de soude ou de potasse en faisant bouillir dans une capsule de porcelaine un mélange de 100 parties d'un corps gras neutre (huile d'olive, suif, axonge, etc.) avec 20 à 25 parties de potasse ou de soude caustique et 200 à 250 parties d'eau. Le mélange doit être sans cesse agité avec une baguette de verre; l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par de l'eau distillée bouillante. On reconnaît que la saponification est terminée quand une petite quantité de matière, essayée avec de l'eau pure, s'y dissout entièrement et sans laisser apparaître aucune trace de matière grasse. On juge encore que le savon est bien préparé quand les acides chlorhydrique ou sulfurique en séparent un acide gras entièrement soluble dans l'alcool.

Nous avons dit que les savons insolubles peuvent être obtenus par double décomposition; mais ceux à base de protoxyde de plomb, de chaux, de baryte et de strontiane, peuvent aussi être préparés de la même manière que les savons alcalins, c'est-à-dire en faisant bouillir directement ces oxydes avec de l'eau et les corps gras neutres. Il se forme ainsi des savons insolubles et l'eau retient la glycérine.

L'emplâtre simple de plomb se prépare toujours dans les pharmacies en soumettant à l'ébullition un mélange d'huile, de litharge et d'eau.

On distingue, dans le commerce, les savons en *savons mous* et en *savons durs*. Les savons mous sont toujours à base de potasse, et se font avec des huiles de chènevis, de lin, de colza, etc.

Les savons durs sont à base de soude; on les fabrique avec de l'huile d'olive, du suif, des graisses, etc., c'est-à-dire avec des corps gras qui contiennent une grande quantité de matière solide.

Ils peuvent être coagulés par un grand nombre de sels alcalins; nous citerons principalement les carbonates de potasse et de soude, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc.

Cette propriété est mise à profit dans la fabrication des savons. Lorsqu'on juge, à certains caractères physiques, que la matière grasse est complètement saponifiée, pour la débarrasser de l'excès d'alcali avec lequel elle est toujours empâtée, on jette le savon dans une cuve contenant une dissolution de sel marin qui détermine la séparation du savon et de l'eau alcaline.

On interpose souvent dans le savon, au moment où il va se solidifier, un savon d'alumine ferrugineux, coloré en vert, qui forme ce qu'on appelle la *marbrure* ou la *marbrure du savon*.

La présence d'une marbrure dans un savon présente l'avantage d'indiquer à peu près à coup sûr la proportion d'eau qu'il retient, car cette opération n'est praticable que lorsque le savon ne contient pas plus de 30 pour 100 d'eau.

Dans la préparation des savons noirs et de quelques savons de toilette, on fait réagir l'alcali sur le corps gras; mais on n'enlève pas, comme dans le cas précédent, l'excès d'alcali en ajoutant du sel marin; aussi les savons ainsi fabriqués contiennent-ils toujours un grand excès d'alcali. La proportion de l'eau y est aussi très-variable.

Les savons mous ont une réaction beaucoup plus alcaline que les savons durs; ils se dissolvent dans l'eau avec plus de rapidité, ce qui est un avantage dans quelques cas; ils contiennent, indépendamment de l'oléate et du margarate de potasse, un excès d'alcali, des chlorures, des sulfates et la glycérine mise en liberté pendant la saponification. On les emploie surtout dans le nord de la France, en Belgique et en Hollande; ils servent non-seulement au savonnage, mais encore au foulage et au dégraisage des étoffes de laine, et communiquent, en général, au linge une odeur désagréable. Lorsqu'un savon mou a été préparé avec de l'huile de chènevis, il a naturellement une couleur verdâtre; le plus souvent le savon est jaune, et pour lui communiquer la teinte verte, que demande le commerce, on ajoute à la masse une très-petite quantité d'indigo.

Les savons de toilette doivent leur odeur à des huiles essentielles qu'on introduit en petite quantité dans la pâte au moment de la coulée. Quelquefois l'odeur de ces savons provient

directement de l'arome contenu naturellement dans les huiles employées à leur confection. Tels sont surtout les savons faits avec les huiles de palme et d'olive. Le suif, le beurre et l'huile de poisson communiquent, au contraire, une odeur désagréable et caractéristique aux savons faits avec ces corps gras ; cette propriété s'explique par la présence de l'hiricine, de la butyrine et de la phocénine dans ces matières grasses.

On trouve dans le commerce des savons transparents, incolores ou de diverses couleurs. Pour les préparer, on dissout ordinairement dans l'alcool le savon de suif bien desséché. La masse chaude et limpide est coulée dans des moules ; elle ne devient bien transparente qu'après la dessiccation.

Le *savon de toilette mou* s'obtient en portant graduellement à l'ébullition un mélange de 15 kilogrammes d'axonge et de 22<sup>k</sup>,500 d'une dissolution de potasse caustique marquant 17 degrés au pèse-sel.

Le *savon nacré ou crème d'amandes* s'obtient en laissant refroidir lentement un savon à base de potasse, et en le pilant fortement dans un mortier lorsqu'il est refroidi.

Certaines résines, et particulièrement la colophane, forment, avec les bases alcalines, des sels qui ont quelque analogie avec les savons ; aussi introduit-on quelquefois, surtout en Angleterre, une assez grande quantité de résine dans la composition des savons de qualité inférieure.

#### FABRICATION DES BOUGIES STÉARIQUES.

La fabrication des bougies stéariques a été la conséquence des travaux de M. Chevreul sur les corps gras, et particulièrement sur les acides stéarique et margarique. Cette industrie, devenue si importante, a pris naissance à Paris, d'où elle s'est peu à peu propagée dans les principales villes de France et de l'étranger. La bougie stéarique remplace aujourd'hui d'une manière à peu près absolue les bougies de cire et de blanc de baleine dont le prix est beaucoup plus élevé ; on doit regarder cette application de la chimie à l'industrie et à l'économie domestique comme une des plus utiles qui aient été faites depuis le commencement de ce siècle.

Jusqu'à présent, il a été impossible de retirer industriellement la stéarine du suif et des autres matières grasses neutres, soit par la pression, soit à l'aide des dissolvants ; mais lorsqu'on saponifie ces matières et qu'on décompose par l'acide sulfurique le savon ainsi produit, les acides margarique, stéarique et oléi-

que qui résultent de cette décomposition, soumis à l'action de la presse, se séparent en deux parties, dont l'une est liquide, c'est l'acide oléique ; tandis que l'autre, formée d'acides stéarique et margarique, constitue une masse solide et blanche qui sert à préparer les bougies stéariques. L'acide oléique qui provient de la fabrication des bougies stéariques est employé à faire des savons.

M. Chevreul avait constaté que les oxydes alcalins et alcalino-terreux, et particulièrement la chaux, déterminent la saponification des matières grasses ; deux habiles fabricants, MM. de Milly et Molard, eurent les premiers l'idée d'appliquer la chaux à l'extraction industrielle des acides gras du suif. Ils constatèrent que cet oxyde, dont la valeur est d'ailleurs si minime, saponifie plus promptement les corps gras que la potasse et la soude, parce que la chaux se mêle intimement avec les matières grasses.

Pour fabriquer les bougies stéariques, on commence par saponifier le suif au moyen de la chaux : il se forme de la glycérine, qui reste dans les liqueurs, et un *savon calcaire*, insoluble, qui est un mélange de stéarate, de margarate et d'oléate de chaux. Cette opération se pratique dans une cuve au fond de laquelle on fait arriver un serpentín percé de trous qui amène de la vapeur. La saponification dure environ une journée.

Le savon calcaire est ensuite soumis à l'action de l'acide sulfurique qui s'empare de la chaux et forme du sulfate de chaux insoluble, tandis que les acides gras viennent nager à la surface du bain. Les acides sont lavés à l'eau chaude, puis versés dans de grands moules de fer-blanc. Lorsque la matière grasse est refroidie, on l'introduit dans un croisé de laine et on la soumet à l'action d'une presse hydraulique qui opère une pression d'abord à froid et ensuite à chaud : l'acide qui s'écoule est l'acide oléique, et le tourteau blanc est un mélange d'acides stéarique et margarique. Ces tourteaux sont triés, épluchés, lavés à l'acide étendu, et clarifiés par l'albumine. Les acides gras sont alors suffisamment purs pour être convertis en bougies.

On peut évaluer à 45 pour 100 la proportion des acides solides fournis par le suif.

On a remplacé la saponification au moyen de la chaux par la saponification sulfurique et la distillation ; en combinant ces deux opérations, on convertit les corps gras en acides que l'on purifie par la pression comme dans la méthode ordinaire : ce nouveau procédé paraît donner plus d'acide solide que l'ancien, et permet d'appliquer à la fabrication de l'acide stéarique des graisses de qualités inférieures.

(\*) CIRE.  
 Parmi les cires, les unes appartiennent à la nature végétale, et se trouvent sur les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges d'un grand nombre de plantes; les autres dépendent de l'organisation animale, et suintent à travers les parois de l'abdomen de quelques insectes de la famille des hyménoptères.

On avait cru pendant longtemps que les abeilles prenaient la cire toute formée sur les végétaux et s'en servaient pour construire leurs cellules. Auber, le premier, émit l'opinion que les abeilles pouvaient transformer le sucre de leurs aliments en cire. Cette opinion, admise par Grundlach, a été vérifiée par MM. Milne-Edwards et Dumas.

En séquestrant des abeilles et leur donnant du miel pour nourriture, ces savants ont pu démontrer que la quantité de cire produite par les abeilles est beaucoup plus grande que celle qu'elles renferment leurs aliments, et qu'elles peuvent contenir elles-mêmes lorsqu'on les introduit dans la ruche.

Les recherches de sir Georges Stauton et de M. Stanislas Julien avaient déjà démontré que la cire de Chine est une sécrétion animale produite par un insecte autre que l'abeille commune.

Les cires ont été peu étudiées jusqu'ici; et nous n'avons de données complètes que sur la cire des abeilles et sur la cire de Chine.

(\*) CIRE DES ABEILLES.

La cire que l'on trouve dans le commerce se présente sous deux aspects différents.

Lorsqu'on prend les cellules des abeilles, et qu'on les fait fondre sans leur faire subir aucune espèce de purification, on obtient une cire de couleur jaune, dont le point de fusion est à 62 ou 63 degrés.

Cette cire, exposée à l'air et à la lumière, perd sa couleur; elle constitue alors la cire blanche dont le point de fusion est entre 64 et 65 degrés. L'analyse comparative de la cire blanchie sur le pré et de la cire jaune a prouvé que cette dernière contient plus de carbone et moins d'oxygène (M. Lewy).

Tout le monde sait que la cire est surtout employée à la confection des bougies; qu'elle est originairement jaune, et que, pour la blanchir, on la soumet, en lames minces, à l'influence de l'air et de la lumière.

On a essayé de blanchir la cire en la soumettant à l'action du chlore. La cire se décolore, il est vrai, mais elle retient toujours

du chlore qui, pendant la combustion de la cire, présente l'inconvénient de produire de l'acide chlorhydrique.

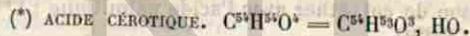
C'est en examinant l'action du chlore sur la cire, que Gay-Lussac a constaté le premier phénomène de substitution: il a reconnu en effet que la cire, en abandonnant au chlore 1 équivalent d'hydrogène qui se dégage à l'état d'acide chlorhydrique, conserve, à la place de cet équivalent d'hydrogène, 1 équivalent de chlore.

La composition de la cire paraît plus compliquée qu'on ne l'avait cru d'abord. MM. Boudet et Boissenot y admettaient deux substances: l'une, très-soluble dans l'alcool, était la *cérine*; l'autre, beaucoup moins soluble dans ce liquide, était la *myricine*.

Indépendamment de ces deux matières, M. Lewy a démontré dans la cire l'existence d'un troisième corps qu'il appelle *céroléine*.

Ce chimiste considère la *cérine* comme une substance neutre qui, traitée par la potasse, donne un acide qu'il appelle *acide cérinique*.

M. Brodie pense que la *cérine* n'est pas neutre, mais qu'elle constitue un véritable acide, auquel il a donné le nom d'*acide cérotique*.



L'acide cérotique fond à 78 degrés, et prend, par le refroidissement, une apparence cristalline très-prononcée. Lorsqu'il est pur, il se volatilise sans décomposition; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, à l'état impur ou à l'état de mélange avec les autres éléments de la cire, on ne le retrouve plus dans le produit de la distillation.

On obtient l'acide cérotique en traitant à plusieurs reprises la cire par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le point de fusion du dépôt obtenu par le refroidissement soit à 70 degrés. L'acide ainsi préparé n'est pas encore pur; on le dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant, et l'on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. Le dépôt, épuisé à chaud par l'alcool et par l'éther, est décomposé par l'acide acétique concentré. On le fait cristalliser dans l'alcool, et il constitue alors l'acide cérotique pur.

Du reste, en faisant cristalliser à plusieurs reprises la cire dans l'alcool, on finit par obtenir l'acide cérotique sensiblement pur, dont le point de fusion est à 78 degrés, comme celui de l'acide obtenu par le procédé qui vient d'être indiqué.

La cire contient 22 pour 100 de son poids d'acide cérotique.

(\*) MYRICINE.  $C^{22}H^{32}O^4$ .

La myricine constitue la partie de la cire qui est presque insoluble dans l'alcool. Elle exige pour se dissoudre 200 parties au moins d'alcool bouillant. Lorsque la cire a subi plusieurs traitements par l'alcool, la myricine encore impure qui ne s'est pas dissoute, étant reprise par l'éther bouillant, laisse déposer une poudre cristalline dont le point de fusion se fixe invariablement à 72 degrés (M. Brodie). Cette poudre est la myricine pure.

La myricine, soumise à l'action prolongée des dissolutions alcalines concentrées et bouillantes, se change en acide palmitique  $C^{32}H^{50}O^2$  et en un alcool particulier, l'alcool mélissique ou mélissine  $C^{20}H^{30}O^1$ , qui offre beaucoup d'analogie avec la cétoline.

La mélissine, traitée par la potasse ou la chaux, se change en acide mélissique  $C^{20}H^{30}O^2$ . Le chlore forme avec elle un composé analogue au chloral. La mélissine se décompose par la distillation en acide palmitique et en un carbure d'hydrogène solide  $C^{20}H^{60}$ , qui fond à 62 degrés.

L'éther correspondant à l'alcool mélissique a pour formule  $C^{40}H^{60}O$ ; la myricine doit être regardée comme résultant de la combinaison de cet éther avec l'acide palmitique :  $C^{22}H^{32}O^4 = C^{24}H^{34}O^2, C^{20}H^{30}O^2$ .

## (\*) CÉROLÉINE.

Cette substance, découverte par M. Lewy dans la cire, s'obtient par l'évaporation de l'alcool, lorsque l'acide cérotique s'est déposé : elle est molle, très-soluble dans l'alcool et l'éther à froid ; elle fond à 28°, 5. Elle est acide. La cire en contient 4 ou 5 pour 100.

## (\*) CIRES VÉGÉTALES.

On trouve dans le commerce, sous le nom de *cire végétale*, une cire de palmier non saponifiable, fusible vers 83 degrés, qui peut être employée dans la fabrication des bougies stéariques.

La cire végétale de la Chine est blanche, possède l'éclat et la texture du blanc de baleine, mais elle est plus dure. Elle fond à 68 degrés ; elle est insoluble dans l'alcool et non saponifiable (M. Ure).

## (\*) MATIÈRES GRASSES CONTENUES DANS LE CERVEAU.

Plusieurs chimistes ont examiné successivement les substances grasses que l'on peut extraire du cerveau ; nous citerons principalement Fourcroy, John, Gmelin, Kuhn, Vauquelin, M. Couerbe. C'est Vauquelin qui démontra le premier que le cerveau contient une substance grasse phosphorée. M. Couerbe retira du cerveau des quantités considérables de cholestérine.

On avait admis pendant longtemps que la matière grasse du cerveau présentait une composition très-complexe, et qu'on pouvait en extraire quatre principes immédiats neutres qui avaient été nommés *stéaroconote*, *céphalote*, *oléocéphole* et *cérébrote*.

D'autres recherches sur la composition chimique de la graisse cérébrale ont démontré que cette substance présente une composition beaucoup plus simple qu'on ne l'avait pensé jusqu'alors, et qu'elle contient (1) :

1° Un acide gras phosphoré, qui est solide et a été nommé *acide cérébrique* ;

2° De la cholestérine ;

3° Un acide gras phosphoré, qui est liquide et que l'on a nommé *acide oléophosphorique* ;

4° Des traces d'oléine, de margarine et d'acides gras.

L'acide cérébrique est blanc ; il cristallise en petits grains, entièrement solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'éther froid, plus solubles dans l'éther bouillant. Cet acide présente la propriété remarquable de se gonfler dans l'eau bouillante et de former une espèce d'empois qui se coagule lorsqu'on y ajoute une certaine quantité d'un acide soluble.

L'acide cérébrique entre en fusion sous l'influence de la chaleur, mais se décompose presque aussitôt en répandant une odeur particulière.

L'acide cérébrique se combine avec toutes les bases, mais produit avec elles des composés incristallisables.

L'acide oléophosphorique forme la plus grande partie de la graisse cérébrale ; il est visqueux, ordinairement coloré en jaune, insoluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

L'acide oléophosphorique se combine avec les bases et forme des sels qui ont une consistance visqueuse et sont incristallisables.

(1) Fremy, *Recherches chimiques sur la composition du cerveau*.

Cet acide présente la propriété curieuse de se décomposer sous l'influence de l'eau et de se dédoubler en oléine et en acide phosphorique.

Différents corps azotés, agissant comme des ferments, peuvent opérer également la décomposition de l'acide oléophosphorique. Sous ce rapport, l'acide oléophosphorique présente une grande analogie avec les acides désignés sous le nom d'*acide sulfo-gras* qui résultent de la combinaison de l'acide sulfurique avec les corps gras.

Les acides cérébrique et oléophosphorique paraissent répandus dans toute l'organisation animale; ils existent dans la moelle épinière, dans les nerfs, dans le foie et probablement dans le sang.

On les a trouvés dans la matière grasse de l'œuf. L'acide oléophosphorique peut, dans plusieurs circonstances, se changer en acide oléique et en acide phosphoglycérique. Cette observation établit encore un rapprochement plus direct entre l'acide oléophosphorique et les acides sulfo-gras, que l'eau décompose en acides gras et en acide sulfo-glycérique. (M. Gobley.)

#### (\*) MATIÈRES COLORANTES.

Les matières colorantes sont répandues indistinctement dans tous les organes des êtres vivants; on en trouve dans les racines des plantes: telles sont les matières colorantes de l'orcanette, du curcuma, de la garance, etc. On peut les extraire aussi des tiges des végétaux, comme celles du santal, du campêche, du bois de Brésil, du quercitron; les feuilles, les fleurs, les fruits ou semences des végétaux sont riches en matières colorantes. Des animaux entiers peuvent être employés comme substances tinctoriales: tels sont la cochenille et le kermès. On sait enfin que certains liquides de l'organisation animale, tels que le sang et la bile, sont fortement colorés.

Les matières colorantes se trouvent rarement isolées; on éprouve même souvent d'assez grandes difficultés pour les dégager de leurs combinaisons: elles ne préexistent pas toujours dans l'organisation végétale, et ne prennent naissance que lorsqu'on soumet les corps organiques à la fermentation ou à l'influence des corps oxydants; d'autres ne se forment qu'en présence de l'ammoniaque.

Les matières colorantes les plus communes sont jaunes, rouges

ou vertes; celles qui appartiennent aux deux premières classes sont, en général, faciles à isoler. Il n'en est pas de même des substances vertes; on ne connaît pas encore, dans un état de pureté absolue, la matière colorante verte des feuilles, qui a été nommée *chlorophylle*, et qui joue un rôle si important dans l'organisation végétale.

Avant de parler des principales matières colorantes, nous donnerons ici quelques généralités sur leurs propriétés.

Les matières colorantes ont souvent une saveur sucrée et légèrement âcre; elles sont inodores; on peut en citer qui cristallisent facilement, telles que l'indigotine, l'alizarine; elles sont souvent volatiles; on doit toutefois les distiller avec précaution, car une température de 150 degrés suffit souvent pour les décomposer.

Une grande partie des matières colorantes sont altérées par la lumière; sous l'influence de cet agent physique, elles absorbent de l'oxygène, éprouvent un commencement de combustion et se décolorent.

D'autre part, la lumière détermine souvent la formation des couleurs. Ainsi le *vert de Chine* ne se forme que sous l'influence des rayons solaires. Quelquefois la lumière et la chaleur produisent indifféremment un effet semblable. Enfin, il arrive que la chaleur, inactive par elle-même, continue l'action commencée par la lumière.

Les matières colorantes sont dites *bon* ou *mauvais teint*, suivant la rapidité avec laquelle elles se décolorent à la lumière.

M. Chevreul, à qui la science est redevable de nombreux travaux sur les matières colorantes, a déterminé les différentes circonstances qui influent sur la décoloration.

Les matières colorantes sont souvent solubles dans l'eau: quelques-unes ne se dissolvent que dans l'éther, l'alcool ou les huiles essentielles; beaucoup d'entre elles entrent en dissolution dans les acides concentrés: l'indigotine, l'alizarine et la purpurine sont dans ce cas.

