

ACIDES BIBASIQUES SE RATTACHANT AUX GLYCOLS.

Les acides dont nous allons nous occuper peuvent être considérés, ainsi que les précédents, comme dérivant des glycols; seulement ils prennent naissance lorsqu'on soumet les alcools diatomiques à une oxydation plus complète. Ainsi, nous avons vu (page 221) que l'éthylglycol, $C^2H^4O^2$, traité par l'acide azotique très-étendu, se transforme en acide glycolique, $C^2H^4O^3$, mais que soumis à l'influence de l'acide azotique concentré, il se change en acide oxalique, $C^2H^2O^4$.

Ces acides, étant bibasiques, forment des sels acides et des sels neutres, des éthers acides et des éthers neutres.

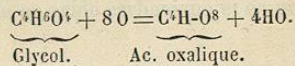
Ils peuvent, ainsi que l'acide lactique et ses homologues, être rattachés aux acides de la série grasse; nous avons déjà montré (page 196) comment on pouvait transformer l'acide butyrique en acide succinique.

Acide oxalique, $C^2H^2O^4$.

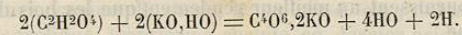
État naturel. — L'acide oxalique est très-répendu dans le règne végétal, notamment à l'état d'oxalate acide de potasse, dans le *rumex acetosa* (grande oseille); à l'état d'oxalate de soude, dans diverses espèces de plantes marines dont la calcination donne la soude naturelle; les lichens et beaucoup de racines le contiennent à l'état d'oxalate de chaux. Il formé en outre certains calculs de la vessie (calculs mûraux).

Cet acide 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.

Préparation. — L'acide oxalique se forme :
en oxydant le glycol :

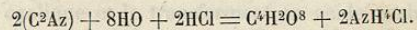


en traitant l'acide formique par l'hydrate de potasse en fusion :

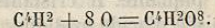


Ac. formique. Oxalate
de potasse neutre.

par l'action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur le cyanogène :



en oxydant l'acétylène par le permanganate de potasse :



L'acide oxalique prend encore naissance dans un très-grand nombre de réactions. Il se produit lorsqu'on oxyde la plupart des substances organiques par l'acide azotique, le permanganate de potasse, etc. Il se forme aussi lorsqu'on chauffe ces matières avec de l'hydrate de potasse.

Pour obtenir cet acide industriellement, on emploie trois procédés différents :

1° Le premier et le plus ancien consiste à le retirer de certains végétaux qui le contiennent à l'état salin, par exemple des plantes du genre *rumex* ou du genre *oxalis*. On les pile, puis on les soumet à l'action de la presse. Le jus verdâtre obtenu est décoloré par l'argile, filtré et évaporé; il laisse déposer de l'oxalate acide de potasse que l'on purifie en le faisant recristalliser. Pour extraire de ce sel l'acide oxalique, on précipite sa dissolution par l'acétate de plomb; il se forme de l'oxalate de plomb insoluble que l'on décompose par l'acide sulfurique étendu.

2° On préparait autrefois la plus grande partie de l'acide oxalique, employé pour les besoins de l'industrie, en traitant une partie de sucre ou d'amidon par sept à huit fois son poids d'acide azotique et dix fois son poids d'eau. On doit chauffer modérément; l'attaque une fois commencée se continue d'elle-même. On évapore ensuite au bain-marie jusqu'à cristallisation et l'on purifie le produit en redissolvant les cristaux dans l'eau pure. 100 grammes de sucre donnent environ 60 grammes d'acide oxalique.

3° Depuis quelques années, on obtient l'acide oxalique en oxydant le bois par l'hydrate de potasse ou de soude en fusion. Pour cela, on chauffe entre 230 et 240° un mélange de 1 partie de sciure de bois et de 2 parties d'hydrate de potasse en morceaux, en agitant constamment la masse. On peut encore faire absorber préalablement à la sciure de bois la quantité de potasse indiquée ci-dessus dissoute dans une proportion d'eau convenable, puis chauffer la sciure ainsi humectée à 240° sur une sole en fer.

