

QD 311
P 44
1878
V. 3
Chimica organica

ABRÉGÉ

DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES

On donne le nom de *matières organiques* aux nombreux composés qui tirent leur origine des êtres organisés, végétaux ou animaux.

Ces substances si variées forment deux groupes distincts.

Les unes, peu nombreuses, constituent les organes des êtres vivants, ou bien sont indispensables à l'accomplissement des fonctions vitales; jusqu'ici elles n'ont pu être reproduites artificiellement. Telles sont la cellulose, l'albumine, la fibrine, l'osséine, etc. On les désigne sous le nom de *substances organisées*.

Les autres, dites *substances organiques*, sont celles qui, élaborées sous l'influence de la vie par les plantes ou les animaux, ne sont pas essentielles à leur existence. Plusieurs de ces composés ont pu être obtenus par *synthèse*, à l'aide d'éléments purement inorganiques.

On a rangé également dans ce groupe des *substances organiques* les composés artificiels auxquels on a donné naissance en faisant agir sur les matières organiques naturelles les différents réactifs et les agents physiques. Le nombre des composés formant ce groupe est donc illimité.

La propriété que possèdent un grand nombre de matières organiques de se modifier, de se détruire sous les plus faibles influences, avait conduit les anciens chimistes à faire de ces substances une catégorie spéciale, absolument distincte des combinaisons minérales. Cette distinction de matières minérales et de matières organiques n'a plus de raison d'être aujourd'hui. L'altérabilité n'est pas une propriété essentielle de ces dernières substances; elle ne s'observe pas dans les produits de composition simple; elle n'existe que dans ceux dont la molécule est très-complexe, et cette complexité même suffit parfaitement pour l'expliquer. N'avons-nous

pas vu, en chimie minérale, les composés formés d'un grand nombre de molécules élémentaires se transformer, avec la plus grande facilité, en une série de produits de composition plus simple. D'autre part, certains composés que nous avons déjà étudiés, comme l'acide carbonique, par exemple, ne devraient-ils pas être rangés parmi les substances organiques, puisque nous les voyons constamment prendre naissance dans l'altération spontanée des êtres organisés?

Le caractère le plus général auquel on peut reconnaître une matière organique est la présence du carbone parmi les éléments qui entrent dans sa constitution. Aussi a-t-on pu définir la chimie organique, l'étude des composés du carbone.

Tantôt le composé ne renferme que du carbone et de l'hydrogène; tels sont : le gaz des marais, les différentes essences, l'essence de citron, par exemple. Tantôt la substance contient tout à la fois du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; c'est le cas de la cellulose, du sucre, de l'alcool, de l'acide acétique, etc. Enfin quelquefois le composé est quaternaire et renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Ce sont les éléments qui entrent dans la constitution des substances animales, comme l'albumine, la caséine, la fibrine, ainsi que des bases organiques, comme la quinine.

Ce n'est qu'exceptionnellement que l'on rencontre dans les matières organiques d'autres éléments. Cependant il existe du soufre dans certaines essences, comme dans les essences d'ail et de moutarde, du phosphore dans la matière cérébrale, quelquefois du chlore, du brome, de l'iode, de l'arsenic, du silicium, et même des métaux, dans les produits organiques mais seulement dans ceux qui sont obtenus artificiellement.

Avant d'aborder l'étude des matières organiques, il n'est pas inutile de considérer, à un point de vue général, l'une des origines les plus importantes de leur formation, qui est la végétation.

La plante émane de la graine, être complet dont l'existence est suspendue, et peut rester suspendue pendant un laps de temps presque indéfini, faute de circonstances favorables à la germination. Ce phénomène s'accomplit généralement dans le sol, mais il peut se produire sans son intervention; le sol sert de support, comme pourrait le faire du quartz pulvérisé, qui ne cède rien. L'air, l'humidité et une certaine température sont les circonstances nécessaires à la germination. L'air agit par son oxygène, qui, brûlant du carbone, passe à l'état d'acide carbonique et développe de la chaleur; c'est donc là un phénomène comparable à celui de la respiration des animaux.

Lorsque la plante est sortie de la graine, le sol continue à ne jouer dans la végétation qu'un rôle relativement secondaire.