La plupart, jouant le rôle d'acides, se dissolvent avec facilité dans les alcalis.

Les différents agents chimiques modifient, en général, la teinte des matières colorantes; cette propriété est souvent mise à profit dans la teinture et même dans l'analyse chimique. Nous rappellerons, en effet, ici, que l'alcalimétrie et l'analyse du borax sont fondées sur les différentes teintes que prend la teinture de tournesol quand on la met en présence des acides faibles, comme les acides borique et carbonique, ou lorsqu'on la modifie par un acide énergique, comme l'acide sulfurique.

Cet acide présente la propriété curieuse de se décomposer sous l'influence de l'eau et de se dédoubler en oléine et en acide phosphorique.

Différents corps azotés, agissant comme des ferments, peuvent opérer également la décomposition de l'acide oléophosphorique. Sous ce rapport, l'acide oléophosphorique présente une grande analogie avec les acides désignés sous le nom d'*acide sulfo-gras* qui résultent de la combinaison de l'acide sulfurique avec les corps gras.

Les acides cérébrique et oléophosphorique paraissent répandus dans toute l'organisation animale; ils existent dans la moelle épinière, dans les nerfs, dans le foie et probablement dans le sang.

On les a trouvés dans la matière grasse de l'œuf. L'acide oléophosphorique peut, dans plusieurs circonstances, se changer en acide oléique et en acide phosphoglycérique. Cette observation établit encore un rapprochement plus direct entre l'acide oléophosphorique et les acides sulfo-gras, que l'eau décompose en acides gras et en acide sulfo-glycérique. (M. Gobley.)

#### (\*) MATIÈRES COLORANTES.

Les matières colorantes sont répandues indistinctement dans tous les organes des êtres vivants; on en trouve dans les racines des plantes: telles sont les matières colorantes de l'orcanette, du curcuma, de la garance, etc. On peut les extraire aussi des tiges des végétaux, comme celles du santal, du campêche, du bois de Brésil, du quercitron; les feuilles, les fleurs, les fruits ou semences des végétaux sont riches en matières colorantes. Des animaux entiers peuvent être employés comme substances tinctoriales: tels sont la cochenille et le kermès. On sait enfin que certains liquides de l'organisation animale, tels que le sang et la bile, sont fortement colorés.

Les matières colorantes se trouvent rarement isolées; on éprouve même souvent d'assez grandes difficultés pour les dégager de leurs combinaisons: elles ne préexistent pas toujours dans l'organisation végétale, et ne prennent naissance que lorsqu'on soumet les corps organiques à la fermentation ou à l'influence des corps oxydants; d'autres ne se forment qu'en présence de l'ammoniaque.

Les matières colorantes les plus communes sont jaunes, rouges

ou vertes; celles qui appartiennent aux deux premières classes sont, en général, faciles à isoler. Il n'en est pas de même des substances vertes; on ne connaît pas encore, dans un état de pureté absolue, la matière colorante verte des feuilles, qui a été nommée *chlorophylle*, et qui joue un rôle si important dans l'organisation végétale.

Avant de parler des principales matières colorantes, nous donnerons ici quelques généralités sur leurs propriétés.

Les matières colorantes ont souvent une saveur sucrée et légèrement âcre; elles sont inodores; on peut en citer qui cristallisent facilement, telles que l'indigotine, l'alizarine; elles sont souvent volatiles; on doit toutefois les distiller avec précaution, car une température de 150 degrés suffit souvent pour les décomposer.

Une grande partie des matières colorantes sont altérées par la lumière; sous l'influence de cet agent physique, elles absorbent de l'oxygène, éprouvent un commencement de combustion et se décolorent.

D'autre part, la lumière détermine souvent la formation des couleurs. Ainsi le *vert de Chine* ne se forme que sous l'influence des rayons solaires. Quelquefois la lumière et la chaleur produisent indifféremment un effet semblable. Enfin, il arrive que la chaleur, inactive par elle-même, continue l'action commencée par la lumière.

Les matières colorantes sont dites *bon* ou *mauvais teint*, suivant la rapidité avec laquelle elles se décolorent à la lumière.

M. Chevreul, à qui la science est redevable de nombreux travaux sur les matières colorantes, a déterminé les différentes circonstances qui influent sur la décoloration.

Les matières colorantes sont souvent solubles dans l'eau: quelques-unes ne se dissolvent que dans l'éther, l'alcool ou les huiles essentielles; beaucoup d'entre elles entrent en dissolution dans les acides concentrés: l'indigotine, l'alizarine et la purpurine sont dans ce cas.

La plupart, jouant le rôle d'acides, se dissolvent avec facilité dans les alcalis.

Les différents agents chimiques modifient, en général, la teinte des matières colorantes; cette propriété est souvent mise à profit dans la teinture et même dans l'analyse chimique. Nous rappellerons, en effet, ici, que l'alcalimétrie et l'analyse du borax sont fondées sur les différentes teintes que prend la teinture de tournesol quand on la met en présence des acides faibles, comme les acides borique et carbonique, ou lorsqu'on la modifie par un acide énergique, comme l'acide sulfurique.

Les bases concentrées décomposent toutes les matières colorantes; mais lorsqu'elles sont étendues, elles les modifient seulement, en leur faisant prendre des nuances dont la teinture tire un grand parti. Dans quelques cas, les matières colorantes prennent naissance sous l'influence des bases et de l'oxygène: nous citerons ici le tannin, qui forme des matières colorantes d'un brun rougeâtre, lorsqu'on le soumet à l'influence de l'oxygène et d'un alcali (M. Chevreul).

Les oxydes métalliques peuvent, dans quelques cas, contracter de véritables combinaisons avec les matières colorantes, qui se comportent alors comme des acides: c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation des *laques*, qui sont des combinaisons des matières colorantes avec l'alumine, l'oxyde d'étain, etc. Plusieurs sels agissent sur les matières colorantes par leur acide ou bien par leur base, se combinent avec elles et les fixent sur les étoffes: cette propriété sert de base à l'application des mordants.

Le charbon divisé et le noir animal absorbent les matières colorantes, mais ne les détruisent pas: si l'on décolore, par exemple, par du noir animal une dissolution de bois de Fernambouc, on peut retirer la matière colorante absorbée en soumettant le charbon à l'influence d'une liqueur légèrement alcaline.

On ne connaît aucune matière colorante qui résiste à l'action du chlore; sous l'influence de cet agent énergique, elles éprouvent une véritable combustion, perdent de l'hydrogène qui se transforme en acide chlorhydrique et prennent, dans quelques cas, du chlore. On peut admettre aussi que, sous l'influence du chlore humide, l'eau est décomposée, qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et que l'oxygène de l'eau se porte sur la matière colorante pour la décomposer: dans ce cas, l'action du chlore serait comparable à celle de l'oxygène. Depuis les belles expériences de Berthollet, les tissus qui sont destinés à recevoir les matières colorantes sont, dans le plus grand nombre des cas, blanchis par le chlore.

L'acide sulfureux exerce sur les matières colorantes une action dont les arts tirent le plus grand parti; cet agent, en effet, détruit ordinairement les matières colorantes, sans altérer le tissu. L'acide sulfureux est surtout employé pour blanchir la soie et la laine. Souvent l'acide sulfureux agit en enlevant l'oxygène; souvent il se combine avec la matière colorante et forme une combinaison incolore. On peut admettre aussi que l'acide sulfureux décompose l'eau, s'empare de l'oxygène, tandis que l'hydrogène de l'eau, s'unissant à la matière colorante, forme un hydrure qui est incolore. Tout le monde sait qu'on enlève

les taches de fruit sur le linge en employant l'acide sulfureux; dans ce cas, il faut avoir soin de laver le linge à grande eau pour dissoudre l'acide sulfurique produit, qui, à la longue, pourrait détruire les fibres du tissu.

Un certain nombre de corps avides d'oxygène décolorent les matières colorantes, en les modifiant assez faiblement pour que ces substances puissent reprendre immédiatement leur coloration primitive, lorsqu'on les expose à l'air. Nous citerons ici, comme agents de décoloration, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, les sulfures alcalins, le protoxyde de fer, etc. On peut admettre que les corps précédents, qui ont une grande affinité pour l'oxygène, décomposent l'eau, absorbent l'oxygène, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec la matière colorante. Quelques chimistes pensent, au contraire, que les matières colorantes, sous l'influence des corps que nous venons de citer, éprouvent une véritable désoxygénation.

Nous citerons ici une expérience très-remarquable au point de vue de la physiologie végétale. Lorsqu'on plonge une balsamine dans une dissolution d'une matière colorante, elle décolore, au moyen de ses racines, la matière colorante: on voit alors circuler dans les vaisseaux capillaires de la plante un liquide incolore; mais lorsque le liquide arrive aux pétales de la fleur, il reprend immédiatement sa coloration première. On peut donc considérer les racines d'une plante comme formant un appareil de réduction, tandis que les pétales des fleurs opèrent de véritables combustions (M. Persoz).

Pour retirer d'un végétal des principes incolores qui peuvent ensuite se colorer à l'air, on épuise par des dissolvants la matière tinctoriale, et l'on engage la substance colorante en combinaison avec l'oxyde de plomb, qui forme avec cette base un véritable sel insoluble dans l'eau; ce sel est décomposé par l'acide sulfhydrique, qui, en s'emparant de l'oxyde de plomb, désoxyde en même temps la matière colorante; la liqueur peut alors, par l'évaporation, abandonner des cristaux incolores qui, sous l'influence de l'oxygène ou des corps oxydants, reproduisent la coloration des substances tinctoriales dont on les a extraits.

Les tissus absorbent les corps colorés. C'est sur ce principe qu'est fondé l'art de la teinture; il se fait entre la matière colorante et le tissu une espèce de combinaison qui diffère des combinaisons chimiques, car elle n'est pas en proportions définies.

Les matières colorantes n'ont pas une égale affinité pour les

tissus. Les tissus qui absorbent facilement les principes colorés sont en général de nature animale, tels que la laine et la soie. Le coton, le chanvre et le lin paraissent avoir moins d'affinité pour les matières colorantes.

Quant à la composition des matières colorantes, elle est assez variable; quelques-unes sont formées seulement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène; d'autres contiennent de l'azote. On cite plusieurs substances colorantes, qui peuvent être représentées par du carbone et de l'eau.

Nous allons maintenant examiner les caractères des principales matières colorantes.

(\*) INDIGO BLEU.  $C^{16}H^8AzO^2$ .

On extrait l'indigo de plantes appartenant au genre *indigofera* cultivées en Chine, au Japon, aux Indes, en Égypte, en Amérique.

*Indigofera tinctoria* est le plus riche en matière colorante, mais il donne un indigo peu estimé. On peut extraire de l'*indigofera disperma* un indigo de bonne qualité; mais c'est de l'*indigofera argentea* qu'on retire le plus bel indigo. On trouve aussi l'indigo dans le pastel (*isatis tinctoria*) et dans le *polygonum tinctorium*.

L'indigo n'existe jamais dans la plante à l'état d'indigo bleu, mais sous une modification que nous examinerons plus loin sous le nom d'*indigo blanc*. Pour extraire l'indigo, on fauche la plante à 10 ou 15 centimètres de terre lorsqu'elle est en pleine fleur, et on la fait macérer dans l'eau pendant douze heures environ; il s'établit dans la masse une espèce de fermentation qui détermine la séparation d'une écume d'un bleu cuivré; on soutire alors la liqueur dans une cuve contenant une roue à palettes; la liqueur laisse déposer, sous l'influence de l'air, une grande quantité d'indigo bleu qui augmente encore par l'addition d'une certaine quantité de chaux; on jette l'indigo sur des toiles, on le comprime et on le façonne en pains de 95 grammes environ.

On trouve dans le commerce des indigos qui portent des noms différents, selon leur pureté et les soins apportés dans leur préparation: le plus estimé est l'*indigo flore de Guatémala*; il est plus léger que l'eau, et contient 45 pour 100 d'indigo pur (M. Chevreul). On a donné à l'indigo chimiquement pur le nom d'*indigotine*.

Pour préparer l'indigotine, on soumet l'indigo du commerce à la distillation: l'indigotine se volatilise et forme des aiguilles

d'un bleu pourpré présentant la forme de primes à six pans. On peut encore obtenir l'indigotine pure, en introduisant dans un grand flacon bouché à l'émeri 20 grammes d'indigo pulvérisé que l'on mêle avec 200 grammes d'une dissolution concentrée de soude; on ajoute au mélange de l'alcool à 75 degrés saturé de glucose, de manière à remplir entièrement le flacon. L'indigo se dissout peu à peu en se transformant en indigo blanc: on décante la liqueur claire et on l'expose à l'air; bientôt l'indigo blanc s'oxyde et se change en indigotine, qui forme un dépôt cristallin qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau. On peut retirer par cette méthode 60 grammes d'indigotine de 180 grammes d'indigo du commerce. (M. Fritzsche.)

L'indigotine est inaltérable à l'air, inodore et insipide, insoluble dans l'eau et l'éther; elle se dissout en petite quantité dans l'alcool et se volatilise sans décomposition lorsqu'on la jette sur une lame métallique préalablement chauffée. L'indigotine pure a pour formule  $C^{16}H^8AzO^2$ . Nous devons faire remarquer ici que l'indigotine est isomérique avec le cyanure de benzoïle  $C^{10}H^8O^2, C^2Az$ .

Lorsqu'on soumet l'indigotine à l'action de l'acide sulfurique, elle donne naissance à trois acides doubles: le plus important de ces acides est l'*acide sulfindigotique*, ou *sulfindylque*, qui est employé dans la teinture. L'acide sulfindigotique est presque toujours accompagné d'un autre acide, qui a été nommé *acide sulfopurpurique*.

Les alcalis étendus n'exercent aucune action sur l'indigotine. Lorsqu'on fait bouillir l'indigo avec une dissolution concentrée de potasse, l'eau de la potasse est décomposée: son oxygène agit sur une partie de l'indigo pour le transformer en une substance que l'on a nommée *isatine*, et l'hydrogène de l'eau se porte sur une autre partie de l'indigo pour le transformer en indigo blanc. Si l'on continue à chauffer l'indigo avec un excès de potasse, se dégage de l'hydrogène, et l'indigo se transforme en un acide azoté, nommé *acide anthranilique* qui, sous l'influence d'une température plus élevée, se dédouble lui-même en acide carbonique et en *aniline* (M. Fritzsche). Lorsqu'on chauffe l'indigo brut avec de la potasse, on donne naissance à du valérate de potasse (M. Gerhardt).

Les corps désoxydants exercent sur l'indigo une action dont la pratique tire un grand profit: ils décomposent l'eau, absorbent l'oxygène, mettent à nu de l'hydrogène, qui se combine avec l'indigo bleu et le transforme en indigo blanc soluble dans l'eau, qui peut, sous l'influence de l'oxygène de l'air, régénérer l'indigo bleu.

Les corps qui opèrent la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc sont principalement le soufre, le phosphore, le zinc, l'antimoine, le sulfure d'arsenic, les sulfites, les sulfures alcalins, les protoxydes de fer, d'étain, etc. C'est sur cette propriété remarquable qu'est fondée la teinture en bleu par l'indigo. Ainsi la cuve au vitriol est une préparation dans laquelle l'indigo est mis en présence du protoxyde de fer et se transforme en indigo blanc. On la prépare ordinairement en traitant 1 partie d'indigo en poudre par 3 parties de chaux, 2 parties de sulfate de fer et 150 parties d'eau.

Certains corps organiques peuvent aussi transformer l'indigo bleu en indigo blanc; tels sont le moût de raisin, la gomme, les sucres, le tannin, la garance, le son, l'urine putréfiée, etc.

(\*) INDIGO BLANC.  $C^{16}H^8AzO^2$ .

La composition de l'indigo blanc a été déterminée par M. Dumas. On voit que l'indigo blanc ne diffère de l'indigo bleu que par 1 équivalent d'hydrogène qu'il contient en plus; aussi, sous l'influence de l'oxygène, l'indigo blanc peut-il régénérer facilement l'indigo bleu.

On prépare l'indigo blanc en plaçant dans un petit tonneau d'environ 100 litres de capacité 1 demi-kilogramme d'indigo, 1 kilogramme de sulfate de fer et 1 kilogramme et demi de chaux; le tonneau est ensuite rempli d'eau chaude; on l'agite et on le ferme hermétiquement. Au bout de deux jours, le protoxyde de fer éliminé par la chaux a transformé complètement l'indigo bleu en indigo blanc; on siphonne la liqueur claire dans un flacon contenant du gaz acide carbonique, et dans de l'eau contenant assez d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux pour sursaturer la chaux. Au contact des deux liquides l'indigo blanc se précipite en flocons qu'on lave promptement, d'abord avec de l'eau saturée d'acide sulfureux, et ensuite avec de l'eau pure; on dessèche ensuite l'indigo blanc sous le récipient de la machine pneumatique, en rendant, au lieu d'air, de l'acide carbonique ou de l'hydrogène (M. Dumas).

L'indigo blanc ainsi préparé est solide, cristallin, soyeux, plus dense que l'eau, inodore, insipide, sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'oxygène, il passe rapidement au bleu. L'acide sulfurique fumant le dissout en le colorant en pourpre. L'acide azotique le colore d'abord en bleu et le décompose ensuite. Le chlore agit sur lui d'une manière semblable.

Il se combine avec l'ammoniaque, la potasse, la soude, la baryte, la chaux, la magnésie, et forme avec ces bases des sels solubles dans l'eau, qui sont jaunes et que l'air bleuit avec une grande facilité; les sels de peroxyde de fer, les peroxydes de mercure, de cuivre, d'argent et d'or, transforment l'indigo blanc en indigo bleu.

L'indigo blanc peut être considéré comme un acide très-faible; car tous les acides, même l'acide carbonique, le séparent de ses combinaisons avec les bases.

**Action de l'acide sulfurique sur l'indigo.** — Les combinaisons qui prennent naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo ont surtout été examinées par Berzelius et par M. Dumas.

Les combinaisons d'acide sulfurique et d'indigo varient suivant les proportions d'acide sulfurique employé. On sait que l'indigo se dissout avec d'autant plus de facilité dans l'acide sulfurique que cet acide est plus concentré; mais l'acide sulfurique de Nordhausen ( $SO^3, HO$ ) dissout l'indigo beaucoup plus facilement que l'acide du commerce  $SO^3, HO$ , et l'indigo n'est plus soluble dans un acide sulfurique qui contient la moitié de son poids d'eau.

Lorsque le poids de l'acide sulfurique employé n'est pas quintuple de celui de l'indigo et que le contact des deux corps n'a pas été suffisamment prolongé, il se forme un composé connu sous le nom de *pourpre d'indigo* ou d'*acide sulfo-purpurique*, qui a pour formule  $SO^3, C^{16}H^8, AzO^2$ .

Si l'on emploie, au contraire, 15 à 20 parties d'acide du commerce, ou 8 à 10 parties d'acide sulfurique fumant, il se forme du *carmin d'indigo*, qui a pour formule  $2SO^3, C^{16}H^8, AzO^2$ .

Lorsqu'on a fait réagir sur l'indigo de l'acide sulfurique fumant, il se produit toujours un troisième acide, nommé *acide hyposulfindigotique* (Berzelius).

Pour préparer en grand l'acide sulfindigotique, on traite l'indigo du commerce par 8 fois son poids d'acide sulfurique préalablement débarrassé d'acide azotique, et l'on expose le mélange pendant deux ou trois jours à une température de 50 à 60 degrés; dans ce cas, l'indigo entre en dissolution dans l'acide sulfurique et produit de l'acide sulfindigotique. Si l'on traite cet acide par l'acétate de potasse, on forme du sulfindigotate de potasse qui est insoluble dans un excès d'acétate et qui se précipite; on lave le précipité avec une eau qui contient de l'acétate de potasse en dissolution. Pour enlever l'excès d'acétate, on em-

plio l'alcool, qui dissout l'acétate et précipite le sulfindigotate de potasse. Ce sel a pour formule  $2\text{SO}^3, \text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}, \text{KO}$ .

On peut comparer l'acide sulfindigotique à l'acide sulfovinique : on voit en effet que l'indigo, semblable à l'alcool, perd un équivalent d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique et se combine ensuite avec 2 équivalents de cet acide pour former un acide double.

L'acide sulfindigotique sert de base à la préparation qui porte dans les arts le nom de *bleu de Saxe*. Pour obtenir l'acide sulfindigotique à l'état de liberté, on traite le sulfindigotate de plomb par l'acide sulhydrique. L'acide sulfindigotique reste en dissolution dans l'eau : cette liqueur est jaune et se colore en bleu par le contact de l'air; on peut l'employer comme un excellent réactif pour reconnaître la présence de l'oxygène dans un mélange gazeux.

L'acide sulfopurpurique peut être préparé en traitant l'indigo par 5 parties d'acide sulfurique ordinaire : on obtient alors une liqueur de couleur pourpre; on l'étend d'eau et l'on précipite ainsi l'acide sulfopurpurique, qu'on lave avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acide sulfurique. L'acide sulfopurpurique est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans l'eau acidulée. Il se combine avec les alcalis et forme des sels qui présentent une belle coloration pourpre.

