

Aldéhydes caproïque et cœnanthylique.

L'aldéhyde caproïque, $C^{12}H^{20}O^2$, s'obtient en distillant un mélange de caproate et de formiate de chaux. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, bouillant à 121° .

L'aldéhyde cœnanthylique, $C^{14}H^{14}O^2$, prend naissance lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'huile de ricin. Le produit, qui distille dans ces conditions est agité avec du carbonate de soude, afin de séparer l'acide cœnanthylique qu'il renferme, puis on le mélange avec une solution saturée de bisulfite de soude. Il se forme alors une combinaison cristallisée d'aldéhyde cœnanthylique et de bisulfite de soude que l'on purifie et que l'on décompose ensuite par un acide.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 156° . Sa densité à 17° est 0,827.

Tous ces composés jouissent de propriétés tout à fait analogues à celles que nous avons décrites en parlant de l'aldéhyde vinique.

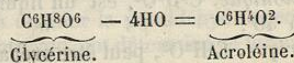
DEUXIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

Aldéhyde allylique ou acroléine. $C^6H^8O^2$.

Préparation. — L'aldéhyde allylique peut être obtenue en soumettant à une oxydation ménagée l'alcool allylique C^6H^8O .

Elle se produit encore toutes les fois que l'on chauffe à une température élevée les huiles grasses ou les graisses; c'est à elle qu'est due l'odeur si désagréable qui se dégage dans ce cas. La formation de l'acroléine dans la distillation des corps gras s'explique facilement, car ce composé prend naissance lorsqu'on déshydrate la glycérine.



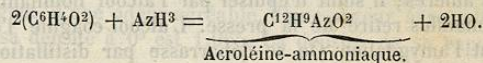
C'est à cette réaction que l'on a généralement recours pour préparer l'aldéhyde allylique : On chauffe dans une grande cornue 1 partie de glycérine avec 2 parties de bisulfate de potasse et 1,5 partie de sable; la cornue communique avec un récipient bien refroidi, dans lequel le liquide distillé se sépare en deux couches. La couche supérieure est formée par l'acroléine; on la décante, on l'agite avec de la litharge pour séparer l'acide acry-

lique qu'elle peut contenir, on la dessèche sur du chlorure de calcium, et enfin on la distille au bain-marie.

Propriétés. — L'aldéhyde allylique est un liquide incolore et très-réfringent, plus léger que l'eau, d'une odeur excessivement irritante, d'une saveur brûlante, bouillant à 52° . Elle se dissout dans 40 parties d'eau; elle est plus soluble dans l'alcool et l'éther.

À l'état de pureté, c'est un corps neutre, mais elle s'acidifie rapidement au contact de l'air. En présence des corps oxydants comme l'acide azotique, l'oxyde d'argent, etc., elle se transforme entièrement et rapidement en acide acrylique. Ajoute-t-on de l'acroléine à une solution d'azotate d'argent, bientôt ce sel laisse déposer l'argent à l'état métallique.

L'acroléine donne avec l'ammoniaque un composé solide de couleur blanche, l'acroléine-ammoniaque, avec élimination d'eau :



Le perchlorure de phosphore la change en bichlorure d'allylène, $C^6H^4Cl^2$.

L'aldéhyde allylique se modifie spontanément avec la plus grande facilité. Conservée quelque temps, même en tubes scellés, elle se transforme en une substance floconneuse blanche, qui paraît être un polymère de l'acroléine.

L'aldéhyde allylique forme des combinaisons définies avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

TROISIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.

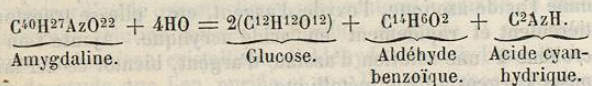
Aldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoïle. $C^{14}H^8O^2$.

Préparation. — L'aldéhyde benzoïque constitue la presque totalité de l'essence d'amandes amères du commerce.

Pour préparer industriellement cette essence, on soumet d'abord les amandes concassées à l'action de la presse, afin d'en extraire l'huile fixe qu'elles renferment, puis on fait macérer les tourteaux avec de l'eau; au bout de vingt-quatre heures, cette bouillie est introduite dans un alambic. On procède alors à la distillation, en faisant arriver un courant de vapeur d'eau au centre de la masse; cette vapeur entraîne l'essence, que l'on recueille dans un récipient florentin.