Sans doute, tous les éléments solubles que contient le sol et qui peuvent être absorbés par les racines, servent au développement de la plante; mais M. Boussingault a montré qu'une plante peut atteindre son complet développement, sous l'influence de l'air ordinaire, étant soutenue par ses racines dans un sol auquel elle ne peut rien emprunter. Ainsi, l'air et les principes qu'il contient normalement suffisent au développement des végétaux.

Des observations déjà anciennes ont fait connaître quel est l'élément vraiment nourricier que contient l'atmosphère. Priestley, en 1771, après avoir reconnu que la respiration des animaux vicie l'air d'une enceinte dans laquelle ils sont enfermés, annonça que la présence d'une plante vivante suffisait pour améliorer l'air ainsi vicié. Schéele refit ces expériences et les déclara inexacts; Priestley lui-même ne put reproduire ses premiers résultats. En 1779, Ingenhouz expliqua les résultats contradictoires de Priestley en montrant que le phénomène annoncé d'abord par ce dernier chimiste ne pouvait se produire que sous l'influence des rayons solaires. Senneber démontra que l'oxygène dégagé par les plantes provenait de la décomposition de l'acide carbonique. Enfin, Théodore de Saussure, après de longs travaux sur ce sujet, admit que tout l'oxygène, combiné au carbone dans l'acide carbonique de l'air, était restitué à l'atmosphère par les plantes, et que celles-ci s'assimilaient le carbone. Ce sont les parties vertes du végétal qui ont la propriété de décomposer l'acide carbonique sous l'influence des rayons solaires.

Parmi les autres éléments qui entrent dans la constitution des organes des végétaux ou des produits qu'ils sécrètent, l'hydrogène et l'oxygène proviennent évidemment de l'eau. Quant à l'azote, cet élément est certainement fourni, en partie, par l'air; mais il peut aussi avoir pour origine les matières organiques en décomposition dans le sol. D'ailleurs ces deux sources d'azote, au lieu d'être exploitées simultanément par les différentes plantes, semblent être utilisées l'une par certains végétaux, la seconde uniquement par d'autres. C'est ainsi que le trèfle s'assimile facilement l'azote provenant de l'air, tandis que les céréales ne peuvent fixer cet élément qu'en l'empruntant au sol. Il en résulte une conséquence importante pour l'agriculture : lorsque l'on veut cultiver des céréales dans des terrains pauvres en matières azotées, et que les engrais font défaut, on sèmera d'abord du trèfle, au développement duquel l'air suffit, puis l'on enfouira la récolte en vert; elle deviendra ainsi un véritable engrais qui permettra de passer à un autre genre de culture dans le même sol.

Maintenant, sous quelle forme l'azote pénètre-t-il dans l'organisation végétale : à l'état libre, à l'état de composés ammoniacaux, ou à l'état d'azotates? La première hypothèse ne semble guère admissible. Si l'azote pouvait être absorbé directement, l'influence

des engrais ne serait pas aussi considérable que l'établissent les importants résultats de la culture intensive. Les recherches les plus récentes conduisent à admettre que c'est sous forme d'ammoniaque provenant de l'air, ou d'azotates provenant de la nitrification dans le sol, que l'azote pénètre dans les végétaux. Un sol arable est souvent une nitrière artificielle qui fixe l'azote de l'air en le transformant en azotates.

Nous avons dit précédemment qu'une plante pouvait parcourir les différentes phases de son existence dans un sol absolument aride, mais dans ces conditions, la végétation est évidemment souffreteuse et ne procure qu'une récolte bien faible. En pratique, la nature du sol présente une influence considérable; on doit donc prendre en considération sa constitution physique et sa composition chimique.

Parmi les propriétés physiques d'un sol, l'une des plus importantes est la porosité : C'est elle, en effet, qui détermine la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'air pourra parvenir jusqu'aux racines des plantes; c'est elle qui fait qu'un terrain retiendra plus ou moins longtemps l'humidité et les engrais.

Les éléments principaux d'un sol arable sont : le sable, l'argile, le calcaire, et les détritux des matières organiques qui portent le nom d'*humus*. Le sable rend le sol poreux; l'argile fournit souvent l'alcali, 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.