L'expérience a montré que les bois blancs, comme le sapin et le peuplier, fournissent un meilleur rendement que les bois durs, tels que le chêne.

En lessivant la matière après sa calcination, on dissout l'oxalate de potasse formé, que l'on transforme en oxalate de chaux insoluble par l'addition d'un lait de chaux. L'oxalate de chaux est ensuite décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu.

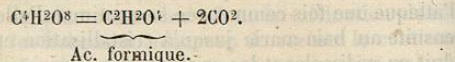
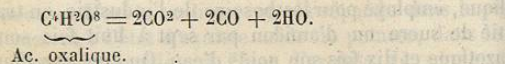
Propriétés. — L'acide oxalique est un corps solide, incolore, d'une saveur aigre et piquante. Il cristallise facilement, surtout dans une solution aiguillée d'acide azotique; ses cristaux sont des prismes obliques à base rectangle, qui contiennent quatre équivalents d'eau de cristallisation, et dont la composition est par suite représentée par la formule : $C^2H^2O^8 + 4HO$.

Il se dissout dans 10 fois son poids d'eau environ à la température ordinaire; sa solubilité augmente rapidement avec la température. Il est facilement soluble dans l'alcool.

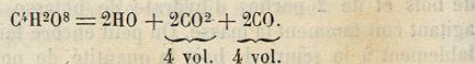
L'acide oxalique est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes. Il paraît agir sur les centres nerveux; il détermine un ralentissement et même l'arrêt des mouvements du cœur.

Soumis à l'action de la chaleur, les cristaux d'acide oxalique fondent à 98° dans leur eau de cristallisation. Si on maintient la température à 100°, cet acide perd ses 4 équivalents d'eau de cristallisation; il a dès lors pour formule $C^2H^2O^8$.

À une température plus élevée, il commence à se décomposer. Vers 188°, une portion de l'acide se sublime sans altération, tandis que l'autre partie se décompose en eau, acide carbonique, oxyde de carbone et acide formique. On peut avoir en effet les deux réactions :



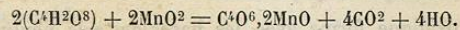
L'acide oxalique ne pouvant exister anhydre, à l'état de C^2O^6 , quand on le chauffe avec un corps avide d'eau, comme l'acide sulfurique concentré, on le décompose en acide carbonique et oxyde de carbone, qui se produisent à volumes égaux :



On a utilisé cette réaction pour la préparation de l'oxyde de carbone.

Les agents oxydants transforment l'acide oxalique en acide carbonique. C'est ainsi que l'acide azotique, qui, en agissant sur les corps neutres, comme le sucre, la cellulose, etc., donne d'abord de l'acide oxalique, transforme ensuite ce dernier acide en acide carbonique. Toutefois cette décomposition ne s'accomplit qu'avec lenteur.

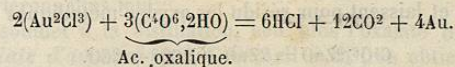
Le peroxyde de manganèse, les sesquioxydes de cobalt et de nickel, l'acide plombique, l'acide chromique, etc., décomposent aussi l'acide oxalique et le transforment en acide carbonique aux dépens d'une partie de leur oxygène. Ces oxydes, ainsi ramenés à un degré inférieur d'oxydation, s'unissent à une certaine quantité d'acide oxalique pour former des oxalates : c'est ainsi qu'en réagissant sur 2 équivalents de bioxyde de manganèse, 2 équivalents d'acide oxalique donnent, à la température d'ébullition de la dissolution 1 équivalent d'oxalate de protoxyde de manganèse et 4 équivalents d'acide carbonique :



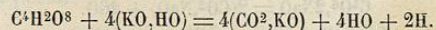
Oxalate de manganèse.