L'aldéhyde benzoïque ne préexiste pas dans les amandes amères ; elle se forme seulement pendant la macération des amandes broyées avec l'eau, par l'action d'un ferment azoté soluble, l'*émulsine*, sur l'*amygdaline*, principes qui sont tous deux contenus dans les amandes.

L'amygdaline est un *glucoside* qui, sous l'influence de l'émulsine, fixe les éléments de l'eau et se dédouble en *glucose*, en *aldéhyde benzoïque* et en *acide cyanhydrique* :



On peut extraire facilement l'amygdaline contenue dans les amandes amères ; il suffit d'épuiser par l'alcool bouillant le tourteau d'amandes retiré de la presse. L'alcool coagule l'émulsine et dissout l'amygdaline. On se débarrasse par distillation de la plus grande partie de l'alcool, puis l'extrait refroidi est traité par l'éther qui précipite l'amygdaline. En reprenant ce produit par l'alcool, puis faisant cristalliser, on obtient l'amygdaline sous forme de petites écailles.

Lorsqu'on ajoute une solution d'amygdaline à du lait d'amandes douces, préparé en broyant ces amandes avec de l'eau, comme les amandes douces ne renferment pas d'amygdaline, mais contiennent de l'émulsine, bientôt le dédoublement indiqué plus haut se produit, l'odeur de l'aldéhyde benzoïque se développe, et des gouttelettes d'essence viennent nager à la surface de la liqueur.

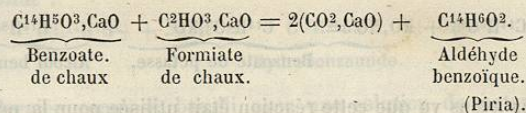
Quand on distille avec de l'eau le tourteau d'amandes amères, comme nous l'avons dit précédemment, la vapeur d'eau entraîne dans le récipient l'essence d'amandes amères et l'acide cyanhydrique. L'essence étant plus lourde que l'eau, on sépare cette eau, qui retient l'acide cyanhydrique et qui est employée en médecine sous le nom d'*eau distillée d'amandes amères*. Pour débarrasser l'essence de l'acide cyanhydrique qu'elle peut contenir, on la rectifie sur un peu d'oxyde de mercure.

Pour obtenir l'aldéhyde benzoïque à l'état de pureté pour l'usage des laboratoires, on agite l'essence d'amandes amères avec 5 à 6 fois son volume d'une solution saturée de bisulfite de soude ; il se forme une combinaison définie et cristallisée, que l'on purifie en la comprimant entre des doubles de papier buvard, puis que l'on décompose par une solution de carbonate de soude.

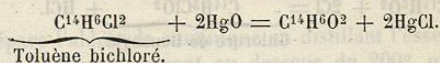
L'aldéhyde benzoïque se sépare ; on la décante, on la dessèche sur du chlorure de calcium, puis on la rectifie.

L'aldéhyde benzoïque se forme aussi lorsqu'on distille un mélange

à équivalents égaux de benzoate et de formiate de chaux bien desséchés.



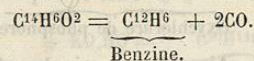
Enfin, on peut encore obtenir l'aldéhyde benzoïque au moyen du toluène, $C^{14}H^8$. Il suffit pour cela de préparer du toluène bichloré, $C^{14}H^6Cl^2$, que l'on fait ensuite réagir sur l'oxyde de mercure :



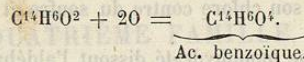
Propriétés. — L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur agréable, d'une saveur âcre ; elle bout à $179^{\circ},5$; sa densité à 0° est 1,065. La densité de sa vapeur est 3,731.

Elle se dissout dans trente parties d'eau froide ; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Elle brûle au contact de l'air avec une flamme fuligineuse. Passant au travers d'un tube chauffé au rouge sombre, ses vapeurs se dédoublent en *benzine* et oxyde de carbone :

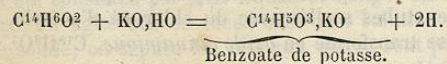


Abandonnée au contact de l'air humide, elle en absorbe peu à peu l'oxygène et se transforme en *acide benzoïque* qui se dépose sous forme d'aiguilles cristallines :



Tous les agents oxydants donnent lieu à la même réaction.