Les terrains de bonne qualité sont généralement formés de parties sensiblement égales de sable, de calcaire et d'argile. Lorsque la composition d'un terrain s'écarte beaucoup de la précédente, on peut y remédier à l'aide des *amendements*. Les principaux amendements sont les calcaires, les argiles et surtout les marnes.

Les *engrais* ont pour objet de réparer les pertes que les végétaux font éprouver à la terre. Ces engrais sont de nature inorganique ou organique. Les composés inorganiques les plus employés sont le phosphate de chaux, les azotates, les sels ammoniacaux, les cendres de bois, et quelquefois aussi le plâtre et le sel marin.

Les engrais organiques sont des débris de végétaux ou des produits d'origine animale. Le fumier de ferme est le type de ce genre d'engrais.

Nous venons de voir que, dans l'acte de la végétation, quelques composés très-simples, comme l'acide carbonique, l'eau, l'ammoniaque, suffisent pour donner naissance à cette quantité si variée de matières organiques que la nature nous fournit. Il est à peine nécessaire d'ajouter qu'il n'y a rien de commun entre les procédés

encore inconnus qui président à ces transformations dans les plantes et ceux que nous mettons en œuvre pour reproduire artificiellement quelques-unes de ces substances.

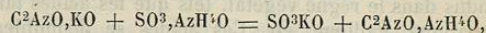
SYNTHÈSE ORGANIQUE. — Nous avons dit qu'un grand nombre de substances organiques avaient pu être reproduites *par synthèse*, c'est-à-dire en unissant graduellement les éléments qui les constituent, carbone, hydrogène, oxygène et azote.

Dans le 1^{er} volume de cet ouvrage, nous avons déjà cité un exemple de synthèse, qui est une véritable synthèse organique. Le cyanogène, en effet, se forme toutes les fois que le carbone et l'azote se trouvent à une température élevée, en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. Aussi obtient-on du cyanure de potassium, en faisant passer un courant d'azote sur des charbons imprégnés de potasse.

Ce cyanure de potassium à son tour, peut engendrer d'autres composés organiques; car à son aide nous pouvons préparer facilement le cyanogène et l'acide cyanhydrique. Or, abandonne-t-on à elle-même une solution de cyanogène dans l'eau, elle ne tarde pas à se décomposer, et, parmi les produits qui prennent naissance, se trouve de l'*oxalate* d'ammoniaque. D'autre part, l'acide cyanhydrique, au contact d'un excès de potasse ou encore des acides énergiques, fixe de l'eau, et donne du *formiate* de potasse dans le premier cas, ou du *formiate* d'ammoniaque dans le second.

Nous avons ainsi reproduit par synthèse l'acide oxalique qui se rencontre dans l'oseille et dans plusieurs autres plantes, et l'acide formique que secrètent les fourmis rouges.

Une des premières synthèses organiques est due à M. Wöhler. En faisant réagir le sulfate d'ammoniaque sur le cyanate de potasse,

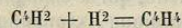


au lieu d'obtenir le cyanate d'ammoniaque, il obtint son isomère *Purée* ($C^2H^4Az^2O^2$), substance cristallisable qui existe dans l'urine de l'homme et dans celle des mammifères carnivores.

Dans ces dernières années, M. Berthelot est parvenu à réaliser un grand nombre de synthèses. Nous allons en citer quelques exemples.

L'hydrogène au contact du carbone, porté à l'incandescence par le passage d'un fort courant électrique, s'unit à ce métalloïde, et donne un carbure, l'*acétylène*, C^2H^2 .

L'acétylène peut se combiner à une nouvelle proportion d'hydrogène, et donner naissance à un second carbure, l'hydrogène bicarboné :



Cet hydrogène bicarboné, mis en présence de l'eau dans des

conditions que nous indiquerons bientôt, se combine avec elle, et engendre l'alcool, $C^2H^6O^2$, lequel devient à son tour l'origine d'une multitude d'autres composés.

Nous signalerons un grand nombre de synthèses organiques, dans le cours de cet ouvrage.

