

**ACIDES FIXES ET POLYBASIQUES DES
VÉGÉTAUX SE DÉDOUBLANT PAR
LA CHALEUR EN ACIDES PYROGÉNÉS.**

Les acides dont nous allons parler sont abondamment répandus dans le règne végétal. Ils sont caractérisés par cette propriété de se décomposer sous l'influence de la chaleur en acide carbonique, en eau et en de nouveaux acides, plus simples de constitution, qui ont reçu le nom d'*acides pyrogénés*.

En outre, chauffés à 200° avec de l'hydrate de potasse, la plupart se transforment en acides acétique et oxalique, réaction qui les a fait considérer par M. Dumas comme des *acides conjugués*.

Acide malique, C⁸H⁶O¹⁰.

Cet acide a été découvert par Scheele, en 1785, dans le jus des pommes. Il existe soit libre, soit combiné avec des bases, dans presque tous les fruits acides, dans les prunelles, les cerises, les groseilles vertes, les poires, dans les baies du sureau, du sorbier et de l'épine-vinette, dans les feuilles de tabac et de rhubarbe, etc.

Préparation. — Nous avons vu (page 253) que l'acide monobromosuccinique, traité par l'oxyde d'argent hydraté, se transformait en acide malique. Or, comme l'acide succinique peut être formé synthétiquement avec le dicyanure d'éthylène, il en résulte que l'acide malique peut être obtenu par synthèse. Comme, d'autre part, l'acide succinique peut être préparé en oxydant l'acide butyrique, on voit que l'acide malique peut être rattaché aux acides de la série grasse.

L'acide malique se forme, suivant Berzélius, dans la décomposition spontanée de l'éther nitreux. Il prend encore naissance lorsqu'on traite par l'acide nitreux l'asparagine, C⁸H⁸Az²O⁸, substance cristallisable qui existe dans les asperges et dans les jeunes tiges de légumineuses.

Pour préparer l'acide malique, on exprime le jus des baies du sorbier récoltées avant leur maturité complète, on le fait bouillir

pour coaguler l'albumine, puis on le filtre. On fait ensuite bouillir le liquide avec un lait de chaux, il se dépose du malate neutre de chaux qu'on lave et qu'on introduit peu à peu dans de l'acide azotique étendu et bouillant, qui transforme le malate neutre de chaux insoluble en malate acide très-soluble à chaud et cristallisant par refroidissement. Ces cristaux purifiés sont enfin transformés par l'acétate de plomb en malate de plomb que l'on décompose par un courant d'acide sulfhydrique, après l'avoir mis en suspension dans l'eau.

Quand on veut obtenir l'acide malique parfaitement pur, après avoir décomposé le malate de plomb par l'acide sulfhydrique, on forme un nouveau sel, le bimalate d'ammoniaque.

A cet effet, on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, puis on la divise en deux parties égales; on sature l'une d'elles exactement par l'ammoniaque, on y ajoute l'autre portion et par évaporation on obtient un malate acide d'ammoniaque, que l'on purifie facilement parce qu'il cristallise très-bien. On transforme de nouveau ce sel en malate de plomb que l'on décompose enfin par l'acide sulfhydrique.

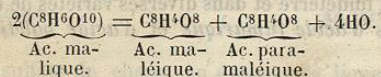
Propriétés. — L'acide malique cristallise par évaporation à une douce température en petites aiguilles groupées en mamelons. Ces cristaux exposés à l'air tombent en déliquescence. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il existe deux variétés d'acide malique :

1° L'acide naturel, qui dévie à gauche le plan de la polarisation; il fond vers 100°;

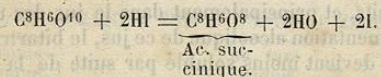
2° L'acide artificiel, qui est inactif; il fond à 133°. M. Pasteur a obtenu cet acide inactif en faisant passer un courant de vapeurs nitreuses dans de l'acide aspartique inactif, C⁸H⁷AzO⁸, obtenu par la transformation du fumarate d'ammoniaque.