C'est encore le même résultat que l'on obtient lorsqu'on fait tomber goutte à goutte l'aldéhyde benzoïque dans de l'hydrate de potasse fondu ; il se forme du benzoate de potasse et de l'hydrogène se dégage :



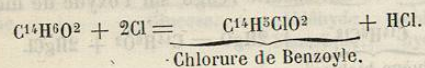
Si l'on fait réagir une solution alcoolique de potasse sur l'al-

déhyde benzoïque, celle-ci se transforme en alcool benzoïque et en benzoate de potasse :



Nous avons vu que cette réaction était utilisée pour la préparation de l'alcool benzoïque.

Le chlore, en agissant sur l'aldéhyde benzoïque, donne un dérivé par substitution, le *chlorure de benzoyle* :

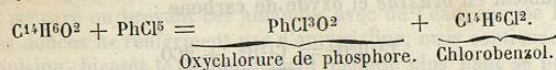


Ce produit prend également naissance lorsqu'on fait agir 2 parties de perchlore de phosphore sur 1 partie d'acide benzoïque.

(M. Cahours).

Le brome produit de même du *bromure de benzoyle*, $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{BrO}^2$.

Le perchlore de phosphore attaque vivement l'aldéhyde benzoïque et le transforme en un composé dans lequel l'oxygène de l'aldéhyde est remplacé par du chlore, c'est le *chlorobenzol* :



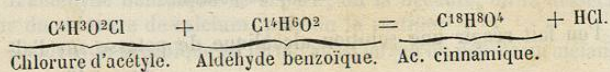
Réciproquement, le chlorobenzol, qui a la même composition que le toluène bichloré, reproduit l'aldéhyde benzoïque lorsqu'on le chauffe à une douce température avec de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde d'argent.

Le chlorobenzol, traité par une dissolution alcoolique d'un sulfure alcalin, échange son chlore contre du soufre et se change en *sulfobenzol*.

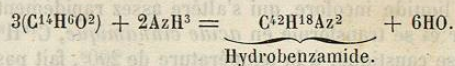
L'acide azotique monohydraté dissout l'aldéhyde benzoïque; en ajoutant de l'eau, il se sépare un produit liquide, qui bientôt se change en une masse cristalline. C'est l'*hydrure de nitrobenzoïle*, $\text{C}^{14}\text{H}^5(\text{AzO}^1)\text{O}^2$. Sous l'influence d'agents oxydants, comme l'acide chromique, ce composé donne l'*acide nitrobenzoïque*, $\text{C}^{14}\text{H}^5(\text{AzO}^1)\text{O}^3$.

L'hydrure de benzoïle se combine avec l'acide formique, ainsi qu'avec l'acide acétique et l'acide cyanhydrique.

Chauffé en tubes scellés avec du chlorure d'acétyle, l'aldéhyde benzoïque se transforme en *acide cinnamique*, $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{O}^2$:



L'ammoniaque donne avec l'hydrure de benzoïle de l'*hydrobenzamide* :



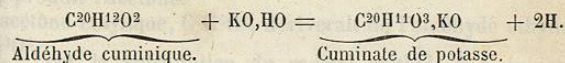
Ce dernier composé, bouilli avec une solution de potasse, se change en un produit isomère doué de propriétés basiques, l'*amarine*.

Aldéhyde cuminique. $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^2$.

On prépare l'aldéhyde cuminique en distillant l'essence de cumin et rejetant le liquide passant au-dessous de 200° , qui est principalement formé de cymène, $\text{C}^{20}\text{H}^{14}$; le produit qui distille ensuite est agité avec une solution saturée de bisulfite de soude. On sépare le produit cristallisé qui se forme ainsi, puis en le décomposant par le carbonate de soude, on obtient l'aldéhyde cuminique à l'état de pureté.

C'est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, bouillant à 237° ; sa densité à 0° est 0,983.

