

de la réaction que l'on veut produire, on peut employer l'amalgame de sodium, qui, au contact de l'eau, donne naissance à un dégagement d'hydrogène.

Quelquefois l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque sont utilisés dans le même but. Enfin l'acide iodhydrique, dont les éléments se séparent facilement à une température élevée, peut encore servir pour hydrogéner un composé organique.

#### Action des acides.

Nous parlerons seulement ici de l'action des acides sulfurique, phosphorique et azotique.

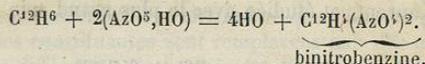
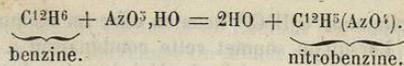
Les acides sulfurique et phosphorique peuvent se comporter de trois manières différentes. Lorsque ces acides sont employés concentrés, la grande affinité qu'ils possèdent pour l'eau détermine souvent la formation de ce liquide aux dépens d'une portion de l'hydrogène et de l'oxygène qui entrent dans la constitution de la substance sur laquelle on les fait agir. C'est ainsi que nous avons pu préparer l'hydrogène bicarboné en chauffant vers 175° un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré; l'alcool  $C^2H^5O^2$  s'est dédoublé en  $C^2H^4 + 2HO$ .

D'autres fois, lorsqu'on évite une élévation de température trop considérable, ces acides, tout en déterminant comme précédemment l'élimination d'une certaine quantité d'eau, produisent, avec les substances sur lesquelles on les fait agir, des composés dans lesquels les propriétés de ces acides sont complètement dissimulées.

Tel est le cas de l'alcool, par exemple, qui dans ces conditions, forme des produits que nous étudierons sous le nom d'*éthers*.

Enfin ces mêmes acides, employés dans un grand état de dilution, peuvent au contraire servir à fixer de l'eau sur des substances organiques. Ainsi l'amidon, qu'on représente généralement par la formule  $C^{12}H^{10}O^{10}$ , chauffé avec de l'acide sulfurique très-étendu, se convertit en une matière sucrée, le glucose,  $C^{12}H^{12}O^{12}$ .

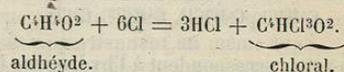
L'acide azotique agit sur presque toutes les matières organiques en les oxydant, comme nous l'avons dit précédemment. Avec quelques-unes cependant, avec les alcools, il forme, comme les acides sulfurique et phosphorique des composés particuliers, des éthers, avec élimination d'eau. D'autres fois cet acide, à l'état monohydraté, cède un équivalent d'oxygène qui, en s'unissant à un équivalent d'hydrogène de la substance sur laquelle on expérimente, forme de l'eau, tandis que le résidu  $AzO^3$  prend la place de l'hydrogène disparu. C'est ainsi que la benzine est transformée par l'acide azotique en nitrobenzine d'abord, puis en binitrobenzine :



#### Action du chlore.

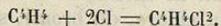
Lorsque le chlore agit en présence de l'eau, sur une substance organique, il détermine souvent son oxydation, en formant avec l'hydrogène de cette eau de l'acide chlorhydrique et mettant son oxygène en liberté.

Ordinairement, c'est sur l'hydrogène de la substance que porte son action. Tantôt il se borne à enlever une certaine proportion de cet hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique. Par exemple, en agissant sur l'alcool  $C^2H^5O^2$ , il donne de l'aldéhyde  $C^2H^4O^2$  et 2 équivalents d'acide chlorhydrique. Mais, le plus souvent, l'hydrogène enlevé se trouve remplacé dans le composé par une quantité équivalente de chlore. Ainsi, continuant l'action du chlore sur l'aldéhyde, on obtient le chloral.



On dit alors qu'il y a *substitution* du chlore à l'hydrogène dans la substance organique.

Quelquefois enfin, le chlore s'ajoute simplement au corps sur lequel on le fait réagir. C'est ce que nous avons vu se produire avec l'hydrogène bicarboné qui, sous l'action du chlore, donne la liqueur des Hollandais.

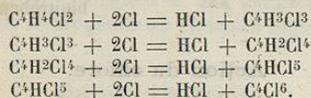


Le brome se comporte de la même manière que le chlore, et comme il est d'un emploi plus commode, qu'il est plus facile d'en limiter l'action, il est d'un fréquent usage en chimie organique.

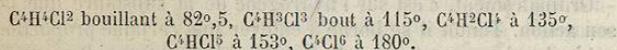
#### LOI DES SUBSTITUTIONS. — TYPES CHIMIQUES.