Cette réaction peut être mise à profit pour déterminer le titre du peroxyde de 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 de l'acide oxalique intervient dans cette réaction : son hydrogène s'unit au chlore, et son oxygène transforme l'acide oxalique en acide carbonique :



Chauffé avec un excès de potasse ou de soude, l'acide oxalique forme des carbonates alcalins et donne naissance en même temps à un dégagement d'hydrogène pur :



Usages. — L'acide oxalique est employé en grande quantité dans les fabriques d'indiennes. 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 nettoyer 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 se combiner avec les oxydes de

cuire et de fer. Pour enlever les taches d'encre, il est préférable de faire bouillir une dissolution de sel d'oseille dans une cuiller d'étain; on y plonge ensuite le linge taché. Le sel d'étain formé ramène le fer à l'état de protoxyde qui se combine plus facilement avec l'acide oxalique que le peroxyde.

La solution d'acide oxalique dissout le bleu de Prusse et donne une belle encre bleue.

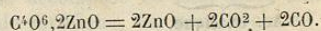
L'acide oxalique est employé dans les laboratoires à l'état d'oxalate d'ammoniaque pour reconnaître et doser la chaux. La propriété qu'il possède de former un sel insoluble avec la chaux avait été reconnue par Bergmann et appliquée par ce chimiste à l'analyse des composés calcaires. Le précipité d'oxalate de chaux se distingue en ce qu'il est insoluble dans l'acide acétique et soluble dans l'acide azotique.

Oxalates.

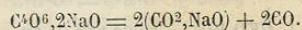
L'acide oxalique forme avec les bases des sels neutres, C^2O^6 , $2MO$, et des sels acides ou bioxalates, C^2O^6 , MO , HO . On connaît en outre des quadroxalates qui sont des combinaisons d'acide oxalique avec les oxalates.

Les oxalates alcalins et quelques oxalates doubles sont solubles dans l'eau; presque tous les autres sont insolubles.

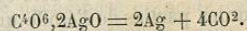
Soumis à l'action de la chaleur, les oxalates se décomposent sans laisser de résidu de charbon, comme le font les sels formés par les autres acides organiques. Lorsque les oxalates sont anhydres, en se décomposant ils dégagent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone et laissent pour résidu les oxydes métalliques :



Cependant si la base de l'oxalate forme avec l'acide carbonique un composé stable à la température à laquelle on opère, il ne se dégage que de l'oxyde de carbone :



Enfin, si la base de l'oxalate est facilement réductible par la chaleur, il se dégagera seulement de l'acide carbonique :



Lorsque l'oxalate est hydraté, les produits de sa décomposition par la chaleur sont plus complexes.

Les oxalates sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique concentré et donnent, comme l'acide oxalique dans les mêmes

conditions, des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Les oxalates s'obtiennent en saturant la base par l'acide oxalique ou encore par double décomposition, lorsqu'il s'agit de préparer des oxalates insolubles.

L'oxalate neutre de potasse, $C^2O^6, 2KO + 2HO$, cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, solubles dans 2,2 parties d'eau à 10° .

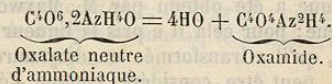
Le bioxalate de potasse, $C^2O^6, KO, HO + 2HO$, est très-peu soluble; il exige 40 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Le quadroxalate de potasse a pour formule $C^2H^2O^8, C^2O^6, KO, HO + 8HO$.

Le sel d'oseille du commerce est un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse.

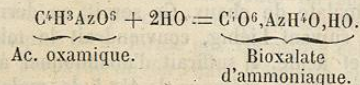
L'oxalate neutre d'ammoniaque, $C^2O^6, 2AzH^4O + 2HO$, cristallise en longs prismes rhomboïdaux droits, solubles dans 19 parties d'eau à 20° et dans 2 parties à 100° .

Soumis à l'action de la chaleur, il perd 4 équivalents d'eau et donne l'oxamide :



Cette substance, découverte en 1830 par M. Dumas, peut reprendre sous diverses influences, notamment sous l'influence des acides, les 4 équivalents d'eau que la chaleur lui a fait perdre et régénère l'oxalate d'ammoniaque. M. Dumas la considéra comme le type d'une famille à laquelle il donna le nom d'amides, et dont nous parlerons plus loin.