Tous les agents oxydants le transforment en *acide cuminique*, $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^3$. De même versé dans de l'hydrate de potasse fondu, il donne du cuminate de potasse et dégage de l'hydrogène :



Il présente des propriétés tout à fait analogues à celles de l'aldéhyde benzoïque.

QUATRIÈME FAMILLE.

Formule générale : $\text{C}^{2m}\text{H}^{2m-10}\text{O}^2$.

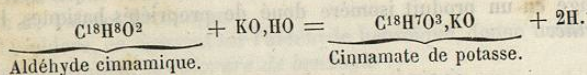
Aldéhyde cinnamique. $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{O}^2$.

La présence de cette aldéhyde dans les essences de cannelle et de cassia a été constatée par MM. Dumas et Péligot en 1834. Pour l'en extraire, on agite ces essences avec une solution saturée de bisulfite de soude, on sépare les cristaux qui se sont produits, on les comprime dans du papier buvard, ensuite on les décompose au moyen de l'acide sulfurique étendu. L'aldéhyde cinnamique se sépare alors sous forme d'une couche huileuse, qu'on lave avec de

l'eau, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium, puis qu'on rectifie.

C'est un liquide incolore, qui s'altère assez rapidement au contact de l'air et se transforme en *acide cinnamique*, $C^{18}H^{16}O^4$.

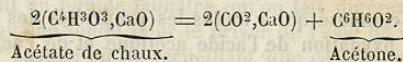
La potasse caustique, à la température de 200° , fait passer également cette aldéhyde à l'état d'acide cinnamique :



ACÉTONES

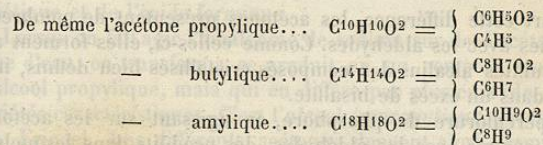
A côté des aldéhydes viennent se placer des composés auxquels on a donné le nom d'*acétones*, présentant différentes propriétés que nous avons déjà constatées dans les aldéhydes.

Les acétones, dont l'acétone éthylique peut être considérée comme le type, sont obtenues ordinairement en décomposant par la chaleur les sels de chaux ou de baryte formés par les acides dérivant par oxydation des alcools de la première ou de la cinquième famille. Ainsi :

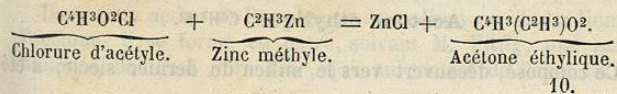


Aujourd'hui, on considère les acétones comme dérivant des aldéhydes, dans lesquelles 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par le radical alcoolique immédiatement inférieur à celui de l'acide qui a produit l'acétone.

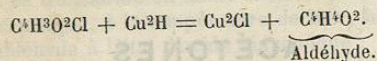
L'acétone éthylique, $C^4H^8O^2$, dériverait de l'aldéhyde éthylique, $(C^2H^3O^2)$ par la substitution du radical méthyle à 1 équivalent d'hydrogène de cette aldéhyde et pourrait se représenter ainsi :



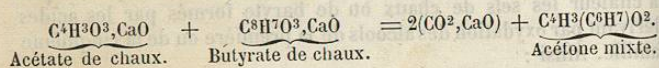
Cette constitution des acétones, indiquée par M. Chancel, a été confirmée par une expérience remarquable de MM. Pebal et Freund, qui ont produit ces acétones par synthèse, en faisant agir, par exemple, le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle :



réaction tout à fait comparable à celle qui a permis à M. Chiozza de préparer l'aldéhyde en faisant réagir l'hydrure de cuivre sur ce même chlorure d'acétyle :

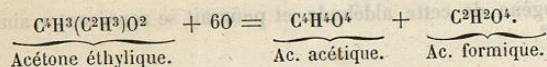


Mais il y a plus; s'il est vrai qu'il y ait dans les acétones deux radicaux alcooliques, il doit être possible de substituer à l'un de ces radicaux son homologue; c'est ce qu'a réalisé M. Williamson, qui, après avoir découvert les éthers mixtes, a produit les *acétones mixtes*, en soumettant à la distillation deux sels de chaux formés par des acides différents et mélangés à équivalents égaux. Ainsi, chauffant ensemble de l'acétate de chaux et du butyrate de chaux :



on obtient un composé qui a toutes les propriétés des acétones et qui donne par oxydation de l'acide acétique et de l'acide propionique.