Nous venons de voir que le chlore peut se substituer à l'hydrogène, dans les composés organiques, équivalent à équivalent. La

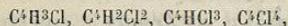
liqueur des Hollandais  $C^4H^4Cl^2$  nous en offre un exemple des plus remarquables. Lorsqu'on soumet cette combinaison à l'action du chlore, on obtient toute une série de dérivés par substitution, entrevue par Laurent, et étudiée avec le plus grand soin par M. Regnault :



Tous ces corps ont des propriétés physiques et chimiques analogues; leur point d'ébullition notamment va croissant depuis le premier jusqu'au dernier :



Si l'on traite ces divers composés par une dissolution alcoolique de potasse, une réaction très-vive se manifeste; du chlorure de potassium se dépose, et l'on obtient une série de produits volatils, renfermant du chlore, dont la composition est exprimée par les formules :



et qui, comme on voit, correspondent à l'hydrogène bicarboné  $C^4H^4$ , dont ils ne diffèrent qu'en ce que l'hydrogène que renferme ce gaz s'y trouve successivement remplacé par des quantités de chlore équivalentes.

M. Dumas, qui a signalé l'importance de ces réactions, a été amené à formuler la loi suivante, dite loi des substitutions : *quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, etc., pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome, etc.*

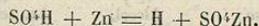
Dans cette action du chlore, du brome, sur les matières organiques, Berzelius admettait la formation de chlorures, de bromures comparables aux chlorures métalliques, et dans lesquels certains groupements, formés de carbone et d'hydrogène, tenaient la place d'un métal. Dès lors, il fallait admettre l'existence d'un nouveau groupement, d'un nouveau radical, pour chaque phase de l'action du chlore sur le composé primitif, ce qui était bien peu admissible. Mais il y a plus : dans l'exemple que nous avons cité précédemment, les différents produits de substitution dérivés de l'hydrogène bicarboné ne présentent aucun des caractères des chlorures : dans tous ces corps, le chlore a perdu la propriété d'être décelé par son réactif ordinaire, l'azotate d'argent.

Les travaux de M. Dumas et de Laurent ont complètement renversé la théorie de Berzelius. On admet aujourd'hui, avec M. Dumas, qu'une substance organique est un groupement qui conserve ses propriétés fondamentales, lors même que l'une ou plusieurs de ses molécules constituantes sont remplacées par des molécules de nature toute différente. C'est une sorte d'édifice dont les matériaux n'interviennent que par leur forme et la place qu'ils occupent et nullement par la matière dont ils sont formés.

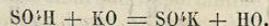
C'est ainsi que le chlore, le brome, etc., en se substituant à l'hydrogène dans un composé organique, n'en altèrent pas la structure, ni par suite les propriétés physiques et chimiques essentielles. Le corps résultant de ces substitutions ne cesse pas d'appartenir au même *type chimique*.

Par exemple, le chlore, en agissant sur l'acide acétique,  $C^2H^4O^2$ , peut donner naissance à trois produits distincts qui en dérivent par la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents de chlore à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène : l'acide monochloracétique  $C^2H^3ClO^2$ , l'acide bichloracétique  $C^2H^2Cl^2O^2$  et l'acide trichloracétique  $C^2HCl^3O^2$ . Tous ces acides présentent la plus grande analogie. Il est bien remarquable de voir un corps comme le chlore jouer ainsi le même rôle que l'hydrogène et les nouveaux produits de substitution posséder les mêmes propriétés chimiques fondamentales que le corps primitif. C'est ce fait que l'on exprime en disant que ces composés appartiennent au même type.

Gerhardt et après lui plusieurs savants ont été amenés à généraliser cette théorie des substitutions; ils ont proposé de remplacer le *système dualistique* par le *système unitaire*. Dans ce système, toutes les réactions chimiques sont considérées comme des résultats de substitutions; ce qui amène dans les notations des changements caractéristiques. Ainsi dans l'action de l'acide sulfurique ordinaire, que l'on peut écrire  $SO^2H$ , sur un métal, le zinc par exemple, il y aurait simplement substitution du zinc à l'hydrogène :



De même dans la réaction du même acide sur la potasse, il y aurait substitution du potassium à l'hydrogène :



Le sulfate de potasse ne serait que de l'acide sulfurique dans lequel le potassium remplace l'hydrogène.

Cette théorie est fort ingénieuse, mais elle ne saurait expliquer la formation des composés qui résultent de l'action des acides

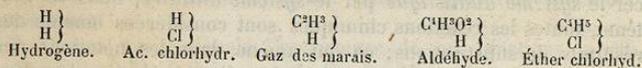
anhydres, comme les acides carbonique, borique, silicique, sur les bases anhydres, telles que la chaux, l'oxyde de plomb, etc.