Si on soumet à la distillation, non plus l'oxalate neutre, mais le bioxalate d'ammoniaque, C^2O^6, AzH^4O, HO , on obtient un composé, $C^2H^2AzO^6$, découvert par M. Balard et nommé par lui *acide oxamique*. Ce produit doit être considéré comme une amide acide, car il se transforme facilement, par l'action de l'eau bouillante, en bioxalate d'ammoniaque, en reprenant les 2 équivalents d'eau qu'il avait perdus :

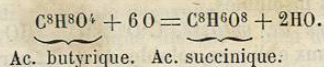


Acide succinique, $C^8H^6O^8$.

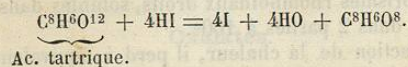
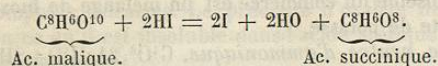
Modes de production. — L'acide succinique se forme dans la distillation du succin, d'où le nom donné à ce produit. Il existe dans la térébenthine, l'absinthe et la laitue vireuse.

Il prend naissance dans l'oxydation des corps gras par l'acide nitrique, et aussi en petite quantité dans la fermentation alcoolique.

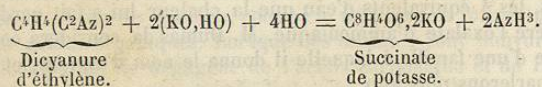
L'acide butyrique, bouilli pendant longtemps avec de l'acide nitrique, s'oxyde et se transforme en acide succinique :



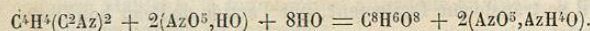
Les acides malique et tartrique, chauffés avec de l'acide iodhydrique à 120°, pendant dix heures, dans des tubes scellés, se trouvent réduits et changés en acide succinique :



L'acide succinique a été obtenu par M. Maxwell Simpson au moyen de l'éthylène; pour cela il a pris la liqueur des Hollandais bromée, $C^4H^2Br^2$, qu'il a transformée en dicyanure, $C^4H^2(C^2Az)^2$. Ce composé, qui peut être considéré comme l'éther dicyanhydrique du glycol, traité par une solution bouillante de potasse, donne du succinate de potasse et dégage de l'ammoniaque :



On peut encore, comme l'a indiqué M. Jungfleisch, obtenir de l'acide succinique en faisant bouillir le dicyanure d'éthylène avec de l'acide azotique étendu :



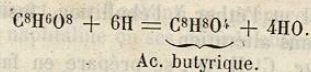
L'acide succinique se forme encore dans la fermentation de l'asparagine et du malate de chaux. Ce serait ce dernier mode de production, qui, suivant Liébig, conviendrait le mieux pour la préparation de cet acide. Il suffirait d'abandonner à une température voisine de 30° un mélange de 1kg,5 de malate de chaux, de 5kg d'eau et de 0kg,120 de fromage pourri que l'on a broyé avec un peu d'eau. La fermentation se poursuit durant 5 jours environ, pendant lesquels de l'acide carbonique se dégage.

Propriétés. — L'acide succinique cristallise en prismes rhom-

boïdaux, incolores, inaltérables à l'air. Il fond à 180°, bout vers 235° et se décompose en eau et acide anhydre, $C^8H^4O^6$.

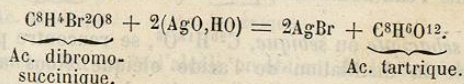
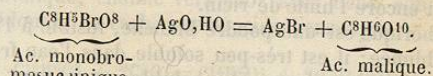
Il se dissout dans 5 parties d'eau froide; il est soluble dans l'alcool et assez soluble dans l'éther.

Traité par l'acide iodhydrique à 280°, il se change en acide butyrique :



L'acide succinique résiste très-bien aux agents oxydants : on peut le faire bouillir avec de l'acide azotique ou avec le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, sans l'altérer.