ACTION DE LA CHALEUR ET DES RÉACTIFS SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Parmi les matières organiques, les unes sont volatiles, comme l'alcool, l'acide acétique, les essences, le camphre, etc.; d'autres, comme l'indigo, l'acide oxalique, peuvent se vaporiser en grande partie sans décomposition dans un courant d'un gaz inerte; enfin un grand nombre sont absolument fixes.

Lorsqu'on soumet ces différentes substances à l'action de la chaleur, les premières distillent sans éprouver aucune altération; les secondes sont décomposées en partie; quant aux dernières, leur décomposition est complète.

Les produits de cette décomposition sont le plus ordinairement de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, de l'acide acétique et des huiles empyreumatiques, lorsque la substance renferme seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Il se produit en outre de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, lorsque la matière est azotée.

Quelquefois, lorsque la température ne dépasse pas une certaine limite, il y a simplement dédoublement du composé primitif, et les nouvelles substances obtenues se rattachent à la première par une relation très-simple. C'est ce que l'on observe pour plusieurs acides très-répandus dans le règne végétal, tels que les acides tartrique, citrique, malique, gallique, etc. Ces acides se dédoublent sous l'influence d'une température ne dépassant pas 250° en acide carbonique et en eau, qui se produisent séparément ou d'une manière simultanée, et en de nouveaux acides moins oxygénés, de composition plus simple, par conséquent moins altérables que les premiers, et auxquels on donne le nom d'*acides pyrogénés* pour rappeler leur origine.

Action de l'oxygène.

L'oxygène libre agit, à la température ordinaire, sur un grand nombre de matières organiques. Tantôt il se fixe simplement sur la substance pour l'oxyder; tel est le cas avec les essences d'amandes amères, de cumin, de cannelle, qui se changent sous cette influence en acide benzoïque, cuminique, cinnamique. Tantôt l'oxygène brûle une partie de l'hydrogène de la substance pour former de

l'eau; d'autres fois, il brûle tout à la fois une partie du carbone et de l'hydrogène, en donnant par suite naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau; c'est là ce qui se passe avec les huiles volatiles, comme l'a constaté de Saussure.

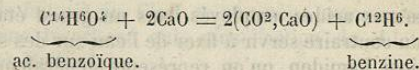
Certains corps poreux, le noir de platine par exemple, favorisent beaucoup ces oxydations. En versant sur ce métal divisé, en présence de l'air, de l'alcool, la température s'élève, et il se dégage des vapeurs formées d'aldéhyde et d'acide acétique.

Généralement, lorsqu'on veut oxyder une substance organique, on la soumet à l'action de l'acide azotique ou de l'acide chromique, ou du permanganate de potasse, ou d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu.

La potasse et la soude caustiques, à une température d'environ 200° , peuvent également produire des phénomènes d'oxydation. L'eau de ces alcalis est décomposée; l'hydrogène se dégage et l'oxygène, se portant sur la substance, forme un acide qui s'unit à l'alcali. En pratique, on remplace assez souvent ces bases par la *chaux sodée*, mélange de chaux et de soude caustique, qui a l'avantage d'être moins fusible que cette dernière et d'attaquer moins rapidement les vases de verre.

Lorsque les alcalis sont employés anhydres, leur action est tout autre, et souvent ils sont employés pour enlever du carbone aux composés organiques. Ainsi lorsqu'on chauffe au rouge sombre dans une cornue de la baryte ou de la chaux anhydre avec certains acides organiques, l'acide carbonique étant le seul acide pouvant résister à cette température, il se forme du carbonate de baryte ou de chaux, tandis que le produit restant passe à la distillation.

Par exemple, l'acide benzoïque, chauffé avec de la chaux, donne du carbonate de chaux et de la benzine :



Action de l'hydrogène.

L'hydrogène peut agir sur les matières organiques en leur enlevant de l'oxygène, ou en s'y fixant; quelquefois de ces deux manières en même temps.

L'hydrogène, sous forme de courant gazeux, n'a pas d'action; il agit lorsqu'il prend naissance au contact même de la substance organique. On réalise ces conditions en plaçant la substance dans un mélange d'acide sulfurique étendu et de zinc, d'acide acétique et de limaille de fer, d'acide chlorhydrique et d'étain.

Lorsque la présence d'un acide est préjudiciable, au point de vue