Cette dernière réaction est générale et vient encore à l'appui de la constitution des acétones que nous avons indiquée précédemment. Ainsi, tandis que l'aldéhyde, $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$, donne par oxydation un seul acide, l'acide acétique, $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$, ayant le même nombre d'équivalents de carbone que lui, l'acétone fournit dans ces conditions deux acides correspondant aux deux radicaux alcooliques qu'elle contient :



A part cette différence, les acétones présentent de nombreuses analogies avec les aldéhydes. Comme celles-ci, elles forment avec les bisulfites alcalins des composés cristallisés bien définis, insolubles dans un excès de bisulfite.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur les acétones, donne, comme avec les aldéhydes, des produits dans lesquels les 2 équivalents d'oxygène de l'acétone sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

Nous ne parlerons que de l'acétone éthylique, ses propriétés fondamentales se retrouvant dans tous les corps de cette famille.

Acétone éthylique. $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$.

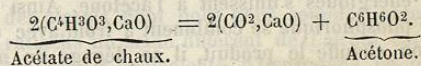
Ce composé, découvert vers le milieu du dernier siècle, a été

étudié par M. Dumas qui en détermina la composition. M. Robert Kane crut pouvoir l'assimiler à un alcool et lui donna le nom d'*alcool mésitique*. Enfin M. Chancel montra que l'acétone devait être rapprochée des aldéhydes.

L'acétone prend naissance lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique au travers d'un tube chauffé au rouge.

Il se produit en grande quantité dans la préparation de l'aniline, lorsqu'on fait agir sur la nitro-benzine un mélange de fer et d'acide acétique.

Pour préparer l'acétone dans les laboratoires, on chauffe au rouge sombre, dans une cornue de terre, de l'acétate de chaux bien desséché :



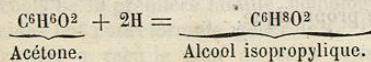
Il reste dans la cornue du carbonate de chaux, et il distille dans le récipient un liquide jaunâtre, qu'on fait digérer sur du chlorure de calcium fondu pour le priver de l'eau qu'il renferme. On le rectifie ensuite en ne recueillant que ce qui passe au-dessous de 60° .

Enfin, pour obtenir un produit bien pur, on agite le liquide précédent avec une solution saturée de bisulfite de soude; il se forme un composé cristallin qui est une combinaison définie d'acétone et de bisulfite de soude. Les cristaux sont recueillis, pressés dans du papier, puis décomposés par un alcali ou un acide étendu.

L'acétone est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, bouillant à 56° . Sa densité à 0° est 0,814. Elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle brûle avec une flamme éclairante.

Sous l'influence des agents oxydants, l'acétone donne de l'acide acétique et de l'acide formique.

Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur de l'acétone étendue d'eau, on transforme ce produit en un composé isomère de l'alcool propylique, mais qui en diffère par plusieurs de ses propriétés caractéristiques. C'est l'*alcool isopropylique*, découvert par M. Friedel. Les différents acétones donnent ainsi, comme nous l'avons vu, toute une série d'alcools appelés *alcools secondaires* :



Dans cette action de l'amalgame de sodium ou du sodium sur l'acétone, il se forme en outre, suivant M. Fittig, une matière huileuse, bouillant vers 175° , qui, au contact de l'eau, se com-

bine avec ce liquide en donnant une masse cristalline; on a donné à ce produit huileux, qui a pour formule $C^{12}H^{14}O^4$, le nom de *pinacone*.

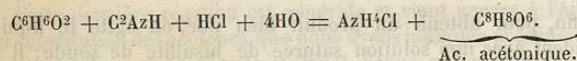
Le chlore donne avec l'acétone différents produits de substitution, la *monochloracétone*, $C^6H^5ClO^2$, la *dichloracétone*, $C^6H^4Cl^2O^2$, etc. liquides doués d'une odeur très-irritante. Sous l'influence des hypochlorites alcalins, l'acétone se transforme en *chloroforme*.