Dans l'application de l'indigo à la teinture, pour obtenir ce que l'on appelle le *sulfate d'indigo*, on verse sur 1 kilogramme d'indigo finement pulvérisé un mélange de 1 kilogramme d'acide sulfurique de Nordhausen et de 1 kilogramme d'acide sulfurique ordinaire; on abandonne le mélange pendant quarante-huit heures, on le chauffe au bain-marie, puis on y ajoute assez d'eau pour que la liqueur marque 18 degrés Baumé.

Le sulfate d'indigo est donc un mélange d'acide sulfindigotique et d'acide sulfopurpurique.

(\*) ISATINE.  $\text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}^+$ .

Lorsqu'on soumet l'indigo à l'action de l'acide azotique ou de l'acide chromique, on le transforme en une belle substance cristalline qui a reçu le nom d'*isatine* (Laurent).

Pour préparer l'*isatine* avec facilité, on traite par 600 ou 700 grammes d'acide azotique 1 kilogramme d'indigo du commerce que l'on a préalablement réduit en poudre et mis ensuite en suspension dans une petite quantité d'eau; on chauffe la liqueur

avec précaution jusqu'à ce qu'elle soit décolorée : si à ce moment on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle laisse déposer l'*isatine* par le refroidissement. L'eau-mère est reportée sur le résidu; par une nouvelle ébullition, elle se sature d'une nouvelle quantité d'*isatine* qu'elle laisse cristalliser par le refroidissement : les cristaux d'*isatine* sont lavés à l'eau faiblement ammoniacale et ensuite à l'alcool. Un kilogramme d'indigo donne jusqu'à 180 grammes d'*isatine*.

L'*isatine* cristallise en beaux prismes brillants d'un rouge brun; elle est inodore, inaltérable à l'air, fusible, et se volatilise sans éprouver de décomposition lorsqu'on la chauffe rapidement sur une lame de platine.

L'*isatine* a pour formule  $\text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}^+$ ; elle contient donc 2 équivalents d'oxygène de plus que l'indigo bleu.

L'*isatine* peut, sous l'influence de la potasse, se combiner avec 1 équivalent d'eau et se transformer en acide *isatinique* ou *isatique*, qui a pour formule  $\text{C}^{16}\text{H}^5\text{AzO}^5, \text{HO}$ .

Le chlore agit vivement sur l'*isatine* et produit, par substitution, des composés chlorés qui présentent la plus grande analogie avec l'*isatine*.

(\*) MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

(\*) ORSEILLE. — TOURNESOL.

Lorsqu'on soumet à la putréfaction, en présence de l'ammoniaque et de l'air, certains lichens des genres *variolaria*, *lecanora*, *roccella*, *evernia*, etc., on obtient des substances colorantes qui portent le nom d'*orseille* et de *turnesol*.

La matière colorante ne préexiste pas dans les lichens, elle se forme par l'action de l'ammoniaque sur une matière neutre non azotée, l'*orcine*, qui provient de la décomposition, sous l'influence des alcalis, de plusieurs principes incolores et cristallisables contenus dans certaines espèces de lichens. L'*acide lecanorique* donne, sous diverses influences, de l'acide carbonique et de l'*orcine* (M. Schunck).

(\*) ORCINE.  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^5, 2\text{HO}$ .

Pour obtenir l'*orcine*, on fait bouillir l'acide lecanorique avec un excès de baryte qui le transforme en *orcine* et en acide carbonique. L'excès de baryte est ensuite précipité par l'acide carbonique. L'*orcine*, qui cristallise en premier lieu, est toujours

colorée; on la purifie en la faisant bouillir avec de l'alumine et de l'oxyde de fer.

Au lieu de baryte on peut employer un lait de chaux pour la préparation de l'orcine (M. Stenhouse).

L'orcine cristallise en gros prismes quadrangulaires réguliers, légèrement colorés, solubles dans l'eau et l'alcool, d'une saveur sucrée. Elle entre en fusion à 100 degrés, et distille à 287 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,7. Sa dissolution est précipitée en rouge foncé tirant sur le noir par le perchlorure de fer; elle forme avec l'oxyde de plomb un composé qui a pour formule  $C^{14}H^{10}O^6, 5PbO$ .

Le chlore agit sur l'orcine et produit un composé cristallisable, fusible, volatil en partie, rougissant le tournesol et se dissolvant dans les alcalis (M. Schunck).

Le brome donne avec l'orcine un composé bromé, la bromorcine  $C^{14}H^8Br^2O^6$ , cristallisable en aiguilles soyeuses. La bromorcine se dissout dans la potasse en se colorant en brun violacé très-foncé. La bromorcine est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est très-fusible et se décompose à la distillation en donnant de l'acide bromhydrique et laissant beaucoup de charbon.

Lorsqu'on expose l'orcine à l'action de l'ammoniaque et de l'oxygène, elle se transforme en une matière colorante appelée *orcéine*  $C^{14}H^7AzO^6$ .

(C) ORCÉINE.  $C^{14}H^7AzO^6$ .

L'orcéine est incristallisable; elle se dissout dans les alcalis fixes en produisant une couleur d'un rouge violacé; sa dissolution dans l'ammoniaque possède une couleur pensée très-riche. Les acides séparent l'orcéine de sa combinaison avec les alcalis: elle est très-soluble dans l'alcool, qu'elle colore en écarlate. Le sulfhydrate d'ammoniaque détruit la couleur de la dissolution ammoniacale ou alcaline d'orcéine, et donne un liquide brun noirâtre qui redevient rouge à l'air. L'orcéine, mise en contact avec le chlore, donne la *chlororcéine* qui est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau ammoniacale qu'elle colore en brun.

(\*) TOURNESOL.

Le tournesol, qui est employé par les chimistes pour constater la présence des acides et des bases, se forme, comme nous l'avons dit, par l'action de l'oxygène et de l'ammoniaque sur les lichens. Les corps qui se trouvent dans le tournesol paraissent

résulter d'une action prolongée de l'oxygène et de l'ammoniaque sur l'orcine; car on n'y retrouve plus d'acides lécanorique et érythrique, ni même d'orcéine.

On a extrait du tournesol en pain les matières colorantes suivantes :

Azolitmine.....	$C^{18}H^{10}AzO^{10}$ .	
Spaniolitmine.....	$C^{16}H^7O^{16}$ .	
Erythroléine.....	$C^{26}H^{22}O^v$ .	
Erythrolitmine.....	$C^{28}H^{23}O^{18}$ .	(M. R. KANE.)

L'*azolitmine* constitue en grande partie le tournesol; elle est azotée.

Les corps que l'on extrait du tournesol sont rouges, mais bleuissent sous l'influence des alcalis, de la chaux, de l'ammoniaque, etc. Lorsqu'on sature ces bases par un acide, les matières colorantes reprennent leur couleur rouge naturelle.

Le tournesol, soumis à des procédés analytiques spéciaux, peut donner des substances autres que les précédentes (M. Gélis).

On donne le nom de *ournesol en drapaux* à des lambeaux de toile qui sont imprégnés d'une matière colorante bleue que l'on obtient au moyen de la morelle. Cette matière colorante est tout à fait distincte de celle obtenue par les lichens; elle rougit bien par les acides, mais n'est pas ramenée au bleu par l'ammoniaque.

(\*) MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE CAMPÊCHE.

HÉMATINE OU HÉMATOXYLINE.  $C^{32}H^{14}O^{12}$ .

La matière colorante du bois de campêche, découverte par M. Chevreul, a été étudiée avec soin par M. Erdmann, et récemment par M. O. Hesse.

L'extrait aqueux du bois de campêche, traité par l'alcool ou par l'éther, leur abandonne une matière à peine colorée, qui a reçu le nom d'*hématoxyline*: cette substance peut, sous l'influence simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque, se transformer en une matière colorante, l'*hématine*.

L'*hématoxyline*, que l'on nomme souvent *hématine*, est soluble dans l'alcool et l'éther. Si on l'expose à l'action de la lumière solaire dans un vase de verre fermé, elle se colore en rouge du côté tourné vers la lumière, surtout lorsqu'elle est à l'état pulvérulent. L'*hématoxyline* donne de belles couleurs sous l'influence simultanée des bases énergiques (surtout des alcalis) et de l'oxygène de l'air. La saveur de l'*hématoxyline* est légèrement su-

créée. Cette matière ne se dissout que lentement dans l'eau froide; elle se dissout en très-grande quantité dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en prismes droits à quatre pans.

La baryte précipite l'hématine de sa dissolution et donne un précipité blanc bleuâtre qui passe au violet, puis au brun par le contact de l'air. L'acétate de plomb forme avec l'hématine un précipité blanc qui, par le contact de l'air, se colore rapidement en bleu. En traitant l'hématate de plomb par l'acide sulfhydrique, on obtient de l'hématine qui est presque incolore. Les acides, à l'exception de ceux qui sont doués d'un pouvoir oxydant énergique, n'exercent que peu d'action sur cette substance. L'acide sulfurique étendu produit une couleur rouge jaunâtre qui devient jaune par l'addition de l'eau. L'acide chlorhydrique colore la liqueur en rouge pourpre. L'acide azotique très-étendu rougit la dissolution d'hématine. S'il est concentré, il décompose la matière colorante et produit de l'acide oxalique.

Un kilogramme d'extrait aqueux de bois de campêche donne environ 125 grammes d'hématine cristallisée. L'hématine cristallisée a pour formule  $C^{23}H^{14}O^{12},6HO$ . En la desséchant elle devient  $C^{23}H^{14}O^{12},2HO$ , puis  $C^{23}H^{14}O^{12}$ .

Lorsque l'hématine est soumise à l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'oxygène, elle se transforme en un corps qui a été nommé *hémateïne* et qui a pour formule  $C^{22}H^{10}O^{10}$ . L'hématine, en se transformant en hémateïne, perd donc simplement 1 équivalent d'hydrogène et 2 d'eau.

L'hémateïne est cristalline, d'un noir violacé, à reflet métallique; elle colore l'eau en pourpre très-foncé; l'acide acétique la précipite de sa dissolution aqueuse; l'acide sulfhydrique la ramène à l'état d'hématine. L'hémateïne se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur colorée en brun rouge; elle est soluble en petite quantité dans l'éther et colore ce liquide en jaune de succin.

L'hémateïne produit, avec l'ammoniaque, une combinaison très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui se décompose à 100 degrés en dégageant de l'ammoniaque.

(\*) MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur le nombre des matières colorantes qu'on peut extraire de la garance. Quelques-uns pensent que les différentes teintes que présente la garance proviennent de la modification d'un même principe; les autres admet-

tent, au contraire, dans la garance, l'existence de plusieurs matières colorantes différentes.

Tant que la racine de garance n'est pas séparée de la tige, elle ne contient pas de matière colorante rouge, mais elle est remplie d'un liquide jaunâtre qui est d'autant plus foncé et plus abondant que l'âge de la plante est plus avancé; mais dès que la racine est coupée, le liquide, se trouvant soumis à l'influence de l'air, se trouble, devient granuleux et se colore en rouge. Cette observation intéressante semble démontrer que toutes les substances que l'on extrait de la garance ne préexistent réellement pas dans cette racine, mais qu'elles résultent de l'oxydation d'une substance primitive qui est jaune (M. Decaisne).

On a retiré de la racine de garance sept substances différentes, qui sont: deux matières colorantes, l'*alizarine* et la *rubiacine*; un principe amer, la *rubiane*; deux résines, de l'acide pectique, et une substance brune qui est probablement un résultat d'oxydation (M. Schunck).

(\*) ALIZARINE.

L'alizarine a été découverte par MM. Robiquet et Colin. On peut la préparer par deux procédés qui sont fondés sur la grande stabilité de l'alizarine; on mêle la garance en poudre avec son poids d'acide sulfurique qui détruit et charbonne les matières organiques contenues dans la garance sans altérer l'alizarine; on soumet le résidu, que l'on nomme *charbon sulfurique*, à un lavage à l'eau froide pour enlever l'acide sulfurique; on le traite ensuite par l'alcool froid qui dissout les corps gras: l'alcool bouillant dissout l'alizarine, qui cristallise en longues aiguilles par le refroidissement. On peut aussi, pour préparer l'alizarine, soumettre à la distillation le charbon sulfurique lavé et desséché; l'alizarine se sublime en belles aiguilles brillantes qui rappellent par leur couleur le plomb chromaté natif.

L'alizarine est inodore, insipide, complètement neutre; elle se sublime sans résidu; elle est un peu soluble dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide. Sa dissolution aqueuse est rosée: elle se dissout dans l'éther en jaune d'or, la présence des acides la rend complètement insoluble. L'alizarine prend une teinte pensée par la potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins. Elle s'unit aux tissus mordancés et produit toutes les teintes de la garance.

Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'eau contenant de l'alizarine en suspension, elle devient jaune, et alors elle se dissout dans les alcalis sans se colorer. L'acide azotique

faible décompose l'alizarine par l'ébullition : la dissolution contient un acide nouveau, nommé *acide alizarique* (M. Schunck), qui se forme également quand on fait bouillir l'alizarine avec de l'azotate ou du chlorhydrate de sesqui-oxyde de fer. Cet acide est identique à l'acide phtalique (Gerhardt).

L'acide alizarique se décompose par la distillation sèche en un nouvel acide, l'*acide pyro-alizarique* (Schunck) ou l'acide phtalique anhydre (Gerhardt). Le chlore ne décompose pas l'acide alizarique. L'acide alizarique, chauffé avec de l'acide sulfurique, se dissout et laisse dégager des vapeurs qui déposent des aiguilles d'acide pyro-alizarique.

La dissolution aqueuse d'acide alizarique précipite le perchlore de fer en jaune et l'acétate de plomb en blanc. L'acide alizarique, distillé avec de la chaux vive, laisse dégager une huile odorante qui se solidifie au bout de quelque temps.

Les *alizarates* sont presque tous solubles dans l'eau.

(\*) PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION SUR ÉTOFFES.

Les substances soumises à la teinture sont des fibres textiles telles que le chanvre, le lin, le coton, la laine et la soie, qui ont été converties en fils ou en tissus.

Pour extraire les fibres du lin et du chanvre, et pour rendre ces fils propres à recevoir les substances colorantes, il faut détruire par une véritable fermentation une substance résineuse, une sorte de vernis qui fait adhérer les fibres les unes aux autres : c'est cette opération, que l'on nomme *rouissage*, que l'on exécute en abandonnant pendant un certain temps le chanvre ou le lin dans des fosses remplies d'eau ; la matière résineuse se dissout dans l'eau par le fait même de la putréfaction, en dégageant des gaz dont l'odeur est insupportable.

La soie, avant d'être soumise à la teinture, doit subir une opération que l'on nomme *décreusage*, et qui a pour but d'enlever, au moyen d'une dissolution de savon, une substance résineuse qui la rend impropre à la teinture.

La laine est imprégnée d'une substance grasseuse connue sous le nom de *suint*. Pour *désuint*er la laine, on la fait bouillir avec de l'urine ammoniacale ou bien avec une dissolution de savon.

Le *blanchiment* des tissus végétaux se fait au moyen du chlore ; la soie et la laine sont blanchies à l'acide sulfureux.

Le *soufrage* de la soie et de la laine consiste à exposer les tis-

sus humectés à l'action de l'acide sulfureux produit par la combustion du soufre.

Après ces premières opérations, les tissus sont soumis aux opérations de la teinture proprement dite.

Il existe des matières colorantes qui se combinent directement avec les tissus ; mais il en est d'autres qui ne se fixent sur les étoffes qu'au moyen d'un intermédiaire que l'on nomme *mordant*.

Le mordant est un corps qui doit avoir de l'affinité à la fois pour la matière colorante et pour l'étoffe. L'un est de tous les mordants celui dont on fait le plus d'usage. On emploie aussi l'acétate d'alumine, les chlorures d'étain, etc.

Le *mordançage* se fait, suivant les tissus, à froid ou à chaud.

L'opération de la teinture s'exécute ordinairement en plongeant les fibres textiles mordancées dans une dissolution de la matière colorante dont on a élevé la température, et en les y plongeant pendant un certain temps. Lorsque la matière colorante est insoluble, on la combine avec un agent chimique qui la dissout.

Dans l'impression sur étoffes, on se propose ordinairement d'appliquer sur une même étoffe des substances différemment colorées.

L'art d'imprimer les couleurs sur tissus a longtemps consisté dans l'application d'une substance telle que l'indigo, qu'on rendait soluble et qui, par le contact de l'air, reprenait son premier état en se combinant au tissu, ou bien dans l'application des mordants aux places sur lesquelles on voulait fixer les couleurs : on plongeait les tissus dans le bain de teinture, on lavait ensuite à grande eau : la couleur ne restait que sur les parties des étoffes qui avaient été mordancées.

A ce procédé, qui ne pouvait donner que des dessins uniformément colorés, est venue se joindre l'application directe sur les étoffes, au moyen de planches ou de cylindres gravés en relief ou en creux, de la matière colorante mélangée à un épaississant et à un mordant. Les épaississants sont l'amidon, la gomme, la dextrine, la terre de pipe, la gélatine.

Par cette méthode, on peut appliquer sur une étoffe les matières colorantes les plus variées. On donne de la solidité aux couleurs en soumettant les tissus à l'action de la vapeur d'eau. C'est ce que l'on appelle le *fixage* des matières colorantes à la vapeur.

Souvent, pour modifier ou détruire par places des matières colorantes, et produire, par exemple, des dessins blancs sur des fonds colorés, on applique par places des agents chimiques épaissis qui portent le nom de *rongeurs*, et qui, soit en dégageant du

chlors, soit en produisant des acides, détruisent à certaines places les matières colorantes qui avaient été appliquées sur l'étoffe.

Lorsqu'une matière colorante est insoluble, comme l'outremer, on peut l'appliquer sur un tissu en la mélangeant avec de l'albumine, et chauffant à 100 degrés; l'albumine, en se coagulant, fixe l'outremer sur le tissu.

### CHIMIE ANIMALE.

La chimie animale se compose de l'étude des principes immédiats que l'on retire de l'organisation animale, et de l'examen chimique et physiologique des principaux liquides et des tissus qui constituent les animaux: elle a également pour objet l'étude des phénomènes chimiques qui se produisent dans l'organisation animale.

Nous examinerons d'abord les propriétés des principes immédiats qui existent dans l'organisation animale.

#### URÉE. $C^2Az^2H^2O^2$ .

L'urée est la substance cristalline qui existe dans l'urine.

M. Wöhler a pu reproduire l'urée artificiellement en mettant en contact de l'acide cyanique avec de l'ammoniaque.

Pour produire de grandes quantités d'urée, on prépare d'abord du cyanate de potasse en chauffant au rouge naissant un mélange intime de 28 parties de cyanoferrure de potassium desséché et de 14 parties de peroxyde de manganèse. Lorsque la masse est refroidie, on la lessive à l'eau froide, qui dissout le cyanate de potasse, puis on ajoute dans cette liqueur 20 parties de sulfate d'ammoniaque; on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité, on reprend la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'urée et laisse pour résidu le sulfate de potasse. La dissolution alcoolique donne par l'évaporation de très-beaux cristaux d'urée; on peut, par cette méthode, obtenir une quantité d'urée égale à peu près au tiers du cyanoferrure employé (M. Liebig).

L'urée se produit toutes les fois qu'une réaction donne simultanément naissance à de l'acide cyanique et à de l'ammoniaque; on s'explique ainsi sa présence parmi les produits de la distillation de l'acide urique, de l'oxamine et de l'urée elle-même.

Les corps oxydants, comme l'acide azotique, produisent de l'u-

rée avec l'acide urique. Cette substance prend encore naissance dans la décomposition du cyanogène au contact de l'eau et de la lumière, dans l'action de l'acide azotique sur l'allantoïne et dans celle de l'acide plombique sur l'alloxane.

On a constaté l'existence de l'urée dans les liquides de l'œil. L'humeur vitrée laisse par l'évaporation un résidu de 1,63 pour 100 dont l'urée constitue à peu près le tiers (M. Millon).

L'urée forme à elle seule près de la moitié des corps solides tenus en dissolution dans l'urine. Un homme produit en moyenne 30 à 40 grammes d'urée par jour, et comme cette substance ne contient pas moins du tiers de son poids d'azote, on peut en conclure qu'une grande partie de l'azote des aliments introduits dans l'économie animale en sort à l'état d'urée.

On trouve de l'urée dans le sang des animaux, lorsqu'on leur fait la ligature de l'artère rénale (MM. Dumas et Prévost).

Pour extraire l'urée de l'urine, on évapore ce liquide au bain-marie, de manière à le ramener environ au dixième de son volume primitif. On y verse peu à peu, et jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité, de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux; il se précipite une combinaison cristalline d'urée et d'acide azotique que l'on nomme *azotate d'urée*. Cette combinaison, qui est d'abord colorée, peut être purifiée par des cristallisations et par l'action du noir animal préalablement lavé à l'acide chlorhydrique. On décompose l'azotate d'urée en traitant la dissolution par du carbonate de plomb ou de baryte; on évapore la liqueur et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui laisse les azotates métalliques et abandonne par le refroidissement ou l'évaporation de beaux cristaux d'urée.

L'urée ainsi obtenue cristallise en longs prismes à quatre pans, incolores, inodores, d'une saveur fraîche comme celle du nitre; elle est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

L'urée se comporte, dans ses principales réactions, comme une véritable base organique: elle forme avec les acides des sels parfaitement définis, qui sont anhydres lorsque l'acide, comme l'acide chlorhydrique, ne contient pas d'oxygène, et qui renferment l'équivalent d'eau quand l'acide est oxygéné (M. Regnault).