Cependant, par l'intermédiaire des acides succiniques bromés et de l'oxyde d'argent, on peut le transformer en acide malique ou tartrique. Pour cela, on chauffe l'acide succinique en vase clos avec du brome, on obtient des acides *monobromosuccinique*, $C^8H^5BrO^8$ et *dibromosuccinique*, $C^8H^4Br^2O^8$; ces composés, traités par l'eau et l'oxyde d'argent donnent, le premier, l'acide malique, le second, l'acide tartrique :



L'acide succinique donne avec les bases deux séries de sels les *succinates neutres*, $C^8H^4O^6,2MO$, et les *succinates acides* $C^8H^4O^6,MO,HO$.

Les succinates alcalins sont très-solubles et cristallisent facilement. Le succinate de peroxyde de fer est un sel brun, jaunâtre, insoluble, qui se précipite lorsqu'on ajoute un succinate alcalin neutre à la dissolution de perchlorure de fer neutre. Si la liqueur est acide, le précipité ne se forme pas. On utilise cette insolubilité du succinate de peroxyde de fer, dans l'analyse chimique, pour séparer le sesquioxyde de fer d'avec les protoxydes de manganèse, de zinc, de nickel et de cobalt.

Nous citerons seulement les autres homologues de l'acide oxalique. Ce sont :

L'acide malonique, $C^6H^4O^8$, intermédiaire entre les acides oxal-

lique et succinique, obtenu par M. Dessaignes en oxydant l'acide malique par le bichromate de potasse. C'est un acide très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, cristallisant en rhomboédres et fusible vers 140°.

L'acide adipique, $C^{12}H^{10}O^8$, que l'on obtient en traitant le suif par l'acide azotique bouillant, est un acide cristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther à l'ébullition, fusible vers 130° et pouvant distiller sans altération.

L'acide pimélique, $C^{14}H^{12}O^8$, se prépare en faisant bouillir de l'acide oléique avec de l'acide azotique, pendant douze heures. Il se forme tout à la fois de l'acide pimélique et de l'acide subérique; ce dernier, moins soluble, se dépose en premier lieu.

L'acide pimélique se présente sous la forme de petits grains blancs cristallins, fusibles au-dessus de 100°, peu solubles dans l'eau froide, mais facilement solubles dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

L'acide subérique, $C^{16}H^{14}O^8$, prend naissance lorsqu'on attaque le liège par l'acide azotique étendu de son volume d'eau, à la température d'ébullition de cet acide. Il se forme encore quand on oxyde, au moyen de l'acide azotique, les acides margarique et stéarique, ou encore l'huile de ricin.

L'acide subérique est une poudre blanche, fusible à 125°, pouvant être sublimée; il est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, plus soluble encore dans l'alcool et l'éther.

L'acide sébacique ou sébique, $C^{20}H^{18}O^8$, se rencontre parmi les produits de la distillation de l'acide oléique. Nous avons dit (page 138), en parlant de la préparation de l'alcool caprylique, que l'acide ricinoléique, $C^{36}H^{34}O^8$, sous l'influence de la potasse, est décomposé en acide sébacique, alcool caprylique et hydrogène. La masse restée dans la cornue est sursaturée par l'acide sulfurique étendu, ce qui sépare l'acide sébacique brut, puis on le fait recristalliser dans l'eau bouillante.

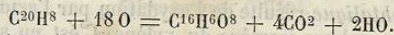
L'acide sébacique cristallise en aiguilles ou en lamelles blanches, feutrées, d'un aspect gras. Il fond à 126° et se sublime en partie sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout bien dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

On doit placer à la suite de cette série quelques acides, bibasiques comme les précédents, mais se rattachant aux acides de la série aromatique, de la même manière que les acides dont nous venons de nous occuper, peuvent être rattachés aux acides de la série grasse.

Le plus important de ces composés est l'acide phtalique, que l'on utilise aujourd'hui dans l'industrie des matières colorantes.

Acide phtalique, $C^{16}H^8O^8$.