Le brome se comporte de la même façon.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur l'acétone, fournit un composé $C^6H^6Cl^2$, liquide bouillant vers 70° , appelé par M. Friedel *méthylchloracétol*.

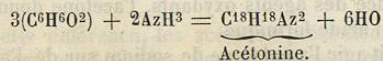
Les acides énergiques s'unissent à l'acétone. Ainsi les acides sulfurique et phosphorique se combinent à froid avec cette substance. Si l'on chauffe le produit, il se dégage du *mésitylène*, $C^{18}H^{12}$, carbure bouillant vers 165° et de l'*oxyde de mésityle*, $C^{12}H^{10}O^2$.

Si on abandonne à lui-même un mélange d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique dissous dans l'eau, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'*acide acétonique* :



L'acétone, laissée pendant longtemps à la température ordinaire avec de la chaux caustique pulvérisée, finit par former une masse solide qui, soumise à la distillation, dégage encore de l'*oxyde de mésityle* $C^{12}H^{10}O^2$.

L'ammoniaque, en agissant sur l'acétone, la transforme en une substance basique, l'*acétonine* :



Sous l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, l'acétone se change en un composé analogue à la thialdine, la *thiacétonine*, $C^{18}H^{19}AzS^4$.

L'acétone est isomère avec l'aldéhyde propionique, mais cette dernière se distingue de l'acétone en ce que par oxydation elle donne de l'acide propionique.

ACIDES VOLATILS

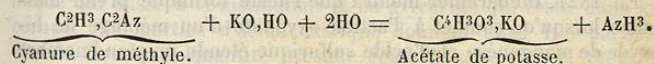
DÉRIVÉS

PAR OXYDATION DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

A chacun des alcools dont nous nous sommes occupés précédemment se rattache un acide différent de l'alcool correspondant en ce qu'il renferme 2 équivalents d'hydrogène en moins et 2 équivalents d'oxygène en plus. Ainsi aux alcools homologues de l'alcool vinique dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m+2}O^2$ correspondent des acides $C^{2m}H^{2m}O^4$.

Ces acides résultent de l'oxydation des alcools : tantôt cette oxydation est obtenue en faisant agir l'oxygène atmosphérique sur l'alcool en présence du noir de platine; tantôt on fait tomber l'alcool goutte à goutte dans de la potasse caustique en fusion : il se forme le sel de potasse correspondant, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

Ces acides se produisent encore lorsqu'on fait agir la potasse sur l'éther cyanhydrique de l'alcool immédiatement inférieur. Ainsi nous avons vu qu'en chauffant avec de la potasse l'éther cyanhydrique de l'alcool méthylique, on obtenait de l'acétate de potasse, c'est-à-dire l'acide correspondant à l'alcool supérieur, l'alcool vinique :



(MM. Dumas, Le Blanc et Malagutti.)

Plusieurs de ces acides se rencontrent dans le règne végétal et dans le règne animal.

Nous commencerons l'étude de ces acides par ceux qui correspondent aux alcools de la première famille, homologues de l'alcool vinique. Ces acides ont pour formule générale $C^{2m}H^{2m}O^4$; ils constituent une série qui a reçu le nom de *série grasse*, parce que quelques-uns de ses derniers termes, notamment les acides stéarique et margarique, s'extrait des corps gras. Ils sont monobasiques. Les premiers termes de cette série sont des liquides très-

fluides, mais ils prennent une consistance oléagineuse, à mesure que leur équivalent s'élève; enfin les derniers sont solides. On constate une différence d'environ 18° dans les points d'ébullition de ces acides, quand on passe de l'un d'eux au terme suivant. Ceux de ces acides dont la formule est la plus simple sont solubles dans l'eau, mais à mesure que l'équivalent augmente leur solubilité diminue; le dixième terme est déjà à peu près insoluble dans l'eau. Nous avons rangé dans le tableau suivant les principaux acides de cette famille.