Cependant l'urée s'éloigne, sous quelques rapports, des autres alcalis organiques. Quoique soluble, elle ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi par les acides; elle est sans action sur les réactifs colorés, et, par une exception assez singulière, elle ne peut être combinée à certains acides, tels que les acides lactique, hippurique, carbonique, sulfhydrique, etc.

chlors, soit en produisant des acides, détruisent à certaines places les matières colorantes qui avaient été appliquées sur l'étoffe.

Lorsqu'une matière colorante est insoluble, comme l'outremer, on peut l'appliquer sur un tissu en la mélangeant avec de l'albumine, et chauffant à 100 degrés; l'albumine, en se coagulant, fixe l'outremer sur le tissu.

### CHIMIE ANIMALE.

La chimie animale se compose de l'étude des principes immédiats que l'on retire de l'organisation animale, et de l'examen chimique et physiologique des principaux liquides et des tissus qui constituent les animaux: elle a également pour objet l'étude des phénomènes chimiques qui se produisent dans l'organisation animale.

Nous examinerons d'abord les propriétés des principes immédiats qui existent dans l'organisation animale.

#### URÉE. $C^2Az^2H^2O^2$ .

L'urée est la substance cristalline qui existe dans l'urine.

M. Wöhler a pu reproduire l'urée artificiellement en mettant en contact de l'acide cyanique avec de l'ammoniaque.

Pour produire de grandes quantités d'urée, on prépare d'abord du cyanate de potasse en chauffant au rouge naissant un mélange intime de 28 parties de cyanoferrure de potassium desséché et de 14 parties de peroxyde de manganèse. Lorsque la masse est refroidie, on la lessive à l'eau froide, qui dissout le cyanate de potasse, puis on ajoute dans cette liqueur 20 parties de sulfate d'ammoniaque; on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité, on reprend la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'urée et laisse pour résidu le sulfate de potasse. La dissolution alcoolique donne par l'évaporation de très-beaux cristaux d'urée; on peut, par cette méthode, obtenir une quantité d'urée égale à peu près au tiers du cyanoferrure employé (M. Liebig).

L'urée se produit toutes les fois qu'une réaction donne simultanément naissance à de l'acide cyanique et à de l'ammoniaque; on s'explique ainsi sa présence parmi les produits de la distillation de l'acide urique, de l'oxamine et de l'urée elle-même.

Les corps oxydants, comme l'acide azotique, produisent de l'u-

rée avec l'acide urique. Cette substance prend encore naissance dans la décomposition du cyanogène au contact de l'eau et de la lumière, dans l'action de l'acide azotique sur l'allantoïne et dans celle de l'acide plombique sur l'alloxane.

On a constaté l'existence de l'urée dans les liquides de l'œil. L'humeur vitrée laisse par l'évaporation un résidu de 1,63 pour 100 dont l'urée constitue à peu près le tiers (M. Millon).

L'urée forme à elle seule près de la moitié des corps solides tenus en dissolution dans l'urine. Un homme produit en moyenne 30 à 40 grammes d'urée par jour, et comme cette substance ne contient pas moins du tiers de son poids d'azote, on peut en conclure qu'une grande partie de l'azote des aliments introduits dans l'économie animale en sort à l'état d'urée.

On trouve de l'urée dans le sang des animaux, lorsqu'on leur fait la ligature de l'artère rénale (MM. Dumas et Prévost).

Pour extraire l'urée de l'urine, on évapore ce liquide au bain-marie, de manière à le ramener environ au dixième de son volume primitif. On y verse peu à peu, et jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité, de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux; il se précipite une combinaison cristalline d'urée et d'acide azotique que l'on nomme *azotate d'urée*. Cette combinaison, qui est d'abord colorée, peut être purifiée par des cristallisations et par l'action du noir animal préalablement lavé à l'acide chlorhydrique. On décompose l'azotate d'urée en traitant la dissolution par du carbonate de plomb ou de baryte; on évapore la liqueur et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui laisse les azotates métalliques et abandonne par le refroidissement ou l'évaporation de beaux cristaux d'urée.

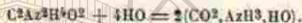
L'urée ainsi obtenue cristallise en longs prismes à quatre pans, incolores, inodores, d'une saveur fraîche comme celle du nitre; elle est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

L'urée se comporte, dans ses principales réactions, comme une véritable base organique: elle forme avec les acides des sels parfaitement définis, qui sont anhydres lorsque l'acide, comme l'acide chlorhydrique, ne contient pas d'oxygène, et qui renferment l'équivalent d'eau quand l'acide est oxygéné (M. Regnault).

Cependant l'urée s'éloigne, sous quelques rapports, des autres alcalis organiques. Quoique soluble, elle ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi par les acides; elle est sans action sur les réactifs colorés, et, par une exception assez singulière, elle ne peut être combinée à certains acides, tels que les acides lactique, hippurique, carbonique, sulfhydrique, etc.

L'urée, mise en contact avec certains sels hydratés, les déshydrate, quoique d'ailleurs elle ne soit que très-peu hygrométrique. Lorsqu'on la mêle, par exemple, avec du sulfate de soude réduit en poudre, le mélange devient subitement liquide. Il est vraisemblable que l'urée s'unit dans ce cas avec le sel déshydraté.

L'urée, en agissant sur les éléments de l'eau, se transforme en carbonate d'ammoniaque :



Cette décomposition a lieu directement en exposant à 140 degrés une dissolution aqueuse d'urée dans un tube scellé à la lampe ; elle ne se manifeste, à la température ordinaire, qu'avec une extrême lenteur, lorsque l'urée est pure ; mais si cette substance est mêlée à certains ferments, et particulièrement avec la matière animale floconneuse que l'urine laisse déposer après avoir été exposée pendant quelque temps à l'air, sa transformation en carbonate d'ammoniaque se fait en peu de jours. Les urines putréfiées ne contiennent plus d'urée, mais du carbonate d'ammoniaque provenant de sa décomposition.

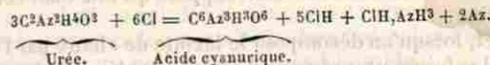
Les alcalis et les acides hydratés déterminent, comme les ferments, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque.

L'urée fond à 120 degrés ; à une température un peu plus élevée, elle se décompose en ammoniaque, qui se dégage, et en un résidu d'acide cyanurique. Ce dernier acide, chauffé lui-même plus fortement, subit une transformation isomérique et se change en acide cyanique, qui distille et qu'on peut obtenir pur en le recevant dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel. Dans le cours de cette décomposition, une certaine quantité d'urée est régénérée par suite de l'action de l'acide cyanique sur le gaz ammoniac qui remplit l'appareil distillatoire.

L'urée dissout l'oxyde de plomb et s'unit à plusieurs oxydes métalliques ; elle forme aussi des combinaisons définies et cristallisables avec plusieurs chlorures, et particulièrement avec le sel marin, le sel ammoniac et le bichlorure de mercure. Elle s'unit également avec les azotates d'argent, de chaux et de magnésie.

Le chlore humide détruit rapidement l'urée et donne naissance à de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'azote. L'acide hypoazotique la décompose avec plus de facilité encore et en dégage des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique.

Mais le chlore sec agit autrement sur l'urée en fusion, et la réaction a lieu suivant l'équation :



L'azotite de mercure dissous dans l'acide azotique faible ou concentré transforme le carbone de l'urée en acide carbonique et en dégage tout l'azote à l'état de liberté. Cette réaction peut servir à déterminer la proportion d'urée renfermée dans divers liquides, et particulièrement dans l'urine. Il suffit de recevoir l'acide carbonique qui se dégage dans un tube rempli de potasse : on obtient le poids de l'urée en multipliant par 1,374 le poids de l'acide carbonique absorbé par l'alcali (M. Millon).

L'acétate de plomb produit, avec une dissolution d'urée, de l'acétate d'ammoniaque et du carbonate de plomb. L'azotate d'argent forme avec l'urée, à chaud, de l'azotate d'ammoniaque et du cyanate d'argent qui cristallise. A froid, l'urée forme avec l'azotate d'argent de gros cristaux incolores, qui ont pour formule  $AzO^5, AgO, C^2Az^2H^4O^2$ .

## SELS D'URÉE.

*Azotate d'urée.*  $AzO^5, C^2Az^2H^4O^2, HO$ . — On l'obtient en petits cristaux grenus lorsqu'on verse de l'acide azotique dans une dissolution d'urée. Ce sel est soluble dans 8 à 10 parties d'eau froide, et se dépose d'une solution saturée à chaud en larges lames incolores et transparentes.

L'azotate d'urée se décompose vivement vers 140 degrés ; il dégage un mélange d'azote, de protoxyde d'azote et d'acide carbonique, et laisse un acide azoté, solide, cristallin, qui a pour formule  $C^2Az^2H^4O^2$  (Pelouze).

*Oxalate d'urée.*  $C^2O^3, C^2Az^2H^4O^2, HO$ . — Ce sel est, comme l'azotate d'urée, peu soluble dans l'eau à froid et très-soluble à chaud.

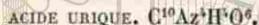
On peut employer ce sel à la préparation de l'urée en le décomposant par la craie en poudre ; il se forme de l'oxalate de chaux insoluble qui reste mêlé à l'excès de craie, et l'urée, devenue libre, reste dissoute dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, d'où elle se dépose en cristaux par le refroidissement (Berzelius).

*Chlorhydrate d'urée.*  $ClH, C^2Az^2H^4O^2$ . — Ce sel se forme directement par l'action du gaz acide chlorhydrique sur l'urée. Cette base s'échauffe, devient liquide et forme un sel cristallisé, très-soluble dans l'eau.

Nous avons dit que l'urée ne s'unit pas à certains acides, et particulièrement aux acides lactique et hippurique, avec lesquels plusieurs chimistes avaient supposé qu'elle était combinée dans l'urine.

En effet, lorsqu'on décompose le lactate de chaux par l'oxalate d'urée, il se forme un précipité d'oxalate de chaux, et la solution, évaporée dans le vide, laisse déposer de l'urée, qui reste libre en présence de l'acide lactique.

L'urée existe, sinon en totalité, au moins en grande partie, à l'état de liberté dans l'urine: elle cristallise souvent par une simple évaporation de ce liquide. Lorsqu'on soumet les animaux à une diète prolongée, leurs urines laissent quelquefois déposer en se refroidissant des cristaux d'urée pure. Dans tous les cas, les urines sont tellement chargées d'urée, même alors qu'elles proviennent d'animaux de la classe des herbivores, qu'il suffit des opérations les plus simples pour en séparer de l'urée, et qu'elles se prennent souvent en une masse cristalline, lorsqu'on y verse de l'acide azotique (MM. Barreswill et Bernard).



L'acide urique se trouve, comme l'urée, dans les urines des animaux carnivores; il est sécrété en quantité considérable par les oiseaux, par les insectes, et principalement par les serpents: il se trouve fréquemment dans les dépôts urinaires, les calculs et les concrétions articulaires des goutteux.

On admet généralement qu'une urine normale contient, pour 30 parties d'urée, 1 partie d'acide urique. Du reste, la quantité d'acide urique contenue dans l'urine de l'homme varie avec l'alimentation; on la trouve en général en quantité notable dans l'urine à la suite de mauvaises digestions ou d'une alimentation très-échauffante.

Les excréments de certains oiseaux qui, sur les côtes de l'Amérique, forment des bancs considérables qui portent le nom de *guano*, contiennent aussi de l'acide urique.

Pour extraire l'acide urique des différents produits de sécrétion que nous venons de signaler, on emploie une liqueur alcaline qui dissout l'acide urique; en décomposant par l'acide chlorhydrique la dissolution bouillante de l'urate alcalin, on obtient un précipité blanc d'acide urique que l'on peut laver à grande eau. Au moment de la précipitation, l'acide urique retient 2 équivalents d'eau qui s'en dégagent par la plus faible chaleur et même par l'exposition de cet acide à l'air libre.

L'acide urique pur se présente en petites lames cristallines, blanches, douces au toucher, légères, sans odeur ni saveur sensibles, qui exigent environ 1000 parties d'eau froide pour se dissoudre, et dont la solubilité n'augmente que très-peu par l'action de la chaleur. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther; il rougit légèrement un papier de tournesol humide.

L'acide urique se combine avec toutes les bases; les urates alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Les borates alcalins, et particulièrement le borate neutre de soude (*borax*), jouissent de la propriété de dissoudre, surtout à chaud, une proportion considérable d'acide urique. Cet acide se dépose à l'état de pureté d'une dissolution bouillante dans le borax. Cette propriété pourrait être utilisée pour la purification de l'acide urique.

L'acide urique donne, avec l'acide azotique, une dissolution jaune, laissant par l'évaporation un résidu rouge pourpre qui se dissout dans l'eau sans lui communiquer aucune couleur. La dissolution azotique de l'acide urique devient violette sous l'influence des émanations ammoniacales. Ces deux caractères servent souvent à reconnaître l'acide urique.

L'acide sulfurique concentré et chaud dissout l'acide urique et peut même s'unir en proportions définies avec cet acide. L'eau décompose cette combinaison et en sépare les deux acides; l'acide urique, à peine soluble dans l'eau chargée d'acide sulfurique, se dépose presque en totalité. Cette propriété fournit un moyen d'extraire l'acide urique des calculs (M. Fritzsche).

L'acide urique ne paraît subir, à froid, aucune altération dans le chlore sec; mais il est décomposé, à chaud, par ce gaz, et la réaction donne lieu à de l'acide chlorhydrique, à du chlorure de cyanogène et à une proportion considérable d'acide cyanique. En présence de l'eau, l'acide urique est aussi décomposé par le chlore et donne, comme produit final, une grande quantité d'acide oxalique.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide urique se décompose; il donne de l'ammoniaque, des acides carbonique, cyanhydrique, de l'urée et beaucoup d'acide cyanique qui se transforme rapidement en cyamélide.

La présence de l'urée dans les produits de la distillation de l'acide urique est due à la réaction d'une certaine quantité d'acide cyanique sur l'ammoniaque: une partie de l'urée se retrouve en combinaison avec de l'acide cyanurique. Il reste constamment dans la cornue un résidu de charbon.

(\*) ALLANTOÏNE  $C^8Az^4H^{10}O^6$ .

Lorsqu'on fait réagir l'oxyde puce de plomb sur de l'eau qui tient en suspension de l'acide urique, il se produit un vif dégagement d'acide carbonique; l'acide urique se dissout peu à peu, et la liqueur laisse déposer par le refroidissement une substance parfaitement cristallisée, qui avait été découverte par Vauquelin et Buniva dans les eaux de l'amnios de la vache, et qu'ils avaient nommée *allantoïne* (MM. Liebig et Wöhler).

L'allantoïne cristallise en prismes blancs, insipides, sans aucune action sur les couleurs végétales, et plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

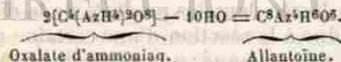
L'allantoïne, légèrement chauffée avec de l'acide azotique, s'y dissout, et la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer une quantité considérable de cristaux d'azotate d'urée. L'acide chlorhydrique produit aussi, avec l'allantoïne, du chlorhydrate d'urée.

Sous l'influence de ces deux acides, l'allantoïne se dédouble en urée et en un corps complémentaire, l'*acide allanturique*  $C^6Az^2H^6O^6$ , qui prend aussi naissance quand on soumet l'acide urique ou l'allantoïne à l'action de l'oxyde puce de plomb (Pelouze).

L'acide allanturique est amorphe, déliquescent, presque insoluble dans l'alcool concentré qui le sépare de ses dissolutions aqueuses. Il forme des précipités insolubles dans les sels de plomb et d'argent. L'eau chauffée entre 110 et 120 degrés avec l'allantoïne agit comme l'acide azotique; elle dédouble l'allantoïne en acide allanturique et en urée; seulement cette dernière substance, en agissant à son tour sur les éléments de l'eau, se change en carbonate d'ammoniaque.

L'allantoïne forme, dans une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal, un précipité qui a pour composition  $C^8H^2Az^4O^5, AgO$ .

L'allantoïne correspond par sa composition à 4 équivalents de cyanogène et 6 équivalents d'eau:  $C^8Az^4H^{10}O^6 = 4C^2Az + 6HO$ . On pourrait aussi la regarder comme de l'oxalate d'ammoniaque, moins 10 équivalents d'eau:



Du reste, l'allantoïne se comporte avec les alcalis et les acides hydratés comme une véritable amide, et se change peu à peu, sous leur influence, en acide oxalique et en ammoniaque.

L'allantoïne se forme aussi lorsqu'on fait agir un mélange de cyanoferride de potassium et de potasse caustique sur l'acide urique. Elle est accompagnée d'un nouvel acide, l'*acide lantamurique*  $C^8H^4Az^2O^6, HO$  (M. Schlieper).

(\*) ALLOXANE.  $C^8Az^2H^8O^8$ .

Lorsqu'on traite de l'acide urique par 4 parties d'acide azotique d'une densité de 1,4, cet acide se dissout avec effervescence; la liqueur laisse déposer par le refroidissement une substance qui a reçu le nom d'*alloxane*, et qui a pour composition  $C^8Az^2H^8O^8$ .

L'alloxane cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, très-solubles dans l'eau; sa saveur est salée et astringente; elle rougit les couleurs végétales et colore la peau en pourpre.

(\*) MUREXIDE  $C^{16}Az^6H^{10}O^{12}$ .

La murexide, remarquable par sa belle coloration pourpre, prend naissance toutes les fois que les dérivés de l'acide urique sont mis en contact avec l'ammoniaque. La murexide a été obtenue par Proust en traitant par l'ammoniaque une dissolution d'acide urique dans l'acide azotique. Elle sert à caractériser l'acide urique.

Le meilleur procédé de préparation de la murexide consiste à faire dissoudre 1 partie d'alloxane et 2,7 parties d'alloxantine hydratée dans l'eau bouillante et à ajouter à la dissolution du carbonate d'ammoniaque. Lorsque la température atteint 70 degrés, la liqueur laisse déposer par le refroidissement la murexide.

La murexide cristallise en prismes à quatre pans à reflets métalliques qui présentent les teintes vertes des ailes de cantharides. Elle est peu soluble dans l'eau, qu'elle colore cependant en pourpre magnifique; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle perd à 100° 2 équivalents d'eau de cristallisation.

On l'emploie comme matière colorante.

(\*) MUREXANE.  $C^8Az^2H^8O^8$ .

La murexide est décomposée par les alcalis et les acides, et produit de l'alloxane, de l'alloxantine, de l'urée et une nouvelle substance cristalline que l'on a nommée *murexane*. Ce corps cristallise en paillettes soyeuses, insolubles dans l'eau.

La murexane est incolore. On peut la comparer à l'orcine. En la soumettant, en effet, à l'influence de l'oxygène et des vapeurs ammoniacales, elle se transforme en une belle substance rouge qui n'est autre chose que la murexide (M. Liebig).

(\*) CYSTINE OU OXYDE CYSTIQUE.  $C^6Az^4H^6O^4S^2$ .

Cette substance a été découverte par Wollaston dans un calcul vésical. Elle est fort rare; cependant elle se forme dans la vessie de l'homme plus fréquemment qu'on ne l'avait pensé d'abord. Elle constitue des calculs qui, à part un peu de mucus, sont toujours formés de cystine pure.

La présence du soufre dans la cystine peut être mise en évidence, en la décomposant par un mélange de nitre et de potasse chauffé au rouge ou par l'eau régale concentrée: il se forme de l'acide sulfurique qu'on reconnaît à la réaction caractéristique des sels solubles de baryte (MM. Baudrimont et Malaguti).

La cystine se comporte, relativement à certains acides, comme une base organique faible. Elle est blanche, cristalline, demi-transparente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, très-soluble dans l'ammoniaque. Elle se dissout aussi dans les acides chorhydrique, azotique et sulfurique étendus, et forme avec ces acides des sels d'une grande instabilité. La cystine, jetée, même en très-petite quantité, sur un charbon rouge, développe une odeur alliée et arsenicale bien caractéristique. Elle laisse dégager, quand on la chauffe dans un tube, un gaz spontanément inflammable au contact de l'air (M. Thaulow).

Les calculs de cystine fournissent cette matière à l'état de pureté, lorsqu'on les dissout dans l'ammoniaque, qu'on filtre la dissolution et qu'on la concentre. La cystine s'en sépare en petits cristaux qui ne retiennent pas d'ammoniaque.

Les sels à base de cystine ont été jusqu'à présent peu étudiés.

(\*) ACIDE HIPPURIQUE.  $C^8H^8AzO^5,HO$ .

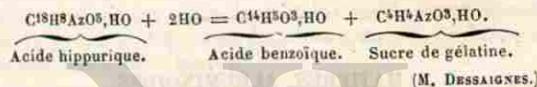
M. Liebig a découvert, dans l'urine des animaux herbivores et dans celle des enfants, un acide azoté bien différent de l'acide urique, et qu'il a nommé *acide hippurique*.

Pour préparer cet acide, on évapore l'urine de cheval jusqu'au huitième de son volume et on la traite ensuite par une certaine quantité d'acide chlorhydrique; on voit bientôt se déposer un corps jaune et cristallin, qui est l'acide hippurique impur.

On fait redissoudre cet acide dans l'eau et l'on décolore la liqueur par du charbon animal; l'acide hippurique se dépose bientôt en cristaux parfaitement blancs.