Nous ne nous étendons pas davantage sur ce sujet, nous restons fidèles aux principes de Lavoisier relativement à la constitution des sels, et nous nous contenterons d'indiquer l'extension donnée par Gerhardt et Williamson à l'idée de *types* en chimie organique.

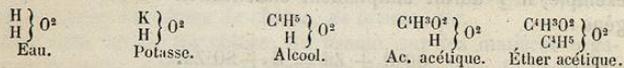
### Types moléculaires.

Nous avons vu que M. Dumas considérait comme appartenant au même type chimique des corps dérivés par substitution et jouissant des mêmes propriétés fondamentales. Gerhardt ne tint plus compte de cette dernière considération et groupa les différentes substances, en n'ayant égard qu'à leur structure moléculaire. Il arriva ainsi à pouvoir rapporter tous les corps à quatre *types moléculaires* fondamentaux, qui depuis ont été ramenés à trois : l'hydrogène, l'eau et l'ammoniaque. Mais il en résulte qu'on rattache ainsi à l'eau, par exemple, des composés qui sont essentiellement différents par leurs propriétés chimiques, comme la potasse, qui est une base, et l'acide hypochloreux, qui est un acide; seulement, ces corps ont même arrangement moléculaire et la différence de leurs propriétés tient à la différence des radicaux, hydrogène, potassium, chlore, qui entrent dans leur constitution. Ainsi nous avons:

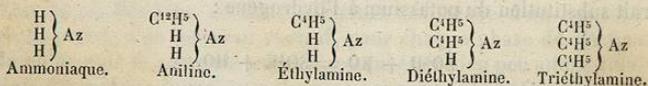
#### 1<sup>o</sup> Type hydrogène.



#### 2<sup>o</sup> Type eau (1).

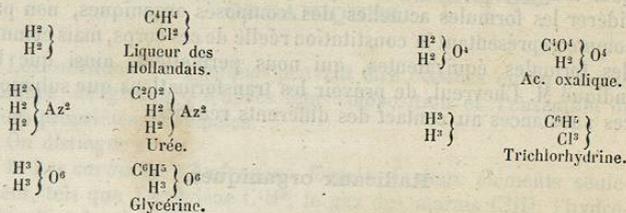


#### 3<sup>o</sup> Type ammoniaque.



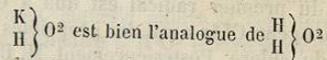
(1) Dans cette théorie, l'équivalent de l'eau HO est doublé. Son équivalent représente alors 4 volumes de vapeur, ainsi que cela se présente pour tous les composés organiques dont on peut prendre la densité de vapeur.

A côté de ces types simples sont venus se placer des types condensés :

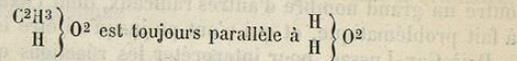


Nous allons montrer comment on peut, dans un grand nombre de cas, réaliser ces substitutions, et passer du corps type aux composés plus complexes qui s'y rattachent.

Prenons, par exemple, l'eau, et faisons agir sur cette eau du potassium; de l'hydrogène se dégage, et le métal alcalin va prendre la place du gaz expulsé; de la potasse caustique prend naissance, dont la formule



Si maintenant nous mettons en contact de cette potasse du chlorure de méthyle,  $C^2H^3Cl$ , qu'on peut regarder comme le premier produit de substitution obtenu par l'action du chlore sur le gaz des marais  $C^2H^3$ , du chlorure de potassium va se séparer, et en même temps le résidu  $C^2H^3$ , prenant la place du potassium, formera de l'esprit de bois, liqueur spiritueuse analogue à l'alcool ordinaire, dont la formule



Remplace-t-on le chlorure de méthyle par l'éther chlorhydrique ordinaire  $C^2H^3Cl$ , on obtiendra de même l'alcool  $C^2H^3 \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O^2$ .

Nous ne poursuivrons par ces exemples de substitutions, et nous terminerons par cette remarque importante.

De ce que nous avons donné naissance à l'alcool par l'action de l'éther chlorhydrique sur la potasse, en remplaçant dans la molécule d'eau, considérée sous 4 volumes, un des atomes d'hydrogène par le radical  $C^2H^3$ , devons-nous conclure que nous connaissons la constitution véritable de ce composé? Évidemment non, car, ainsi que nous le verrons plus tard, nous pouvons obtenir ce même

alcool à l'aide d'autres réactions, qui nous conduiraient à lui attribuer tout aussi bien un autre groupement. Nous devons donc considérer les formules actuelles des composés organiques, non pas comme représentant la constitution réelle de ces corps, mais comme des formules équivalentes, qui nous permettent, ainsi que l'a indiqué M. Chevreul, de prévoir les transformations que subissent ces substances au contact des différents réactifs.