Cet acide, découvert par Laurent, se prépare en oxydant par l'acide azotique la naphthaline ou ses dérivés chlorés.



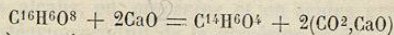
Naphtaline. Ac. phtalique.

Pour l'obtenir industriellement, on fait agir, à la température du bain-marie, l'acide nitrique sur le tétrachlorure de naphthaline, $C^{20}H^8Cl^4$. On sépare l'acide phtalique en épuisant par l'eau bouillante le résidu de l'attaque précédente.

L'acide phtalique cristallise facilement sous forme de lamelles; il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

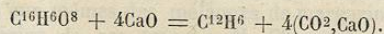
Chauffé, il fond vers 180°, puis se dédouble en eau et en acide phtalique anhydre, $C^{16}H^6O^6$, qui se sublime.

L'acide phtalique, chauffé vers 330° avec deux équivalents de chaux, se dédouble en carbonate et acide benzoïque :



Ac. phtalique. Ac. benzoïque.

En présence d'un excès d'alcali, on obtient de la benzine :



Benzine.

Le chlore et le brome donnent avec l'acide phtalique des dérivés par substitution.

L'acide phtalique forme avec les bases des sels qui sont pour la plupart solubles; cependant il est précipité par l'azotate d'argent et par l'acétate de plomb.

En faisant réagir l'acide phtalique anhydre sur certains phénols, on a obtenu des matières colorantes que l'on a désignées sous le nom de *phtaléines*. Nous avons vu (page 229) que c'est en chauffant à 195° l'acide phtalique anhydre avec la résorcine que l'on prépare la fluorescéine.

On connaît deux isomères de l'acide phtalique :

L'acide *téréphtalique*, qui prend naissance lorsqu'on traite l'es-

sence de térébenthine par l'acide azotique, mais qui se prépare plus facilement en oxydant le cymène, $C^{20}H^{14}$, ou mieux le xylène, $C^{16}H^{10}$, au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

L'acide téréphtalique est une poudre blanche cristalline, se sublimant sans fondre préalablement, insoluble dans tous les dissolvants ordinaires. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, qui l'abandonne lorsqu'on ajoute de l'eau.

L'acide isophtalique résulte de l'oxydation par l'acide chromique de l'isoxylène, carbure isomère du xylène. C'est un acide cristallisable, très-peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 300° et volatil sans décomposition.

ALCOOLS TRIATOMIQUES.

Glycérine, $C^3H^8O^3$.

Constitution des corps gras neutres. — Les corps gras neutres se rencontrent dans tous les êtres organisés, végétaux et animaux; ils sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau, leur facile fusibilité et en outre par cette propriété de tacher le papier d'une manière permanente.

Avant les travaux si remarquables de M. Chevreul sur ces substances, leur nature était complètement inconnue. Vers l'année 1813, ce chimiste publia différents mémoires qui jetèrent le plus grand jour sur cette question. Il démontra que les matières grasses, connues sous les noms d'*huiles* et de *graisses*, sont formées, à part un très-petit nombre d'exceptions, par un mélange de principes immédiats qu'il décrivit sous les noms de *stéarine*, *margarine*, *oléine*, etc.; que ces produits se dédoublent, sous l'influence des alcalis, en *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 gras soumis à l'action des alcalis sont eux-mêmes des mélanges de margarine, d'oléine, 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.

Les recherches postérieures ont pleinement confirmé cette manière de voir, et la véritable constitution des corps gras a été fixée d'une manière définitive par M. Berthelot, qui est parvenu à reproduire la margarine, la stéarine, l'oléine, en chauffant à 200° en vase clos la glycérine avec les acides margarique, stéarique ou oléique.

Ces expériences ont appris en outre que l'on peut faire agir sur 1 équivalent de glycérine 1, ou 2, ou 3 équivalents d'acide stéarique, par exemple, et obtenir ainsi trois éthers différents, analogues à la stéarine naturelle, mais dont le dernier seul est iden-