L'acide hippurique cristallise en gros prismes blancs et transparents terminés par des sommets dièdres. Cet acide est très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il entre d'abord en fusion et se décompose ensuite en donnant naissance à une substance rouge qui a quelque analogie avec les résines, puis à un dépôt charbonneux, à une abondante sublimation d'acide benzoïque, et à des vapeurs d'acide cyanhydrique.

L'acide hippurique peut, dans un grand nombre de cas, éprouver un dédoublement fort remarquable. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution aqueuse de cet acide en présence des acides énergiques, l'acide hippurique se dédouble en sucre de gélatine et en acide benzoïque :



Le chlorure de chaux peut opérer également cette transformation.

L'acide hippurique donne aussi naissance à de l'acide benzoïque, quand on le met en présence de certains ferments; l'urine de cheval qu'on laisse putréfier, donne, par l'évaporation, une cristallisation abondante d'acide benzoïque: c'est même par cette dernière méthode que l'on prépare encore actuellement une partie de l'acide benzoïque que l'on trouve dans le commerce.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide hippurique en dissolution dans l'eau avec l'oxyde puce de plomb, il se forme de la benzamide, et il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

L'acide hippurique est décomposé par un mélange d'acide sulfurique, d'eau et de peroxyde de manganèse. Il se dégage de l'acide carbonique, et si l'on filtre la liqueur bouillante, elle laisse déposer, en se refroidissant, une cristallisation abondante d'acide benzoïque, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de manganèse (Pelouze).

L'acide sulfurique dissout l'acide hippurique, sans lui faire subir aucune altération; à une température qui dépasse 120 degrés, l'acide sulfurique le détruit et en sépare de l'acide benzoïque.

Les hippurates retiennent tous 1 équivalent d'eau et sont remarquables par leur belle cristallisation (M. Schwartz).

L'urine de l'homme contient une petite quantité d'acide hippurique dont on peut constater la présence en y ajoutant environ un vingtième de son volume d'acide chlorhydrique, et en abandonnant le mélange au repos pendant vingt-quatre heures; l'acide hippurique se dépose en longs cristaux blancs (M. Liebig).

L'acide benzoïque mêlé à des boissons ou à des aliments se change, dans l'acte de la digestion, en acide hippurique qu'on retrouve en proportion considérable dans l'urine.

Nous avons dit que l'urine des herbivores contient un ferment particulier, sous l'influence duquel l'acide hippurique se transforme rapidement en acide benzoïque. Toutefois il paraît démontré que l'urine du cheval et de la vache contient quelquefois, au moment même où elle sort de la vessie de ces animaux, de l'acide benzoïque.

#### MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

PROTÉINE.  $C^{40}H^{31}Az^3O^{13}$ .

D'après M. Mulder, toutes les substances albumineuses, c'est-à-dire l'albumine végétale ou animale, la fibrine, la caséine, etc., résultent de la combinaison du soufre, du phosphore et de quelques sels avec une substance azotée qu'il nomme *protéine*.

Cette hypothèse n'est pas admise par tous les chimistes.

Pour obtenir la protéine pure, on traite l'albumine ou la caséine successivement par l'eau, l'alcool et l'éther; on la soumet ensuite à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, afin de la débarrasser des sels terreux qu'elle peut contenir; on la dissout à une température de 50 degrés dans de la potasse étendue; on la précipite par l'acide acétique. Le précipité doit être lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acétate de potasse.

La protéine ainsi obtenue est blanche, inodore, insipide; elle attire rapidement l'humidité de l'air: elle se décompose par la chaleur en donnant naissance à tous les produits qui caractérisent la distillation des corps azotés. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle forme avec les alcalis et les acides de véritables combinaisons. Lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque.

Le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium précipitent la protéine de sa dissolution dans les alcalis. Une ébullition prolongée finit par dissoudre complètement la protéine.

Cette substance, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, se dissout en produisant, au contact de l'air, une belle coloration d'un bleu indigo. La protéine, traitée par l'acide azotique, se colore en jaune et forme un acide désigné sous le nom d'*acide xanthoprotéique*.

L'acide xanthoprotéique a pour formule  $C^{33}H^{23}Az^3O^{13},HO$ . Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il se combine non-seulement avec les bases, mais encore avec les acides. Ses combinaisons sont colorées en jaune.

L'acide sulfurique concentré se combine avec la protéine et donne naissance à un acide nommé *acide sulfoprotéique*. Lorsqu'on fait bouillir la protéine avec l'acide sulfurique étendu, il se forme une substance blanche et cristalline que l'on a désignée sous le nom de *leucine*.

Le chlore réagit sur toutes les dissolutions de protéine et forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau, dans lequel on a admis l'existence de l'acide chloreux.

Le tannin se combine avec la protéine et forme un composé insoluble. Plusieurs sels se combinent également avec la protéine. La liqueur très-acide que l'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide azotique à 4  $\frac{1}{2}$  équivalents d'eau, est un réactif très-sensible pour reconnaître toutes les substances protéiques ou albumineuses qui, sous l'influence de ce réactif, prennent une belle teinte rouge (M. Millon).

#### FIBRINE.

La fibrine est la substance qui se trouve en suspension dans le sang et qui lui donne la propriété de se coaguler. C'est elle qui constitue en grande partie la substance solide des muscles. Elle est alors traversée par des prolongements de vaisseaux, par des artères, des nerfs, des aponévroses, dont il est difficile de la débarrasser.

Lorsque le sang est extrait des vaisseaux qui le contiennent, il se sépare en deux parties: l'une forme une espèce de gelée que l'on nomme *caillot*, tandis que l'autre est liquide et constitue le *sérum*. La fibrine reste entièrement dans le caillot: c'est elle qui retient, comme dans un réseau, les globules du sang qui sont colorés en rouge. Pour retirer la fibrine du caillot, on le coupe en tranches minces, que l'on écrase et qui sont ensuite

lavées sur une toile sous l'action d'un filet d'eau froide ; les globules sont entraînés, tandis que la fibrine reste sur la toile sous la forme de filaments blancs et élastiques.

La fibrine peut encore être obtenue en battant du sang avec un balai à l'extrémité duquel viennent s'attacher de longs filaments de fibrine impure. On lave d'abord cette fibrine à grande eau pour la débarrasser des principes solubles du sang qu'elle peut retenir, on la soumet à la dessiccation, puis on la lave avec de l'alcool et de l'éther, qui enlèvent les matières grasses. On la traite ensuite par des acides faibles, et enfin par de l'eau distillée.

La fibrine ainsi purifiée est blanche, complètement insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la brûle, elle laisse toujours de 2 à 3 pour 100 de cendres, qui consistent principalement en phosphates de magnésie et de chaux.

La fibrine desséchée à l'étuve devient cornée, grise et opaque ; chauffée à 200 degrés, elle se décompose en donnant naissance à des produits ammoniacaux et en laissant un charbon brillant et volumineux.

Une longue ébullition altère la fibrine. Une partie de cette substance devient alors soluble dans l'eau, une autre reste insoluble. Cette dernière a été désignée sous le nom de *bi-oxyde de protéine*. La partie soluble constituerait le *trioxyde de protéine* (M. Mulder).

On a reconnu que la fibrine extraite du sang de jeunes animaux peut, sous l'influence d'une faible chaleur, devenir complètement soluble dans l'eau et présenter alors toutes les propriétés de l'albumine (Magendie et Fremy).

L'eau oxygénée est immédiatement décomposée par la fibrine et peut servir à caractériser cette substance (Thenard).

Lorsqu'on abandonne pendant quelques jours la fibrine dans de l'eau que l'on a soin de renouveler de temps en temps, cette substance peut se dissoudre complètement en dégageant une odeur fétide d'hydrogène sulfuré (Gay-Lussac). Cette liqueur contient une matière albumineuse coagulable par la chaleur, de l'ammoniaque, de l'acide acétique et de l'acide butyrique (M. Wurtz).

La plupart des acides agissent sur la fibrine et produisent avec elle une masse blanche et gélatineuse.

L'acide azotique s'unit à la fibrine et la colore en jaune ; si l'on fait chauffer légèrement un mélange de fibrine et d'acide azotique, il se dégage de l'azote et il se produit de l'*acide xanthoprotéique*.

L'acide sulfurique se comporte d'une manière différente, suivant qu'on le met en contact avec la fibrine des muscles ou la

fibrine du sang. La fibrine musculaire, traitée par l'acide sulfurique, devient gélatineuse et se dissout ensuite complètement ; lorsqu'on étend cette dissolution et qu'on la fait bouillir pendant quelque temps, il se produit du sulfate d'ammoniaque, de la leucine et une substance soluble dans l'alcool.

La fibrine du sang, traitée par l'acide sulfurique concentré, donne une gelée transparente et légèrement jaunâtre, insoluble dans un excès d'acide. La fibrine du sang, soumise à l'action de l'acide sulfurique étendu, semble se dédoubler en produisant une substance gélatineuse, insoluble, et un composé soluble dans l'eau ; la partie gélatineuse se dissout dans l'eau lorsqu'on a enlevé par des lavages l'excès d'acide.

L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par la fibrine. L'acide chlorhydrique liquide la dissout et se colore en violet. La liqueur étendue d'eau forme un précipité blanc que l'on considère comme un chlorhydrate de fibrine, qui est insoluble dans l'eau acidulée, mais qui se dissout complètement dans l'eau pure. Cette dissolution est précipitée par les acides et par le cyanoferrure de potassium.

L'acide chlorhydrique très-affaibli, et ne contenant que 0<sup>r</sup>,694 d'acide pour 1 litre d'eau, transforme à froid, après quelques heures de contact, la fibrine en une gelée transparente qui se dissout dans l'eau pure. Cette dissolution se coagule par la chaleur ; elle est précipitée par le tannin, par le cyanoferrure de potassium et par les acides. L'acide chlorhydrique étendu dissout encore avec plus de facilité la fibrine lorsqu'on la mélange avec quelques gouttes de suc gastrique. Ces propriétés permettent d'expliquer la rapidité avec laquelle la fibrine se dissout dans l'estomac (MM. Bouchardat et Sandras).

La fibrine, mise en contact avec l'acide acétique, produit une gelée incolore et transparente qui est soluble dans l'eau bouillante ; cette dissolution, soumise à une douce évaporation, se recouvre d'une pellicule blanche qui est considérée comme de l'*acétate de fibrine*. L'acétate de fibrine est précipité par les acides et par les alcalis, mais un excès d'alcali redissout le précipité.

La fibrine entre en dissolution dans la potasse, même étendue ; les acides peuvent la précipiter, mais elle a éprouvé dans ce cas une altération. Lorsqu'on traite, en effet, cette dissolution par un acide, elle dégage toujours une certaine quantité d'hydrogène sulfuré.

Certains sels, tels que l'azotate de potasse, le chlorure de baryum, le sulfate de potasse, etc., peuvent opérer la dissolution de la fibrine (M. Denis). Cette dissolution avait été considérée

par quelques chimistes comme présentant les propriétés de l'albumine, mais il est facile de reconnaître qu'une dissolution de fibrine dans le nitre ne possède pas les caractères de l'albumine; elle peut bien se coaguler par la chaleur comme l'albumine, mais elle est précipitable par l'acide acétique, ce qui la distingue complètement de l'albumine (Magendie et Fremy).

La fibrine absorbe un certain nombre de sels et produit des composés qui sont insolubles et imputrescibles.

MM. Mulder et Liebig admettent que la fibrine présente exactement la même composition que la caséine et l'albumine. D'après MM. Dumas et Cahours, la fibrine contiendrait un peu plus d'azote et moins de carbone.

L'albumine est répandue en abondance dans les êtres organisés. Elle existe dans l'organisation animale et végétale.

L'albumine est considérée par M. Mulder comme de la protéine unie à quelques traces de soufre et de phosphore. Elle se trouve à l'état de dissolution dans quelques liquides de l'organisation animale, tels que le sang et le blanc d'œuf.

Lorsqu'on soumet une dissolution d'albumine à une température de 65 degrés, elle devient opaline, et si l'on porte la température à 75 degrés, l'albumine se coagule alors complètement. La coagulation de l'albumine est due à une véritable modification isomérique; elle se produit sans perte d'eau (M. Chevreul). L'albumine, en se coagulant par l'action de la chaleur, rassemble dans une sorte de réseau tous les corps qui sont en suspension dans un liquide; aussi l'emploie-t-on pour clarifier différentes liqueurs. Lorsqu'on chauffe l'albumine à une température de 150 degrés dans un tube de verre fermé aux deux bouts, l'albumine, qui s'est d'abord coagulée, se redissout ensuite par l'action de la chaleur et de la pression.

La coagulation de l'albumine sous l'influence de la chaleur est incomplète lorsque la dissolution est très-étendue. Ainsi une liqueur qui est formée de 1 partie d'albumine et de 10 parties d'eau ne se coagule plus par la chaleur et devient simplement opaline. Lorsqu'on évapore de l'albumine à une température qui reste au-dessous de son point de coagulation, on obtient une masse gommeuse et transparente qui peut se redissoudre entièrement dans l'eau.

L'alcool détermine la précipitation complète de l'albumine. L'albumine coagulée par l'alcool se trouve dans le même état que l'albumine coagulée par la chaleur.

L'éther et l'essence de térébenthine produisent aussi la coagulation de l'albumine du blanc d'œuf. L'albumine est coagulée immédiatement par la créosote (M. Chevreul).

Le chlore et le brome déterminent la précipitation de l'albumine. Il se forme, sous l'influence du chlore, une combinaison d'acide chloré et de protéine représentée par la formule  $\text{ClO}^2, \text{C}^{10}\text{H}^{31}\text{Az}^9\text{O}^{12}$  (M. Mulder).

Presque tous les acides précipitent en blanc l'albumine, à l'exception de l'acide phosphorique trihydraté et de l'acide acétique. Ce dernier acide fait prendre en gelée les dissolutions concentrées d'albumine.

L'acide azotique est de tous les acides celui qui coagule le plus facilement l'albumine; ce qui permet de reconnaître la présence de cette substance dans les liquides de l'organisation animale.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'albumine en produisant par le contact de l'air une liqueur d'un beau bleu.

L'albumine se combine avec les bases alcalines et forme avec elles des combinaisons solubles.

La baryte, la chaux et la strontiane précipitent l'albumine; les combinaisons ainsi obtenues sont insolubles dans l'eau. Quelques sels exercent sur l'albumine des réactions dignes d'intérêt; ainsi la présence de l'albumine dans des dissolutions de fer et de cuivre empêche les oxydes métalliques d'être précipités par la potasse.

Presque tous les sels métalliques sont précipités par l'albumine; nous citerons principalement le bichlorure de mercure, qui forme dans les dissolutions d'albumine un précipité blanc insoluble dans l'eau. Aussi l'albumine est-elle considérée comme le meilleur antidote du sublimé corrosif (Orfila). Ce précipité doit être regardé comme une véritable combinaison d'albumine et de bichlorure de mercure. L'albumine peut aussi se combiner avec d'autres sels, principalement avec le sulfate de cuivre (M. Lassaigne).

La dissolution de noix de galle précipite complètement l'albumine.

Lorsqu'on fait bouillir, pendant soixante heures au moins, de l'eau qui tient en suspension de l'albumine coagulée, le précipité disparaît peu à peu et se transforme en une substance soluble dans l'eau, nommée *tritoxyde de protéine*, qui a pour formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{31}\text{Az}^9\text{O}^{15}, \text{HO}$ , la protéine étant représentée par la formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{31}\text{Az}^9\text{O}^{12}$  (M. Mulder).

Si l'on abandonne à elle-même une dissolution albumineuse, elle ne tarde pas à présenter tous les phénomènes de la putré-

faction ; elle éprouve dans ce cas une décomposition complète, et se transforme en un ferment qui peut produire la fermentation alcoolique du sucre (Thenard).

La dissolution d'albumine est naturellement alcaline ; mais si l'on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ou acétique, on voit la liqueur devenir opaque au bout d'un jour et se remplir de corpuscules arrondis qui engendrent un mycoderme particulier, appelé *penicillum glaucum* (MM. Dutrochet, Andral et Gavarret).

Nous venons de décrire les propriétés chimiques de l'albumine en dissolution ; mais on connaît l'albumine à l'état insoluble, telle qu'on l'obtient en soumettant à une température de 70 degrés la dissolution aqueuse d'albumine. On considère généralement ces deux espèces d'albumine comme isomériques. A l'état insoluble, l'albumine ne pourrait être confondue avec la fibrine, car elle n'exerce aucune action sur l'eau oxygénée.

On trouve dans un grand nombre de plantes une substance particulière, l'*albumine végétale*, qu'on avait depuis longtemps comparée à l'albumine animale, qui présente en effet les mêmes propriétés et qui se coagule à la même température ; l'identité des albumines végétale et animale a été démontrée analytiquement (M. Mulder). Ce fait est d'une grande importance pour la physiologie ; il prouve, en effet, que les végétaux contiennent tout formés quelques-uns des principes que l'on retrouve dans l'organisation animale et que les animaux peuvent s'assimiler l'albumine qui existe dans leurs aliments.

## CASÉINE.

La caséine est une substance albumineuse qui existe dans le lait. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on peut traiter d'abord le lait par une certaine quantité d'acide sulfurique : il se forme un précipité qui est lavé à grande eau, et soumis ensuite, à froid, à l'action du carbonate de soude qui dissout la caséine ; la dissolution est abandonnée à une température de 20 degrés, afin que le beurre se sépare complètement. On précipite ensuite la dissolution par l'acide sulfurique : le précipité est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides.

La caséine retient encore des traces d'acide sulfurique qu'on lui enlève par du carbonate de soude ; enfin, on traite la caséine par l'alcool et l'éther, qui dissolvent les matières grasses qu'elle peut retenir.

La caséine ainsi obtenue est blanche, à peine soluble dans

l'eau, insoluble dans l'alcool ; elle est soluble dans les alcalis ; les acides déterminent la précipitation et tendent ensuite à se combiner avec elle : elle rougit faiblement le papier de tournesol.

L'acide phosphorique est le seul acide qui ne détermine pas la coagulation de la caséine. Les acides acétique, tartrique et oxalique forment dans les dissolutions de caséine un précipité qui se dissout dans un excès d'acide.

Les dissolutions de caséine dans les acides ou les alcalis, soumises à l'évaporation, se recouvrent d'une pellicule blanche semblable à celle qui se forme lorsqu'on fait évaporer du lait.

La caséine est précipitée de sa dissolution par la présure.

Sa composition centésimale paraît être la même que celle de l'albumine.

En faisant agir la potasse sur la caséine, on a obtenu une substance cristalline, la *tyrosine*, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau (M. Liebig). On a constaté la présence de la caséine dans le sang des nourrices (MM. Natalis Guillot et F. Leblanc).

(\*) LEUCINE.  $C^{12}H^{13}AzO^3$ .

La caséine, abandonnée à elle-même, éprouve une décomposition putride pendant laquelle il se forme une substance particulière que Proust a décrite sous le nom d'*oxyde caséique*, et que Braconnot a plus tard désignée sous le nom d'*apospépine*. Cette matière est identique à la *leucine*, produite par l'action de l'acide sulfurique étendu et bouillant sur la viande, ou par celle de la potasse caustique sur tous les principes protéiques (albumine, fibrine et caséine) (M. Mulder).

La leucine est soluble dans l'eau et dans l'alcool : elle se présente en paillettes blanches, semblables à la cholestérine. Elle est insoluble dans l'éther ; elle se dissout, sans la moindre trace de vapeurs rutilantes, dans l'acide azotique, et la dissolution laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de belles aiguilles incolores. Ce composé, identique à l'*acide nitro-leucique* de Braconnot, doit être considéré comme de l'azotate de leucine  $AzO^3, C^{12}H^{13}AzO^3, HO$ . Cet azotate s'unit à la chaux et à la magnésie et forme avec l'azotate d'argent une combinaison cristallisable. La leucine produit encore un sel cristallisé avec l'acide chlorhydrique,  $ClH, C^{12}H^{13}AzO^3$ . Elle se comporte donc, relativement aux acides, comme une base animale, semblable à l'urée et au sucre de gélatine (Laurent et Gerhardt).

La leucine maintenue en fusion avec son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que l'ammoniaque qu'elle dégage soit mêlée d'hydrogène libre, donne successivement naissance à de l'acide valérique et à de l'acide butyrique qui restent unis à la potasse (M. Liebig).

On prépare la leucine en laissant putréfier pendant plusieurs mois du caséum ou du gluten que l'on a soin d'entretenir constamment humides. Lorsque le dégagement des gaz a cessé, on étend la masse d'eau, on la filtre et on l'évapore en consistance de sirop qu'on traite par l'alcool bouillant. Ce liquide laisse déposer par le refroidissement la leucine, qu'on purifie à l'aide de plusieurs cristallisations successives dans l'alcool.

La putréfaction du fromage donne naissance, indépendamment de la leucine, à une huile acide, jaune, plus lourde que l'eau, et à un corps soluble dans l'alcool, de composition et de propriétés d'ailleurs mal connues, désigné sous le nom d'*acide caséique* (Braconnot).

#### MATIÈRES GÉLATINEUSES.

La peau, le tissu des os, les cartilages, etc., abandonnent à l'eau bouillante une substance qui a reçu le nom de *gélatine*.