#### Radicaux organiques.

Dans l'exposé de la théorie de Gerhardt, nous avons vu certains groupements, comme  $C^2H^3$ ,  $C^4H^5$ ,  $C^{12}H^5$ ,  $C^4H^3O^2$ , etc., venir prendre la place de l'hydrogène, pour constituer les différentes substances organiques. On a donné à ces groupements le nom de *radicaux*.

Les radicaux sont donc des corps composés qui, dans les réactions, dans les substitutions, peuvent jouer le rôle d'un corps simple.

La découverte du premier radical est due à Gay-Lussac, qui montra que le cyanogène  $C^2Az$  avait des propriétés tout à fait comparables à celles du chlore. Postérieurement, M. Bunsen découvrit le cacodyle  $C^4H^3As$ , qui doit être considéré, ainsi que l'ont démontré MM. Cahours et Riche, comme un arsénure de méthyle, un arsendiméthyle et s'écrire  $As (C^2H^3)^2$ , ce cacodyle pouvant s'unir au chlore, au brome, à l'iode, au soufre, à l'oxygène, et former des composés de la forme  $As (C^2H^3)^2X$ .

Quelques radicaux, comme le cyanogène, le cacodyle, ont été isolés; on a pu dès lors les engager dans des combinaisons et les en faire ressortir; mais la plupart des chimistes admettent en outre un grand nombre d'autres radicaux, dont l'existence est tout à fait problématique, et qui n'ont pu jusqu'ici être isolés.

Déjà Gay-Lussac, pour interpréter les réactions que présentent les ferrocyanures et les ferricyanures, avait supposé l'existence de deux *radicaux hypothétiques*: le ferrocyanogène  $FeCy^3$  et le ferricyanogène  $Fe^2Cy^6$ ; plus tard Ampère avait expliqué la constitution des sels ammoniacaux à l'aide d'un autre radical hypothétique, l'ammonium,  $AzH^4$ ; de même les chimistes modernes ont admis l'existence de plusieurs radicaux tout aussi hypothétiques, tels que l'éthyle  $C^2H^5$ , le méthyle  $C^2H^3$ , le phényle  $C^{12}H^5$ , l'acétyle  $C^4H^3O^2$ , etc.

Toutefois ces groupements ne doivent être considérés que comme des symboles, servant à relier les différents termes d'une série, et pouvant indiquer quel réactif on doit faire agir sur un produit donné pour engendrer une réaction déterminée.

#### CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Les substances organiques peuvent être classées en un certain nombre de groupes, d'après leur composition et l'ensemble de leurs propriétés principales.

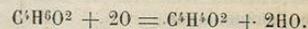
On distingue :

1° Les *carbures d'hydrogène*, formés de deux éléments seulement, tels que l'acétylène  $C^2H^2$ , le gaz des marais  $C^2H^4$ , l'hydrogène bicarboné  $C^4H^4$ , la benzine  $C^{12}H^6$ , etc.

A l'aide de ces carbures, on peut donner naissance à des composés ternaires, contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et formant les groupes suivants.

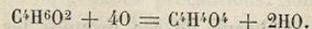
2° Les *alcools*, dont le type est l'alcool ordinaire  $C^4H^6O^2$ . Ces alcools peuvent être obtenus par la fixation indirecte des éléments de l'eau sur les carbures d'hydrogène; ainsi  $C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2$ .

3° Les *aldéhydes*, formés, comme les alcools, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et résultant d'une première oxydation exercée sur les alcools, laquelle enlève à ces derniers de l'hydrogène: l'aldéhyde ordinaire  $C^4H^4O^2$  dérive ainsi de l'alcool  $C^4H^6O^2$ .



Un certain nombre d'aldéhydes nous sont fournies par le règne végétal, comme l'essence d'amandes amères  $C^{14}H^8O^2$ , l'essence de cannelle  $C^{18}H^{10}O^2$ .

4° Les *acides*, produits par une oxydation plus complète des alcools, dans laquelle de l'oxygène est fixé en même temps que de l'hydrogène est enlevé. Ainsi par oxydation de l'alcool ordinaire, on obtient l'acide acétique :



Les acides tartrique, malique, citrique, que l'on rencontre dans les végétaux, appartiennent à ce groupe.

5° Les *éthers*, qui résultent de l'action des acides sur les alcools. Par exemple :