Formules.	Point d'ébullition.	Formules.	Point de fusion.
Acide formique.	C ² H ² O ⁴ 100°	Acide pélargonique.	C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ 10°
— acétique.	C ⁴ H ⁴ O ⁴ 120°	— caprique.	C ²⁰ H ²⁰ O ⁴ 28°
— propionique.	C ⁶ H ⁶ O ⁴ 140°	— laurique.	C ²⁴ H ²⁴ O ⁴ 43°, 5
— butyrique.	C ⁸ H ⁸ O ⁴ 163°	— myristique.	C ²⁸ H ²⁸ O ⁴ 54°
— valérique.	C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ 176°	— palmitique.	C ³² H ³² O ⁴ 62°
— caproïque.	C ¹² H ¹² O ⁴ 200°	— margarique.	C ³⁴ H ³⁴ O ⁴ 60°
— œnanthylque.	C ¹⁴ H ¹⁴ O ⁴ 222°	— stéarique.	C ³⁶ H ³⁶ O ⁴ 70°
— caprylique.	C ¹⁶ H ¹⁶ O ⁴ 238°	— cérotique.	C ³⁴ H ³⁴ O ⁴ 78°
		— mélistique.	C ⁶⁰ H ⁶⁰ O ⁴ 88°

PREMIÈRE FAMILLE

Formule générale : C^{2m}H^{2m}O⁴.

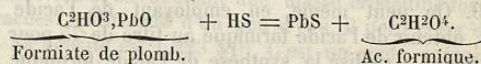
Acide formique. C²H²O⁴.

Préparation. — Cet acide a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On l'obtenait alors en distillant ces insectes avec de l'eau.

En 1821, Døbereiner montra que l'acide formique prend naissance lorsqu'on soumet à l'action oxydante d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu un grand nombre de substances organiques, notamment le sucre et l'amidon.

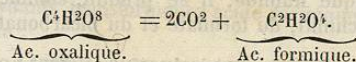
Pour préparer l'acide formique par ce procédé, on introduit dans une grande cornue de verre un mélange de 10 parties d'amidon, 37 parties de bioxyde de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. On chauffe d'abord avec précaution; il se dégage de l'acide carbonique; la masse se boursouffle beaucoup et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première action s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. On change alors de récipient, et la distillation peut être poussée avec rapidité.

Le liquide qui a distillé est fort impur. Pour en retirer l'acide formique, on le sature par le carbonate de plomb. Le formiate de plomb est très-peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout au contraire assez bien dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de fines aiguilles prismatiques. Le formiate de plomb peut être ainsi facilement isolé; on en extrait l'acide formique en le décomposant par un courant d'acide sulfhydrique :



M. Berthelot a indiqué une méthode bien préférable pour préparer l'acide formique, qui consiste à chauffer de la glycérine avec de l'acide oxalique.

On introduit dans une cornue 10 parties d'acide oxalique, 10 parties de glycérine sirupeuse et 1 ou 2 parties d'eau; on adapte un récipient et l'on porte à 100°. Bientôt une vive effervescence se déclare; l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique qui se dégage et en acide formique qui forme avec la glycérine un éther formique, avec élimination d'eau :



Au bout de quinze heures environ, la réaction est terminée; une petite quantité d'eau et d'acide formique a distillé, mais la majeure partie de cet acide est restée combinée sous forme d'éther de la glycérine. Pour extraire cet acide, on ajoute 5 parties d'eau au liquide de la cornue et l'on distille. Sous l'influence de l'eau, l'éther formique de la glycérine se décompose en acide formique qui passe à la distillation et en glycérine qui reste dans la cornue. 300 parties d'acide oxalique donnent ainsi 105 parties d'acide formique, quantité presque égale à celle que la théorie indique.

En suivant la marche que nous venons d'indiquer, on recueille dans le récipient un liquide très-aqueux, qui ne renferme ordinairement que 4 à 5 pour 100 d'acide formique.

M. Lorin a modifié ce mode de préparation afin d'obtenir un acide plus concentré. Il chauffe dans une cornue tubulée un mélange d'acide oxalique et de glycérine. Dès la température de 95°, la réaction que nous avons indiquée précédemment se produit : de l'acide carbonique se dégage et il passe à la distillation de l'acide formique étendu d'eau. Quand cet acide ne passe plus qu'en petite quantité, on ajoute de nouveau dans la cornue de l'acide