On a cru pendant longtemps que cette substance était toujours la même; mais M. Muler a démontré que les cartilages donnent naissance à un corps particulier qu'il a nommé *chondrine* et qui est différent de la gélatine.

#### CHONDRINE. $C^3H^6Az^2O^{14}$ .

Cette substance s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau pendant quarante-huit heures environ des cartilages costaux d'homme ou de veau: on évapore la liqueur à consistance gélatineuse, et on la traite par l'éther, qui enlève les corps gras.

La chondrine est précipitée de sa dissolution par presque tous les acides; mais ce précipité est soluble dans un excès de réactif. L'acide carbonique précipite également la chondrine.

Les dissolutions de sulfate d'alumine, d'alun, d'acétate de plomb, de sulfate de fer, forment dans les dissolutions de chondrine des précipités volumineux; ces caractères établissent une distinction entre la chondrine et la gélatine. Cette dernière substance n'est pas précipitée par les réactifs que nous venons d'indiquer.

Le chlore précipite la dissolution de chondrine, et donne un précipité qui a pour formule  $Cl, C^3H^6Az^2O^{14}$  (M. Scheerer).

#### GÉLATINE. $C^{13}H^{10}Az^2O^5$ .

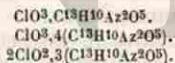
La gélatine, qui porté souvent dans les arts le nom de *colle forte*, est incolore et transparente lorsqu'elle est pure; elle est remarquable par sa grande cohérence; elle est inodore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle entre d'abord en fusion et se décompose ensuite, en répandant une odeur désagréable de corne brûlée.

La gélatine ne se dissout pas dans l'eau froide et ne fait que s'y ramollir; dans ce cas, elle s'hydrate et peut prendre jusqu'à 6 fois son poids d'eau.

Sous l'influence de l'eau bouillante, la gélatine entre en dissolution et fait prendre par le refroidissement l'eau en gelée; un liquide qui ne contient qu'un centième de gélatine peut former une gelée en se refroidissant. Cette gelée s'altère assez rapidement sous l'influence de la chaleur et devient acide.

La gélatine n'est pas sensiblement soluble dans l'alcool. Les dissolutions de gélatine sont précipitées par le chlore et donnent naissance à un précipité blanc, élastique, imputrescible, qui contient du chlore (Thenard).

L'action du chlore sur la gélatine a donné les composés suivants qu'on peut regarder comme des combinaisons d'acide chlorureux et de gélatine:



(M. MULDER.)

Si l'on fait bouillir pendant plusieurs heures une dissolution de gélatine, cette substance perd la propriété de se prendre en gelée; lorsqu'on traite par le chlore la gélatine ainsi modifiée, on obtient un précipité qui a pour formule  $3ClO^3, 5C^{13}H^{10}Az^2O^5$  (M. Gondæver). Les alcalis peuvent aussi faire éprouver à la gélatine une modification qui lui fait perdre la propriété de se prendre en gelée.

La gélatine peut se combiner avec quelques sels insolubles, et principalement avec le phosphate de chaux récemment précipité.

Le sublimé corrosif s'unit également avec la gélatine.

La dissolution de tannin précipite complètement la gélatine: c'est sur l'affinité du tannin pour les substances gélatineuses qu'est fondé le tannage des cuirs.

La leucine maintenue en fusion avec son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que l'ammoniaque qu'elle dégage soit mêlée d'hydrogène libre, donne successivement naissance à de l'acide valérique et à de l'acide butyrique qui restent unis à la potasse (M. Liebig).

On prépare la leucine en laissant putréfier pendant plusieurs mois du caséum ou du gluten que l'on a soin d'entretenir constamment humides. Lorsque le dégagement des gaz a cessé, on étend la masse d'eau, on la filtre et on l'évapore en consistance de sirop qu'on traite par l'alcool bouillant. Ce liquide laisse déposer par le refroidissement la leucine, qu'on purifie à l'aide de plusieurs cristallisations successives dans l'alcool.

La putréfaction du fromage donne naissance, indépendamment de la leucine, à une huile acide, jaune, plus lourde que l'eau, et à un corps soluble dans l'alcool, de composition et de propriétés d'ailleurs mal connues, désigné sous le nom d'*acide caséique* (Braconnot).

#### MATIÈRES GÉLATINEUSES.

La peau, le tissu des os, les cartilages, etc., abandonnent à l'eau bouillante une substance qui a reçu le nom de *gélatine*.

On a cru pendant longtemps que cette substance était toujours la même; mais M. Mûler a démontré que les cartilages donnent naissance à un corps particulier qu'il a nommé *chondrine* et qui est différent de la *gélatine*.

#### CHONDRINE. $C^3H^6Az^2O^{14}$ .

Cette substance s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau pendant quarante-huit heures environ des cartilages costaux d'homme ou de veau: on évapore la liqueur à consistance gélatineuse, et on la traite par l'éther, qui enlève les corps gras.

La chondrine est précipitée de sa dissolution par presque tous les acides; mais ce précipité est soluble dans un excès de réactif. L'acide carbonique précipite également la chondrine.

Les dissolutions de sulfate d'alumine, d'alun, d'acétate de plomb, de sulfate de fer, forment dans les dissolutions de chondrine des précipités volumineux; ces caractères établissent une distinction entre la chondrine et la *gélatine*. Cette dernière substance n'est pas précipitée par les réactifs que nous venons d'indiquer.

Le chlore précipite la dissolution de chondrine, et donne un précipité qui a pour formule  $Cl, C^3H^6Az^2O^{14}$  (M. Scheerer).

#### GÉLATINE. $C^{13}H^{10}Az^2O^5$ .

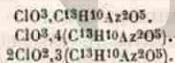
La *gélatine*, qui porté souvent dans les arts le nom de *colle forte*, est incolore et transparente lorsqu'elle est pure; elle est remarquable par sa grande cohérence; elle est inodore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle entre d'abord en fusion et se décompose ensuite, en répandant une odeur désagréable de corne brûlée.

La *gélatine* ne se dissout pas dans l'eau froide et ne fait que s'y ramollir; dans ce cas, elle s'hydrate et peut prendre jusqu'à 6 fois son poids d'eau.

Sous l'influence de l'eau bouillante, la *gélatine* entre en dissolution et fait prendre par le refroidissement l'eau en gelée; un liquide qui ne contient qu'un centième de *gélatine* peut former une gelée en se refroidissant. Cette gelée s'altère assez rapidement sous l'influence de la chaleur et devient acide.

La *gélatine* n'est pas sensiblement soluble dans l'alcool. Les dissolutions de *gélatine* sont précipitées par le chlore et donnent naissance à un précipité blanc, élastique, imputrescible, qui contient du chlore (Thenard).

L'action du chlore sur la *gélatine* a donné les composés suivants qu'on peut regarder comme des combinaisons d'acide chlorureux et de *gélatine*:



(M. MULDER.)

Si l'on fait bouillir pendant plusieurs heures une dissolution de *gélatine*, cette substance perd la propriété de se prendre en gelée; lorsqu'on traite par le chlore la *gélatine* ainsi modifiée, on obtient un précipité qui a pour formule  $3ClO^3, 5C^{13}H^{10}Az^2O^5$  (M. Gondæver). Les alcalis peuvent aussi faire éprouver à la *gélatine* une modification qui lui fait perdre la propriété de se prendre en gelée.

La *gélatine* peut se combiner avec quelques sels insolubles, et principalement avec le phosphate de chaux récemment précipité.

Le sublimé corrosif s'unit également avec la *gélatine*.

La dissolution de tannin précipite complètement la *gélatine*: c'est sur l'affinité du tannin pour les substances *gélatineuses* qu'est fondé le tannage des cuirs.

Les alcalis et les acides ne paraissent pas contracter de combinaisons avec la gélatine; mais si l'on fait digérer de la gélatine avec 2 fois son poids d'acide sulfurique, et qu'on sature ensuite l'acide par du carbonate de chaux, on obtient par l'évaporation de la liqueur une substance cristalline nommée *sucré de gélatine*, ou *glycocolle* (Braconnot).

SUCRE DE GÉLATINE, OU GLYCOCOLLE.  $C^4H^4AzO^4$ .

On peut préparer le glycocolle par deux procédés différents :

1° On fait bouillir l'acide hippurique avec 4 parties d'acide chlorhydrique concentré : l'acide hippurique se dédouble alors en acide benzoïque qui cristallise par le refroidissement de la liqueur, et en glycocolle qui reste en combinaison avec l'acide chlorhydrique; en décomposant le chlorhydrate de glycocolle par un alcali en présence de l'alcool absolu, on obtient le glycocolle pur en petits cristaux blancs.

2° On peut préparer le sucre de gélatine, en mélangeant 12 grammes de gélatine avec 24 grammes d'acide sulfurique concentré. Après vingt-quatre heures, on ajoute au mélange 100 grammes d'eau; on le fait bouillir pendant cinq heures, on sature la liqueur par la craie, on évapore à consistance sirupeuse, et on obtient, au bout d'un mois, des cristaux de glycocolle (Braconnot).

Le glycocolle possède une saveur sucrée; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Chauffé avec un excès de potasse, il dégage de l'ammoniaque.

On ne peut pas soumettre le glycocolle à la fermentation, comme les sucres ordinaires (MM. Boussingault et Horsfort).

Le glycocolle se décompose sous l'influence des corps oxydants, tels que le chlore, le permanganate de potasse, l'acide azotique concentré, et donne naissance à un acide non azoté.

Le glycocolle s'unit avec la potasse, la baryte, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, et forme des composés cristallins.

On connaît des combinaisons de glycocolle avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, oxalique, acétique, etc., avec le chlorure de platine et un grand nombre de sels métalliques.

(\*) SANG.

Le sang de l'homme, des mammifères et des oiseaux, est un liquide alcalin, rouge brun ou rouge écarlate, un peu épais et visqueux, d'une densité supérieure à celle de l'eau. Il a une saveur saline repoussante et une odeur fade particulière, caractéristique chez quelques animaux. Sa température est la même que celle du corps.

*Alcalinité du sang.* — Rouelle démontra, en 1776, que l'alcalinité du sang est due à la présence de la soude. Cette propriété est essentielle au sang et le rend propre à servir à l'accomplissement des phénomènes de la vie. On n'a jamais vu ce liquide présenter une autre réaction chez l'homme ou les animaux vivants. Chez ces derniers, on ne peut pas parvenir, à l'aide d'injections directes, à rendre le fluide sanguin acide; la vie cesse longtemps avant qu'on soit arrivé à ce résultat.

La couleur du sang présente quelques variations chez les animaux placés au bas de l'échelle zoologique. Il est d'un rouge pur foncé chez les reptiles et d'une couleur bleuâtre chez les poissons. Parmi les animaux sans vertèbres, les sangsues ont seules le sang rouge. Il est incolore chez certains mollusques (biphores), légèrement nuancé et bleu lactescent dans d'autres (gastéropodes). Chez les insectes, le sang du vaisseau dorsal est transparent et offre une teinte verdâtre dans plusieurs orthoptères; il est jaune dans le ver à soie, orangé dans la chenille du saule; il est brun foncé dans la plupart des coléoptères. Dans les échinodermes, le sang est jaunâtre ou orangé (Tiedemann).

Chez l'homme et les animaux à sang chaud, on distingue, quant à la couleur, deux espèces de sang : 1° le sang artériel, d'un rouge vermeil; 2° le sang veineux, d'un brun foncé. Cette coloration spéciale des deux sangs ne commence qu'après la naissance, lorsque la respiration s'effectue. Pendant la vie intra-utérine, le sang est de la même couleur dans le système artériel et dans le système veineux, et la rougeur qu'il présente est d'une teinte intermédiaire entre celles des sangs veineux et artériel chez l'adulte.

*Densité du sang.* — Le sang est plus dense et plus visqueux chez les animaux à sang chaud que chez ceux à sang froid. La densité et la viscosité du sang peuvent varier dans certaines limites, par l'effet de l'alimentation, des hémorragies, des émissions sanguines, etc. Bien plus, les portions différentes d'une même saignée peuvent offrir des densités différentes. Ces circonstances expliquent la diversité des nombres donnés par les

observateurs. Toutefois, à 15 degrés, la densité du fluide sanguin de l'adulte ne varie guère que de 1,050 à 1,058. Cette densité est, en général, plus élevée chez l'homme que chez la femme.

Les phénomènes de la circulation sont d'autant plus réguliers et plus compatibles avec l'état de santé que le sang est plus dense. Quand ce fluide perd sa viscosité et devient plus aqueux, il s'imbibe dans les tissus et ne circule que très-difficilement dans les capillaires (M. Magendie).

L'odeur du sang serait caractéristique dans chaque espèce animale, suivant quelques observateurs, et elle serait plus marquée chez le mâle que chez la femelle. Cette odeur spéciale se développe et s'exalte quand on traite le sang par l'acide sulfurique.

La température du sang prise dans le cœur est, chez l'homme et les mammifères, environ de 38 à 40 degrés. Chez les oiseaux, elle est plus élevée de 4 ou 5 degrés. L'exercice, la digestion augmentent la chaleur du sang; le repos, l'abstinence la diminuent. Les expériences de J. Davy, Becquerel et Breschet, Mayer et Saissy, tendraient à établir que la température du sang artériel dans le cœur gauche est plus élevée de 1 degré et 1/8 que celle du sang veineux.

**Examen microscopique du sang.** — Quand on observe sous le microscope la circulation dans la membrane natatoire de la patte d'une grenouille, ou dans la membrane de l'œil d'une chauve-souris vivante, on constate que le sang ainsi vu en mouvement dans le corps animé, est un fluide incolore dans lequel nagent des corpuscules particuliers appelés *globules du sang*.

Le liquide dans lequel ces corpuscules sont tenus en suspension pendant la vie est une dissolution d'albumine, de fibrine et de sels, nommée *liquor sanguinis*. Ces globules, invisibles à l'œil nu, à cause de leur ténuité, donnent au sang sa couleur rouge caractéristique. Indépendamment de ces corps, le fluide sanguin peut encore tenir en suspension des globules de graisse et des corpuscules de la lymphe et du chyle.

Les *globules du sang* existent dans le sang de tous les animaux vertébrés. Chez l'homme et la plupart des mammifères, ils sont circulaires, aplatis en forme de disque et renflés sur les bords. Chez les oiseaux et les reptiles, ils sont elliptiques et également aplatis.

Il existe deux sortes de globules du sang. Les uns, colorés, sont beaucoup plus nombreux, demi-transparents et d'une couleur jaunâtre, quand ils sont isolés; ils offrent une couleur rougeâtre, quand ils sont réunis; les autres sont incolores et beaucoup plus petits.

Le diamètre des globules circulaires colorés du sang varie dans les différentes espèces animales. Chez l'homme, il est de 1/120 de millimètre. Dans les animaux à globules elliptiques, il présente également des différences relativement au volume. Chez tous les animaux, les globules du sang, quels que soient leur forme et leur volume, représentent des corpuscules lisses, flexibles et élastiques, ce qui leur permet de pouvoir circuler en glissant facilement les uns sur les autres, et de se déformer ou de s'allonger temporairement pour traverser des capillaires plus étroits que leur diamètre ordinaire. Quand le sang circule dans les vaisseaux, les corpuscules du sang paraissent simples et homogènes; mais dès qu'ils sont sortis de la veine, on y aperçoit une tache centrale et l'on voit sur leurs deux faces un bombement qui y correspond: c'est ce qu'on appelle le *noyau* du globule sanguin, qu'on remarque particulièrement chez les reptiles.

Au point de vue de la constitution physique, le globule du sang est composé d'une enveloppe extérieure qui renferme le noyau et de la matière colorante.

Lorsque les globules du sang sont conservés dans le sérum ou dans un liquide albumineux, ils ne s'altèrent que très-lentement; mais si l'on ajoute de l'eau, il se produit un phénomène d'endosmose en vertu duquel l'eau, pénétrant dans l'enveloppe du globule, le distend et donne au corpuscule une forme sphérique. Dans cet état, on voit que le noyau intérieur devient de plus en plus apparent à mesure que l'enveloppe pâlit et que la matière colorante se répand dans le liquide.

**Action des réactifs sur les corpuscules rouges du sang.** — L'enveloppe et le noyau du globule rouge du sang se dissolvent en entier dans les alcalis caustiques, tels que la potasse, la chaux, l'ammoniaque, la soude; l'enveloppe seule du globule est dissoute par l'eau, par les acides phosphorique, oxalique, citrique, acétique. Ce dernier acide finit cependant par dissoudre le noyau, si l'on élève la température à 30 degrés. Les globules ne sont pas dissous, mais au contraire crispés et racornis par les acides sulfurique, azotique, par l'alun et le chlorure. Enfin ils se conservent sans se dissoudre et sans s'altérer sensiblement dans l'eau albumineuse, l'eau sucrée et l'eau gommée, dans les acides borique, carbonique, dans l'azotate et le sulfate de potasse, dans l'azotate et le sulfate de soude, dans le chlorure de sodium, etc.

Les corpuscules *incolores* du sang chez l'homme et les mammifères sont en très-petite quantité. Ces sont des globules ronds,

pâles, grenus, un peu plus gros que les globules colorés. Ils ont un noyau simple ou composé, qui souvent n'est visible qu'après l'action de l'eau ou de l'acide acétique. Comme pour les globules colorés du sang, l'acide acétique dissout l'enveloppe des globules incolores, après l'avoir d'abord ramollie et rendue lisse et transparente. Les noyaux sont, au contraire, insolubles dans l'acide acétique.

Les globules incolores du sang diffèrent des globules colorés ordinaires 1° parce qu'ils sont ronds et non aplatis; 2° parce qu'ils sont plus gros; 3° parce qu'ils sont finement granulés à leur surface; 4° parce que leur noyau est simple ou composé de deux ou trois granules dont les plus gros présentent au milieu une dépression qui produit l'apparence d'une tache obscure. Il existe, du reste, beaucoup d'analogie entre les globules blancs du sang et les corpuscules bien développés de la lympe.

**Coagulation du sang.** — Lorsque le sang a été extrait des vaisseaux vivants et qu'on l'abandonne au repos, il subit bientôt un changement en vertu duquel il se sépare en un liquide limpide, jauné verdâtre, et en une masse solide rougeâtre, qui emprisonne les globules sanguins. Ce changement constitue le phénomène de la *coagulation* du sang. La partie solidifiée compose le *caillot* sanguin, et la portion restée liquide est désignée sous le nom de *sérum*.

La coagulation du sang commence à s'effectuer plus ou moins longtemps après sa sortie de la veine. C'est habituellement au bout de cinq à dix minutes que la coagulation du sang commence, et c'est au bout de huit à douze heures qu'elle est terminée. Quand on examine avec soin le phénomène de la coagulation, voici ce qu'on observe : d'abord le sang devient épais et de la consistance d'une gelée molle ; puis, à la surface de ce sang, on voit suinter ordinairement par gouttelettes un liquide clair citrin, le *sérum*, qui est comme exprimé de la masse du caillot.

Le *sérum* est un liquide légèrement visqueux, d'une couleur jaune verdâtre ou jaune rouge, due, suivant quelques auteurs, à de petites quantités d'hématosine et de pigment biliaire tenus en dissolution. Pendant la digestion, le *sérum* contracte une apparence laiteuse provenant des particules de graisse qui y sont apportées par le chyle. Le *sérum* présente une saveur salée, fade. Sa densité varie de 1,027 à 1,029. Il tient en dissolution de l'albumine et des sels, et il réagit constamment à la manière des alcalis sur le papier de tournesol. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à 76 degrés, il se coagule sans laisser dégager de gaz.

La *sérotine* est une matière blanche et légèrement nacréée qui se précipite par le refroidissement de la décoction alcoolique du sérum desséché. Elle fond à 36 degrés, ne fait point émulsion avec l'eau froide, et se transforme par la chaleur en une huile incolore moins dense que l'eau. Elle est soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant (M. F. Boudet).

Le *caillot* est une masse rouge de la consistance d'une gelée ferme qui se laisse pénétrer par le doigt. Le caillot est constitué par une trame fibrineuse qui maintient dans ses réseaux les globules sanguins, et il est imbibé d'une certaine quantité de sérum. Sa surface, exposée à l'air, est d'un rouge clair, tandis que son intérieur est d'un rouge tirant sur le brun. Il est plus pesant que le sérum et occupe ordinairement le fond du vase. Le caillot est habituellement contracté, parce que la fibrine, en se solidifiant, se contracte en même temps, et c'est à cette circonstance qu'est due l'expulsion et la séparation du sérum.

La fibrine et les corpuscules sanguins se trouvent distribués d'une manière inverse aux différentes hauteurs du caillot sanguin. Ainsi les parties inférieures du caillot sont très-riches en globules et très-pauvres en fibrine ; les parties supérieures, au contraire, sont très-riches en fibrine et très-pauvres en globules. Cette disposition dans ces deux éléments s'explique très-bien par leur densité respective. Avant la coagulation du sang, la fibrine, plus légère, tend à monter à la surface, tandis que les globules, à cause de leur densité beaucoup plus grande, tendent à descendre au fond du vase. La solidification du caillot s'opère et surprend la fibrine et les globules se dirigeant en sens opposé. Il peut arriver même que les corpuscules sanguins s'abaissent avant la coagulation et qu'une couche plus ou moins épaisse de fibrine se coagule à la surface sans en emprisonner aucun. Ce phénomène peut dépendre de ce que la fibrine monte plus vite, ou de ce que les globules descendent plus rapidement : dans ce cas il se forme à la surface du caillot une pellicule plus ou moins épaisse, dépourvue de globules, à laquelle on donne le nom de *couenne* du sang.

Le rapport des poids du sérum et du caillot présente de grandes différences qui tiennent, soit à des états particuliers de l'organisme, soit à ce que la fibrine se contracte plus ou moins énergiquement, et qu'elle chasse hors de ses mailles des quantités plus ou moins considérables de sérum. Toutefois on peut dire qu'en moyenne le sérum constitue à peu près les trois quarts du poids du sang, tandis que le caillot, encore humide et non exprimé, forme un quart de ce poids.

Le sang de tous les animaux ne se coagule pas également bien : il est établi que de tous les sangs celui des oiseaux se coagule avec le plus de rapidité, tandis que celui des poissons et des reptiles se coagule avec une très-grande lenteur. Il en serait de même du sang des animaux hibernants, pendant leur sommeil. Chez les animaux invertébrés, la coagulation est très-imparfaite et n'ée même par quelques auteurs.

*Circonstances qui influent sur la coagulation du sang.* — La cause qui détermine la coagulation du sang est inconnue. Cette coagulation a lieu dans un vase exposé à l'air ou placé dans le vide de la machine pneumatique. Elle s'effectue également dans l'oxygène, l'acide carbonique et l'hydrogène. Cependant nous devons mentionner un certain nombre de causes dont les unes retardent et les autres accélèrent la coagulation du sang.

La coagulation de la fibrine est empêchée par le sulfate de soude, le chlorure de sodium, l'azotate de potasse, le chlorure de potassium, l'acétate de potasse, le borax, pourvu que l'on ajoute ces substances dans la proportion de 30 grammes pour 180 grammes de sang (Hewson, Schultz et Hamberger).

Les carbonates et les acétates empêchent la coagulation, quel que soit leur degré de concentration, tandis que les sulfates en solution concentrée retardent la coagulation et la favorisent à l'état de solution diluée. La même chose paraît avoir lieu pour les tartrates et les borates (Hamberger).

Les acides minéraux dilués empêchent la coagulation du sang en même temps qu'ils l'épaississent et lui donnent une apparence huileuse. Les azotates de strychnine, de morphine et la nicotine empêchent également la coagulation du sang (Magendie). Le même effet est produit par une solution d'opium (Hunter).

La température exerce une influence non douteuse sur la coagulation du sang. Le froid la retarde et l'arrête dans certains cas. C'est ainsi que du sang sortant de la veine et exposé à un grand froid, gèle sans se coaguler, puis redevient liquide à la chaleur et se coagule alors, comme le ferait du sang frais. La chaleur est donc nécessaire pour opérer la coagulation. Une température de 38 à 40 degrés, égale à celle du corps vivant, est la plus favorable.

La coagulation du sang est encore retardée par la présence des membranes ou des parties animales, et c'est ainsi qu'on explique que le sang infiltré dans le tissu cellulaire reste fluide pendant longtemps, quelquefois pendant plusieurs semaines.

La coagulation du sang est accélérée par l'action de la chaleur. Elle l'est également sous l'influence d'un courant élec-

trique. Par un air sec, la coagulation est plus rapide que par un temps humide, sans doute parce que l'évaporation de l'eau du sang le rend plus coagulable. C'est par la même cause qu'il faut expliquer l'assertion de Scudamore, qui dit que la coagulation est plus rapide dans le vide de la machine pneumatique. Une dissolution de gomme, de sucre ou d'amidon, accélère la coagulation. Les décoctions de digitale, de tabac, l'éther et l'alcool, produisent le même résultat (Magendie et Hamberger).

Les notions physiologiques les plus simples doivent faire supposer que le sang n'est point un liquide chimiquement identique dans toutes les parties du corps. Toutefois, comme on va le voir, cette remarque est relative seulement au sang veineux, et elle ne saurait être appliquée au sang artériel. En effet, le sang artériel qui sort des poumons passe dans le cœur gauche et la circulation le distribue dans tous les tissus et tous les organes du corps. Dans ce trajet, il n'est soumis à aucune cause capable de changer sa composition; c'est seulement en traversant les tissus capillaires de chaque organe qu'il se modifie et devient *veineux*. Or, il est évident que cette dénomination ne saurait exprimer un changement chimique qui serait partout le même, et il est clair que le sang veineux qui a traversé le rein après avoir fourni les matériaux de l'urine doit différer du sang veineux qui a traversé le pancréas après avoir fourni les éléments du suc pancréatique, etc. Cette diversité de composition des sangs veineux est une chose aujourd'hui parfaitement prouvée par les analyses.

Voici la composition du sang veineux de l'homme en santé :

Sérum.....	870
Caillot.....	130
	1000

Caillot..	Fibrine.....	3	130
	Eau.....	790	
	Albumine.....	70	
	Oxygène.....		
	Azote.....		
	Acide carbonique.....		
	Matières extractives.....		
	Graisse phosphorée.....		
	Cholestérine.....		
	Séroline.....		
	Acide oléique.....		
	— margarique.....		
	Chlorure de sodium.....		
Sérum..	— de potassium.....		
	— d'ammonium.....	10	
	Carbonate de soude.....		
	— de chaux.....		
	— de magnésie.....		
	Phosphate de chaux.....		
	— de soude.....		
	— de magnésie.....		
	Sulfate de potasse.....		
	Lactate de soude.....		
	Sels à acides gras fixes.....		
	Sels à acides gras volatils.....		
	Matière colorante jeune.....		

1000

(M. DEMAS.)

Le sang de l'homme et celui de la femme, dans l'état de santé et dans l'âge moyen de la vie, offrent les différences suivantes (MM. Becquerel et Rodier).

La densité du sang défibriné est :

Chez la femme.....	1057
Chez l'homme.....	1050

La densité du sérum est :

Chez la femme.....	1027
Chez l'homme.....	1028

## COMPOSITION MOYENNE DES DEUX SANGS.

	HOMME.	FEMME.
Eau.....	780,00	791,00
Globules.....	140,00	127,00
Albumine.....	69,00	70,00
Fibrine.....	2,20	2,20
Matières extractives et sels.....	6,80	7,40
Séroline.....	0,02	0,02
Matière grasse phosphorée.....	0,49	0,46
Cholestérine.....	0,09	0,07
Savon.....	1,00	1,05
Perte.....	0,40	0,80
Sang.....	1000,00	1000,00
Chlorure de sodium.....	3,160	3,900
Sels solubles.....	2,500	2,900
Phosphates.....	0,330	0,354
Fer.....	0,365	0,541
Sels pour 1000 de sang.....	6,495	7,695

La composition du sang offre également quelques différences dans les âges extrêmes de la vie.

Chez l'enfant nouveau-né, depuis deux semaines jusqu'à cinq mois, la proportion d'eau augmente et la proportion des globules diminue. De cinq mois à quarante ans, la proportion d'eau diminue et la proportion des globules augmente. De quarante à soixante-dix ans, la proportion d'eau augmente de nouveau et les globules diminuent (M. Denis).

La quantité d'albumine ne varie pas sensiblement dans le sang considéré dans l'enfance, l'âge mûr ou la jeunesse.

Le sang présente encore quelques différences, suivant la constitution et le tempérament individuels.

Chez les individus d'un tempérament sanguin, forts et robustes, le sang renferme une proportion plus grande de globules. Chez les individus d'un tempérament lymphatique, le sang est plus pauvre en matériaux solides et spécialement en globules.

(\*) MATIÈRE COLORANTE DU SANG.

La matière colorante du sang a reçu le nom d'hématosine. Sa dissolution, mêlée à des corps albumineux auxquels elle est associée, prend par l'agitation avec l'oxygène une teinte rouge qui se rapproche de celle du sang artériel, mais qui se modifie rapidement. On peut l'évaporer au-dessous de 50 degrés sans

qu'elle se modifie : elle laisse alors pour résidu une masse noire, susceptible de se pulvériser, qui peut être maintenue pendant plusieurs heures à 100 degrés sans perdre sa solubilité dans l'eau. Sa dissolution, portée à la température de 75 degrés, se coagule à la manière du sérum : si elle est très-concentrée, le liquide coloré qui surnage le coagulum, séparé de ce dernier, se coagule à son tour.

Le chloré décolore la dissolution de cette matière colorante ; l'alcool la coagule comme la chaleur ; les acides agissent de la même manière ; les alcalis et les acides se combinent avec elle.

Pour obtenir l'hématosine, on prend du sang parfaitement défibriné par le battage, et l'on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il se prenne en une bouillie épaisse, brunâtre. Cette masse est délayée dans un peu d'alcool et jetée sur une toile pour la laisser égoutter ; ensuite on la soumet à la presse. Le gâteau brun qu'on obtient est repris par de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique. On continue ce traitement tant que les liqueurs se colorent. L'alcool dissout la matière colorante, et laisse un résidu presque incolore.

Les dissolutions alcooliques filtrées sont sursaturées par de l'ammoniaque, filtrées de nouveau, puis évaporées à siccité. Le résidu desséché se compose d'hématosine, de sels, de matières grasses et d'un peu de matière extractive dont on le débarrasse en le pulvérisant, et en le traitant successivement par de l'éther, de l'alcool et de l'eau. Le résidu constitue déjà la matière colorante presque pure ; on le reprend par l'alcool ammoniacal, on filtre et l'on évapore à siccité. On lave ce résidu à l'eau pure, et on le dessèche à une température peu élevée.

Obtenue de cette manière, l'hématosine est un corps solide, brunâtre, sans saveur et sans odeur. Sa dissolution dans l'alcool ammoniacal, évaporée au bain-marie, donne une masse d'un rouge noirâtre ayant l'aspect métallique.

L'hématosine est insoluble, soit à chaud, soit à froid, dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses ou volatiles ; cependant elle se dissout à chaud dans l'essence de térébenthine et l'huile d'olive.

L'eau, l'alcool contenant une petite quantité d'ammoniaque, de potasse ou de soude caustique, donnent avec l'hématosine des dissolutions d'un rouge de sang ; un excès d'alcali modifie à chaud l'hématosine ; l'alcool faible, chargé de sulfate de soude, dissout la matière colorante du sang. L'acide azotique détruit l'hématosine à chaud ; elle est décolorée par le chloré et donne par la distillation sèche les mêmes produits que les matières

azotées. Quand elle est parfaitement pure, elle ne laisse pour cendres que du peroxyde de fer.

(\*) BILE.

La bile est un liquide sécrété par le foie ; chez l'homme et beaucoup d'animaux elle est recueillie dans un réservoir particulier, la vésicule du fiel, d'où ensuite elle est déversée dans la partie de l'intestin qui suit immédiatement l'estomac.

La bile est jaunâtre et quelquefois verte ; elle est soluble dans l'eau en toutes proportions ; sa saveur, d'abord amère, laisse d'ordinaire un arrière-goût douceâtre : elle est souvent alcaline et quelquefois neutre.

La composition chimique de la bile paraît être fort compliquée ; on peut en retirer, en employant différents réactifs, un grand nombre de corps distincts ; toutefois la bile peut être considérée comme un liquide aqueux contenant divers sels, quelques matières organiques de nature albumineuse et principalement une sorte de savon à base de soude.

Il existe assez fréquemment chez l'homme des concrétions biliaires qui se logent dans la vésicule du fiel ; ces calculs biliaires sont en général formés par une substance grasse, cristalline, que l'on nomme *cholestérine*.

(\*) CALCULS URINAIRES.

L'urine laisse souvent déposer dans la vessie des substances solides qui portent le nom de *calculs urinaux*. Ces calculs sont en général formés par les corps suivants : l'acide urique, l'urate d'ammoniaque, le phosphate de chaux, le phosphate ammoniac-magnésien, l'oxalate de chaux et rarement la cystine.

(\*) OS.

Les os sont des parties solides qui servent à soutenir les parties molles du corps ; ils augmentent en longueur et en grosseur avec l'âge de l'animal. Ils se composent essentiellement d'une partie organique qui peut se transformer en gélatine par une ébullition prolongée et d'une substance inorganique. Un os contient, en général, 33 pour 100 de substance organique, 54 pour 100 de phosphate de chaux tribasique  $\text{PhO}_3, 3\text{CaO}$ , des traces de fluorure de calcium et de sels alcalins, 11 pour 100 de carbonate de chaux et 1 pour 100 de phosphate de magnésie.

Les os traités par les acides perdent complètement leur substance inorganique et laissent un résidu cartilagineux, élastique et transparent, qui se transforme facilement en gélatine par une ébullition prolongée.

## (\*) LAIT.

Le lait est un liquide sécrété par les glandes mammaires ; il est habituellement alcalin, blanc et opaque. Sa densité varie entre 1,02 et 1,04.

Le lait de vache présente la composition suivante :

Eau.....	862,8
Beurre.....	43,8
Sucre de lait.....	52,7
Caséum.....	38,0
Sels.....	2,7
	1000,0

(MM. BOUSSINGAULT et POGGIALE.)

Le lait se mêle en toutes proportions à l'eau. Le lait, au bout de vingt-quatre heures, se sépare en deux couches distinctes : la première, qui surnage et qu'on nomme *crème*, est formée principalement de lait tenant en suspension les globules de beurre ; la seconde a reçu le nom de *lait écrémé*.

Lorsque le lait est traité par un acide, il se coagule ; le précipité est formé de caséum devenu insoluble dans l'acide, et de corps gras qui a été entraîné par la substance caséuse ; le liquide filtré retient en dissolution les sels et le sucre de lait. Nous avons, du reste, examiné la coagulation du lait en traitant de la fermentation lactique.

## NOTIONS ÉLÉMENTAIRES SUR LA RESPIRATION ET LA NUTRITION.

Les pertes qu'éprouve l'organisation animale se trouvent réparées par deux fonctions qui sont la *digestion* ou *assimilation*, et la *respiration*. Ces fonctions sont en outre rendues nécessaires par l'accroissement de toutes les parties de l'organisation animale.

## DIGESTION.

La digestion est un acte essentiellement chimique qui a pour objet l'assimilation des aliments et leur transformation en sang.

Les aliments sont d'abord divisés dans la bouche par les *dents*, puis mélangés à un liquide sécrété par les *glandes salivaires*, qui est la *salive*.

Le rôle de la salive est à la fois physique et chimique. La salive est en général alcaline : elle facilite la digestion des aliments et peut opérer certaines modifications chimiques, comme la transformation en sucre des substances organiques neutres telles que l'amidon.

Les aliments qui ont reçu l'influence de la salive portent le nom de *bol alimentaire* ; ils passent, par le phénomène de la *déglutition*, dans un tube élastique qui a reçu le nom d'*œsophage*, et arrivent dans l'*estomac*.

La membrane muqueuse de l'estomac sécrète un liquide acide, le *suc gastrique*, dont le rôle chimique est fort important.

Le suc gastrique agit chimiquement sur les aliments, les *digère*, comme on dit ; il modifie et dissout les substances azotées, n'agit pas sur les corps gras et hydrate les corps neutres.

Les aliments séjournent pendant un certain temps dans l'estomac et sont portés ensuite, par une série de contractions de l'estomac, dans le *duodenum*, où ils se trouvent arrosés par un suc particulier que l'on nomme *suc pancréatique*.

Le suc pancréatique émulsionne les corps gras et les rend absorbables ; de plus, il transforme l'amidon en sucre (M. Bernard).

Le duodenum reçoit encore un autre liquide alcalin, qui est la *bile*. La bile est sécrétée par le foie ; elle est conservée pendant un certain temps dans la vésicule du fiel, et arrive dans le duodenum par un conduit particulier appelé le *conduit cholédoque*.

Les substances alimentaires qui ont reçu l'influence de la salive, du suc gastrique, du suc pancréatique et de la bile, constituent le *chyme* et passent dans l'*intestin grêle*.

L'intestin grêle est un tuyau toujours étroit dont le développement varie avec la nature des aliments qu'il doit recevoir.

Chez l'homme, les intestins ont six à sept fois la longueur du corps.

Chez les carnivores, ils sont peu longs ; chez le lion, ils ont environ trois fois la longueur du corps.

Chez les herbivores, les intestins sont toujours très-développés ; les intestins ont quelquefois vingt-huit fois la longueur du corps.

Le chyme est poussé peu à peu par le *mouvement vermiculaire* de l'intestin grêle ; sur cet intestin viennent s'insérer une multitude de vaisseaux appelés *vaisseau chylières*, qui viennent en

quelque sorte *sucer* l'intestin grêle et extraire du chyme un liquide blanc, quelquefois rosé, qui est le *chyle*.

Ce chyle arrive par les vaisseaux capillaires dans le système veineux, et rend au sang ce qu'il a cédé aux différents organes pendant la circulation.

Le chyme ayant perdu le chyle, c'est-à-dire la partie réparatrice et nutritive des aliments, devient de plus en plus solide, pénètre dans le gros intestin; et enfin la partie non nutritive des aliments est rejetée par le *cæcum* et constitue les excréments.

Nous venons de dire comment le sang, qui s'épuise constamment par les phénomènes de l'assimilation, et qui cède de sa substance à chaque organe qu'il nourrit, peut se régénérer par le fait de la nutrition.

Le sang tient en dissolution de l'oxygène, qui se trouve changé en acide carbonique par le fait même de l'assimilation; cet acide carbonique deviendrait nuisible à l'assimilation, c'est le sang qui l'emporte.

Ainsi le sang est pour les animaux un liquide à la fois réparateur et épurateur.

La respiration a pour objet de donner au sang l'oxygène qui est utile au phénomène de l'assimilation, et en même temps d'enlever au sang l'acide carbonique dont il est chargé.

Le sang arrive dans le ventricule droit du cœur; les contractions du cœur le chassent dans l'artère pulmonaire et de là dans les poumons.

Le poumon est spongieux; il reçoit d'une part de l'air par la trachée, et d'une autre part du sang veineux.

Dans les poumons, le sang dissout de l'oxygène, perd son acide carbonique, prend une couleur rouge et se change en sang artériel qui, revenant au ventricule gauche du cœur, est lancé dans le système artériel.

Le sang artériel produit les phénomènes de nutrition en se mettant en rapport avec les organes; l'oxygène se change en acide carbonique, et le sang, de rouge qu'il était, devient noir, c'est-à-dire se transforme en sang veineux qui est ramené au ventricule droit du cœur pour recevoir de nouveau l'influence du chyle et de l'air atmosphérique.

Les animaux peuvent agir sur l'air par les poumons ou par la peau, aussi connaît-on deux espèces de respirations : la *respiration pulmonaire*, et la *respiration cutanée*.

Pour les animaux à sang chaud, la respiration pulmonaire est beaucoup plus active que l'autre respiration.

En enfermant pendant plusieurs jours un animal dans un sac imperméable rempli d'air, et en faisant en sorte que la tête soit en dehors du sac, on a reconnu que la composition de l'air n'est pas sensiblement modifiée.

Dans les animaux à sang froid, la respiration cutanée est au contraire très-active, et peut même quelquefois remplacer la respiration pulmonaire. Ainsi des grenouilles vivent plusieurs jours après qu'on leur a enlevé les poumons.

Des salamandres vivent des mois entiers après qu'on leur a coupé la tête.

L'ensemble des fonctions cutanées et pulmonaires a été appelé *perspiration*.

Les expériences les plus simples démontrent que dans l'acte de la respiration il se dégage de l'acide carbonique : ainsi l'air ordinaire contient environ  $\frac{3}{1000}$  d'acide carbonique, tandis que l'air provenant de l'expiration peut en contenir jusqu'à  $\frac{1}{100}$ .

On a pensé pendant longtemps que c'était dans le poumon même que se produisait cette espèce de combustion, c'est-à-dire la transformation d'une partie de l'oxygène de l'air en acide carbonique. On admet maintenant que dans le poumon l'air entre seulement en dissolution dans le sang et déplace l'acide carbonique qui s'y trouve, et que c'est ensuite, dans la circulation et par l'effet des phénomènes d'assimilation, que l'oxygène de l'air se change en acide carbonique.

La quantité d'oxygène qu'un animal prend à l'air ne se retrouve pas entièrement dans l'acide carbonique qu'il expire; une partie de l'oxygène se trouve donc absorbée par l'animal.

La nourriture exerce de l'influence sur ce phénomène.

Lorsqu'un animal est nourri avec de la viande, il absorbe beaucoup d'oxygène.

Sous l'influence des légumes ou du pain, l'animal exhale une quantité d'acide carbonique qui contient une quantité d'oxygène plus grande que celle que pouvait fournir l'air : dans ce cas, l'excès d'oxygène vient des aliments.

La chaleur animale provient évidemment des phénomènes de combustion qui se produisent dans le corps d'un animal; mais on ne peut admettre que la chaleur produite soit égale à celle qui résulterait de la combustion vive dans l'oxygène du carbone qui se trouve dans l'acide carbonique expiré ou de l'hydrogène qui aurait été brûlé.

Il se fait évidemment, dans le corps, des dégagements et des

absorptions de chaleur agissant en sens inverse et dont on ne pourra probablement jamais soumettre les résultats au calcul (MM. Regnault et Reiset).

GÉNÉRALITÉS SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA VÉGÉTATION.

Tout le monde sait qu'un grain placé dans certaines conditions de chaleur et d'humidité germe rapidement.

Dans l'acte de la germination la graine n'emprunte rien au sol ; car des expériences nombreuses démontrent qu'une graine peut germer facilement dans de la fleur de soufre, du sable, du coton, une éponge, etc. Ces différentes substances ne peuvent évidemment rien céder à la plante.

L'air intervient, au contraire, par un de ses éléments, qui est l'oxygène, dans le phénomène de la germination ; et, en faisant germer des graines dans de l'air atmosphérique, on reconnaît que le volume du gaz ne varie pas, mais que l'oxygène s'est transformé en acide carbonique.

La germination est impossible dans l'azote, l'hydrogène ou l'acide carbonique.

Les graines germent donc avec le concours de l'air et sans rien emprunter au sol.

Les principes immédiats qui constituent les végétaux et les animaux étant principalement formés de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, il est important d'étudier le mode d'assimilation de ces différents éléments.

Des graines convenablement humectées avec de l'eau distillée, mises à germer dans de la brique pilée ne contenant pas de traces de corps organiques, ont parcouru, sans le concours du sol, toutes les phases de la végétation, depuis le développement de la graine jusqu'à la fructification. Il est donc bien démontré qu'un végétal peut se développer sans le concours du sol ; c'est donc alors dans l'air et dans l'eau qu'il puise les éléments qui constituent les corps organiques, c'est-à-dire l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote (MM. Boussingault et de Saussure).

Le carbone qui existe dans les substances organiques provient évidemment de l'acide carbonique de l'air. Les expériences de Priestley, Senneber, Ingenhousz et Théodore de Saussure ont établi que les plantes décomposent l'acide carbonique sous l'influence solaire, qu'elles s'assimilent le carbone et qu'elles rejettent en partie l'oxygène existant dans cet acide carbonique.

Cette observation explique non-seulement le mode d'assimi-

lation du carbone par les végétaux, mais elle démontre encore que la composition de l'air doit rester invariable : et, en effet, l'oxygène de l'air tend constamment à se changer en acide carbonique dans l'acte de la respiration ou dans les phénomènes de combustion ; cet acide carbonique est décomposé par les végétaux, son oxygène est régénéré et la composition de l'air se trouve ramenée ainsi à l'état normal.

L'hydrogène qui existe dans les substances organiques provient évidemment de l'eau qui s'est fixée intégralement ou qui, dans certains cas, peut être décomposée pendant l'acte de la végétation.

L'oxygène contenu dans les corps organiques provient de l'air et de l'eau. Il est important de laisser arriver de l'air aux racines des plantes ; c'est ce qui explique la nécessité des labours et des façons que l'on donne à la terre. Lorsque les racines d'un arbre pénètrent dans une eau croupie qui ne contient plus en dissolution de l'oxygène, mais de l'acide carbonique, on reconnaît que l'arbre meurt rapidement.

Quant à l'azote, il peut provenir soit de l'air atmosphérique, soit des engrais.

Certaines plantes, comme le trèfle, prennent à l'air une quantité considérable d'azote : aussi ces plantes, que l'on a cultivées sans engrais, deviennent souvent pour l'agriculture des engrais précieux ; en pratiquant ce que l'on appelle l'*enfouissement en vert*, on peut introduire ainsi dans le sol de l'azote qui a été emprunté à l'atmosphère (M. Boussingault).

Les céréales, et principalement le froment et l'avoine, ne prennent pas sensiblement d'azote à l'atmosphère, et l'empruntent, par conséquent, aux engrais ; aussi ces plantes exigent-elles l'emploi d'engrais très-azotés.

On peut tirer des observations précédentes des conséquences importantes pour l'agriculture.

Dans une culture, lorsqu'on se propose d'améliorer un sol qui n'est pas de bonne nature, on doit commencer par cultiver des plantes qui prennent de l'azote à l'air ; on s'en sert pour élever des bestiaux, et ces bestiaux, par leurs déjections, donnent les engrais qui servent à cultiver des céréales.

L'azote n'est probablement pas assimilé par les plantes à l'état d'azote libre : on pense généralement qu'il provient de la décomposition des sels ammoniacaux.

Nous venons de parler de l'action de l'air sur les végétaux, mais il est évident que le sol exerce une influence considérable sur la végétation.

L'agriculture doit prendre en considération les propriétés physiques et la composition chimique du sol.

Quant aux propriétés physiques, il est incontestable, par exemple, que la porosité du sol doit être une des propriétés les plus importantes à considérer : c'est elle en effet qui influe sur la facilité avec laquelle l'air peut arriver aux racines des plantes ; c'est elle qui fait encore qu'un sol retient l'humidité et les engrais, qu'il se dessèche avec plus ou moins de rapidité.

La nature chimique du terrain influe non-seulement sur les propriétés physiques du sol, mais encore sur la nature des corps inorganiques qui peuvent être absorbés par les végétaux.

Les éléments principaux des sols arables sont le *sable*, l'*argile*, le *calcaire* et les débris de matières organiques qui portent le nom d'*humus*.

Suivant qu'un de ces éléments prédomine dans la terre, le sol est dit *sablonneux*, *argileux* ou *calcaire*.

Le sable rend le sol poreux ; l'argile donne de la solidité aux racines des plantes et retient l'humidité et les engrais ; quant au calcaire, il agit physiquement en rendant la terre meuble, et chimiquement en fournissant aux végétaux l'élément calcaire qui leur est utile.

On peut fertiliser le sol par des pratiques agricoles, telles que les labours, les irrigations, qui appartiennent essentiellement à l'agriculture, et par des *amendements* et des *engrais* qui sont du ressort de la chimie.

En employant des amendements on se propose, en général, de rétablir l'équilibre de composition qui constitue les bons terrains.

Les terrains de bonne qualité sont souvent formés de parties égales de sable, de calcaire et d'argile. Cette composition n'est pas, du reste, absolue et varie avec les cultures que l'on veut réaliser.

Les principaux amendements sont les calcaires, les argiles, et surtout les marnes, qui, étant formées d'argile et de calcaire, jouissent de la propriété bien précieuse pour l'agriculture de donner à la terre un élément calcaire, et de plus de se déliter à l'air et de rendre le sol meuble. Les amendements convenablement employés peuvent rendre à l'agriculture les plus grands services.

Les *engrais* ont pour objet de réparer les pertes que la culture fait éprouver à la terre.

Un végétal étant formé de substances organiques et inorganiques, les engrais doivent être eux-mêmes organiques et inorganiques.

Les engrais inorganiques et salins sont le plâtre, les cendres, le sel marin, les sels ammoniacaux, les azotates, les phosphates.

Les engrais organiques sont des corps en général azotés, d'une décomposition facile, et qui, en se décomposant, cèdent aux plantes non-seulement leurs éléments organiques, mais encore leurs éléments inorganiques.

Dans un engrais il faut tenir compte non-seulement de sa composition, de la quantité d'azote qu'il contient, mais aussi des circonstances dans lesquelles il se décompose : il faut que la décomposition d'un engrais soit en rapport avec les progrès mêmes de la végétation.

On peut employer comme engrais les débris des végétaux ou des produits d'origine animale : les substances animales sont toujours beaucoup plus énergiques que les débris des végétaux. Mais le bon fumier de ferme préparé avec tous les soins convenables et dans lequel on n'a pas laissé perdre les produits azotés et ammoniacaux, est le meilleur et le plus sûr de tous les engrais.

Nous venons de parler de l'action de l'air sur les végétaux, mais il est évident que le sol exerce une influence considérable sur la végétation.

L'agriculture doit prendre en considération les propriétés physiques et la composition chimique du sol.

Quant aux propriétés physiques, il est incontestable, par exemple, que la porosité du sol doit être une des propriétés les plus importantes à considérer : c'est elle en effet qui influe sur la facilité avec laquelle l'air peut arriver aux racines des plantes ; c'est elle qui fait encore qu'un sol retient l'humidité et les engrais, qu'il se dessèche avec plus ou moins de rapidité.

La nature chimique du terrain influe non-seulement sur les propriétés physiques du sol, mais encore sur la nature des corps inorganiques qui peuvent être absorbés par les végétaux.

Les éléments principaux des sols arables sont le sable, l'argile, le calcaire et les débris de matières organiques qui portent le nom d'*humus*.

Suivant qu'un de ces éléments prédomine dans la terre, le sol est dit *sablonneux*, *argileux* ou *calcaire*.

Le sable rend le sol poreux ; l'argile donne de la solidité aux racines des plantes et retient l'humidité et les engrais ; quant au calcaire, il agit physiquement en rendant la terre meuble, et chimiquement en fournissant aux végétaux l'élément calcaire qui leur est utile.

On peut fertiliser le sol par des pratiques agricoles, telles que les labours, les irrigations, qui appartiennent essentiellement à l'agriculture, et par des *amendements* et des *engrais* qui sont du ressort de la chimie.

En employant des amendements on se propose, en général, de rétablir l'équilibre de composition qui constitue les bons terrains.

Les terrains de bonne qualité sont souvent formés de parties égales de sable, de calcaire et d'argile. Cette composition n'est pas, du reste, absolue et varie avec les cultures que l'on veut réaliser.

Les principaux amendements sont les calcaires, les argiles, et surtout les marnes, qui, étant formées d'argile et de calcaire, jouissent de la propriété bien précieuse pour l'agriculture de donner à la terre un élément calcaire, et de plus de se déliter à l'air et de rendre le sol meuble. Les amendements convenablement employés peuvent rendre à l'agriculture les plus grands services.

Les *engrais* ont pour objet de réparer les pertes que la culture fait éprouver à la terre.

Un végétal étant formé de substances organiques et inorganiques, les engrais doivent être eux-mêmes organiques et inorganiques.

Les engrais inorganiques et salins sont le plâtre, les cendres, le sel marin, les sels ammoniacaux, les azotates, les phosphates.

Les engrais organiques sont des corps en général azotés, d'une décomposition facile, et qui, en se décomposant, cèdent aux plantes non-seulement leurs éléments organiques, mais encore leurs éléments inorganiques.

Dans un engrais il faut tenir compte non-seulement de sa composition, de la quantité d'azote qu'il contient, mais aussi des circonstances dans lesquelles il se décompose : il faut que la décomposition d'un engrais soit en rapport avec les progrès mêmes de la végétation.

On peut employer comme engrais les débris des végétaux ou des produits d'origine animale : les substances animales sont toujours beaucoup plus énergiques que les débris des végétaux. Mais le bon fumier de ferme préparé avec tous les soins convenables et dans lequel on n'a pas laissé perdre les produits azotés et ammoniacaux, est le meilleur et le plus sûr de tous les engrais.



## TABLE DES MATIÈRES

DU TOME TROISIÈME.

	Pages.		Pages.
CHIMIE ORGANIQUE.....	1	Acide acétique.....	36
Action de la chaleur sur les substances organiques.....	2	État naturel.....	37
Corps pyrogénés.....	3	Fabrication.....	37
Action de l'oxygène sur les substances organiques.....	4	Propriétés.....	44
Procédé d'analyse de M. Liebig.....	5	Acide acétique anhydre.....	44
Analyse élémentaire des substances organiques.....	6	Acétates.....	45
Analyse d'une substance organique non azotée.....	7	Acétone.....	50
Pratique de l'analyse.....	12	Cacodyle et ses dérivés.....	51
Analyse des matières organiques azotées.....	18	Liqueur fumante de Cadet. — Oxyde de cacodyle.....	52
Dosage de l'azote par les volumes.....	19	Acide lactique.....	53
Dosage de l'azote par le procédé de MM. Will et Warrentrapp.....	22	Acide lactique anhydre. — Lactide, lactone.....	57
GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.....	24	Lactates.....	57
Mode de production des acides organiques.....	28	Acide oxalique.....	58
Classification des acides organiques.....	29	Propriétés.....	59
Acide formique.....	33	État naturel.....	61
		Préparation.....	62
		Usages.....	63
		Oxalates.....	64
		Action de la chaleur sur les oxalates.....	64
		Oxalates de potasse.....	65
		Action de la chaleur sur l'oxalate neutre d'ammoniaque. — Ami-	

## TABLE DES MATIÈRES.

373

	Pages.		Pages.
des.....	67	Morphine.....	106
Action de la chaleur sur le bi-oxalate d'ammoniaque. — Acide oxamique.....	69	Codéine.....	108
Acide malique.....	70	Narcotine.....	109
Acide tartrique.....	72	Alcalis des quinquinas.....	110
Composition générale des tartrates.....	74	Quinine.....	110
Tartrate neutre de potasse.....	75	Sels de quinine.....	110
Tartrate acide de potasse.....	76	Cinchonine.....	113
Tartrate de potasse et de soude (sel de Seignette).....	77	Strychnine.....	114
Tartrate d'antimoine et de potasse (émétique).....	77	Brucine.....	115
Action de la chaleur sur l'acide tartrique.....	78	Caféine. — Théine.....	116
Acide paratartrique ou racémique.....	79	BASES ORGANIQUES VOLATILES.....	117
Acide citrique.....	80	Méthylamine.....	117
Acide méconique.....	83	Éthylamine.....	118
Acide quinique.....	83	Diéthylamine.....	119
Principes astringents des végétaux. — Tannins.....	84	Triéthylamine.....	119
Acide tannique, ou tannin.....	84	Tétréthylamine.....	119
Encre.....	86	Oxyde de tétréthylammonium.....	119
Acide gallique.....	87	Amylamine.....	120
Tannage.....	89	Kyanol, ou aniline.....	120
Matières gélatineuses des végétaux. — Pectose.....	90	Éthylaniline.....	122
Pectine.....	90	Bases volatiles dérivées de la liqueur des Hollandais.....	122
Fermentation pectique.....	91	Leukol, ou quinoléine.....	123
Acide pectosique.....	93	Conine.....	124
Acide pectique.....	93	Nicotine.....	124
Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales.....	95	Propriétés.....	125
Modifications des substances gélatineuses pendant la maturation des fruits.....	96	CONES NEUTRES.....	126
ALCALIS ORGANIQUES.....	97	Ligneux.....	126
Généralités sur les alcalis organiques.....	97	Cellulose.....	127
État naturel et extraction des alcalis organiques.....	99	Matière incrustante.....	129
Production artificielle des alcalis organiques.....	100	Composition chimique des tissus des végétaux.....	130
BASES NATURELLES NON VOLATILES.....	106	Propriétés générales du bois et des combustibles.....	132
		Tourbe.....	134
		Combustibles fossiles. — Lignite, houille et anthracite.....	135
		Procédés de conservation du bois.....	138
		Fabrication du papier.....	140
		PROXYLINE.....	141
		Préparation.....	143
		Propriétés.....	143
		AMIDON.....	148
		Notions physiologiques sur l'amidon.....	148

Pages.	Pages.		
Composition de l'amidon.....	151	ALDÉHYDE VINIQUE.....	209
Propriétés de l'amidon.....	152	ÉTHÉRVINIQUE.....	210
Diastase.....	154	ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL...	215
Dextrine.....	155	Généralités sur les éthers.....	215
Inuline.....	157	Acide sulfovinique.....	217
Extraction de l'amidon.....	157	Acide phosphovinique.....	218
Extraction de la fécule.....	160	Éther chlorhydrique.....	219
Gluten.....	161	Éthers formés par les oxacides et les acides organiques. — Éther azotique.....	220
SUCRES.....	161	Éther azoleux.....	221
Sucre de lait. — Lactine. — Lactose.....	162	Éther oxalique.....	222
Glucose. — Sucre de raisin. — Sucre d'amidon.....	163	Éther acétique.....	223
Fabrication du glucose et du sirop de fécule.....	166	Éther formique.....	225
Sucre de canne.....	169	Action du chlore sur l'alcool et ses dérivés.....	225
Analyse des dissolutions sucrées.....	172	Fabrication du vin.....	226
Sucre de betterave.....	173	Tableau de la quantité d'alcool con- tenue dans quelques vins et bois- sons spiritueux.....	233
Raffinage du sucre.....	177	ALCOOL AMYLIQUE.....	234
GOMMES.....	181	Acide valérique.....	235
Acide mucique.....	182	HUILES ESSENTIELLES.....	236
Acide pyromucique.....	182	Essence de térébenthine.....	239
Fermentation alcoolique.....	183	Essence de citron.....	242
Levûre de bière.....	183	Essence de cubèbes.....	243
Fermentation visqueuse. — Man- nite.....	187	Essence d'amandes amères.....	243
Fermentation butyrique.....	188	Chlorure de benzoïle.....	245
ALCOOLS.....	189	Acide benzoïque.....	246
Généralités sur les alcools.....	189	Préparation.....	247
Alcools monoatomiques.....	189	Amygdaline.....	248
Alcool allylique.....	192	Synaptase.....	248
Alcool campholique ou camphol.....	193	Acide phénique. — Acide carbo- nique.....	249
Alcool phénylique.....	193	Acide phénique trinitré. — Acide carbazotique ou picrique.....	250
Alcool cinnamique.....	193	CAMPHRES.....	251
Alcools diatomiques.....	194	Camphre de Bornéo.....	251
Alcools triatomiques.....	195	Camphre des Laurinées.....	251
Glycérine.....	196	Acide camphorique.....	253
Maunite.....	196	Huile de camphre.....	254
Radicaux alcooliques.....	196	Huiles essentielles sulfurées.....	254
ALCOOL MÉTHYLIQUE.....	199	Huile de moutarde.....	254
Action des acides sur l'esprit de bois.....	201		
Chloroforme.....	201		

Pages.	Pages.		
RÉSINES.....	256	Action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive.....	292
Térébenthines.....	258	Action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras.....	292
Colophane.....	259	Propriétés générales des corps gras neutres.....	293
Résine copal.....	261	Huile d'olive.....	295
Résine laque.....	261	Huile de lin.....	295
Succin. — Ambre jaune. — Élec- tron.....	262	Huile de ricin.....	297
Baumes.....	262	Huile de palme.....	298
VERNIS.....	263	Acide palmitique.....	298
Caoutchouc.....	264	Beurre de cacao.....	299
Gutta-percha.....	266	Acide œnanthique.....	300
Naphtaline.....	267	Éther œnanthique.....	300
Bitumes naturels.....	268	Matières grasses extraites de l'or- ganisation animale. — Graisse humaine.....	301
Créosote.....	269	Sulf.....	301
CORPS GRAS.....	269	Beurre.....	302
Stéarine.....	270	Acide butyrique.....	303
Margarine.....	272	Blanc de baleine.....	306
Oléine.....	272	Cétine.....	306
Acide stéarique.....	273	Éthyl.....	307
Éther stéarique.....	274	Savons.....	307
Stéarate neutre de potasse.....	274	Fabrication des bougies stéariques.....	310
Stéarate neutre de soude.....	275	Cires.....	312
Acide margarique.....	275	Cire des abeilles.....	312
Éther margarique.....	276	Acide cérotique.....	313
Margaramide.....	276	Myricine.....	314
Acide oléique.....	277	Céroléine.....	314
Action de la chaleur sur les acides stéarique et margarique.....	279	Cires végétales.....	314
Margarone.....	280	Matières grasses contenues dans le cerveau.....	307
Action de la chaleur sur l'acide oléique.....	280	MATIÈRES COLORANTES.....	316
Acide sébacique.....	280	Indigo bleu.....	320
Action de l'acide azotique sur les acides stéarique et margarique.....	281	Indigo blanc.....	322
Acide subérique.....	281	Action de l'acide sulfurique sur l'indigo.....	323
Acide succinique.....	283	Isatine.....	324
Action de l'acide hypo-azotique sur l'acide oléique. — Acide élaï- dique.....	284	Matières colorantes des lichens. — Orseille. — Tournesol.....	325
Glycérine.....	285	Orcine.....	325
Formules des principaux composés obtenus par l'action des acides sur les alcools.....	287	Orcéine.....	326
Préparation de la glycérine.....	289	Tournesol.....	326
Acroléine. — Acide acroléique.....	289	Matière colorante du bois de cam- pêche. — Hématine.....	327
Saponification sulfurique.....	290	Matières colorantes de la garance.....	328

	Pages.		Pages.
Alizarine.....	320	Chondrine.....	350
Principes généraux de la teinture et de l'impression sur étoffes...	330	Gélatine.....	351
		Sucre de gélatine, ou glycocole..	352
<b>CHIMIE ANIMALE.....</b>	<b>332</b>	<b>SANG.....</b>	<b>353</b>
Urée.....	332	Examen microscopique du sang..	354
Sels d'urée.....	335	Action des réactifs sur les corpus- cules rouges du sang.....	355
Acide urique.....	336	Coagulation du sang.....	356
Allantoïne.....	338	Composition moyenne des deux sangs.....	361
Alloxane.....	339	Matière colorante du sang.....	361
Murexide.....	339	Bile.....	363
Murexane.....	340	Calculs urinaires.....	363
Cystine ou oxyde cystique.....	340	Os.....	363
Acide hippurique.....	340	Lait.....	364
		Notions élémentaires sur la respi- ration et la nutrition.....	364
<b>MATIÈRES ALBUMINOÏDES.....</b>	<b>342</b>	Digestion.....	364
Protéine.....	342	Respiration.....	366
Fibrine.....	343	Généralités sur les phénomènes chimiques de la végétation....	368
Albumine.....	346		
Caséine.....	348		
Leucine.....	349		
<b>MATIÈRES GÉLATINEUSES.....</b>	<b>350</b>		

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



1030020927AS