Chauffé à 175°, l'acide malique se convertit en deux acides isomères : l'*acide maléique*, qui distille, et l'*acide paramaléique*, ou *fumarique* qui reste dans la cornue :



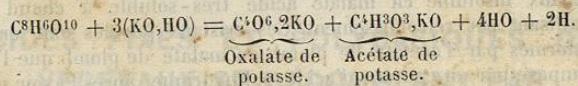
A une température plus élevée, l'*acide maléique anhydre*, C⁸H²O⁶, se sublime sous forme de petits cristaux blancs.

Lorsqu'on chauffe à 130° en vase clos l'acide malique avec de l'acide iodhydrique, on obtient de l'acide succinique :



L'acide azotique à l'ébullition transforme l'acide malique en acide oxalique.

La potasse hydratée en fusion dédouble l'acide malique en acides acétique et oxalique :



L'acide malique est un acide bibasique, qui forme avec les bases des malates neutres, $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^8, 2\text{MO}$, et des malates acides, $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^8, \text{O}, \text{HO}$. La plupart de ces sels sont solubles.

Les solutions d'acide malique ne troublent l'eau de chaux ni à froid ni à l'ébullition. Elles ne précipitent ni l'azotate de plomb, ni l'azotate d'argent. Elles forment avec l'acétate de plomb un précipité floconneux, qui se change peu à peu en cristaux soyeux.

Nous venons de voir que l'acide malique, chauffé à 175° , se change en acide paramaléique qui reste comme résidu, et en acide maléique, qui distille.

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhombe; il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé brusquement, il se change en acide maléique anhydre, $\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^3$; maintenu à 142° , il devient de l'acide paramaléique.

Il donne avec l'eau de baryte et la solution d'acétate de plomb des précipités blancs qui se transforment au bout de quelque temps en lamelles cristallines.

L'acide maléique a été trouvé dans plusieurs végétaux et notamment dans l'*Equisetum fluviale*; aussi lui donne-t-on quelquefois le nom d'acide *équisétique*.

L'acide paramaléique est très-peu soluble dans l'eau; il forme avec l'oxyde d'argent un sel qui est remarquable par son insolubilité.

On l'a rencontré dans plusieurs végétaux, dans le lichen d'Islande, dans la fumeterre et dans diverses variétés de champignons; d'où les noms d'acide *fumarique* et d'acide *bolétique* donnés à ce composé.

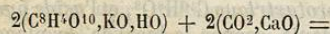
Acide tartrique, $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{12}$.

Cet acide a été découvert par Scheele en 1770. Il existe à l'état libre ou combiné soit à la potasse, soit à la chaux dans un grand nombre de fruits, et principalement dans le jus des raisins.

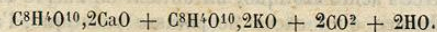
Après la fermentation alcoolique de ce jus, le bitartrate de potasse qu'il renferme devient moins soluble par suite de la formation de

l'alcool, et se précipite en partie, mêlé à un peu de tartrate de chaux et de matière colorante; c'est le *tartre brut* qui se dépose dans les tonneaux.

Préparation. — C'est au moyen du tartre que l'on prépare l'acide tartrique. Pour cela, on commence par purifier ce tartre, en le dissolvant dans l'eau bouillante et le mélangeant avec un peu d'argile; on filtre et par refroidissement de la liqueur, le bitartrate de potasse ou *crème de tartre* cristallise. Ce bitartrate, redissous dans 12 fois son poids d'eau bouillante, est alors traité par du carbonate de chaux pulvérisé, que l'on ajoute peu à peu tant qu'il y a effervescence; il se forme du tartrate neutre de chaux qui se précipite et du tartrate neutre de potasse qui reste en dissolution :



Bitartrate de potasse.



Tartrate de chaux.

Tartrate de potasse.

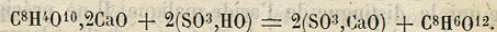
On décompose à son tour le tartrate neutre de potasse en ajoutant à la liqueur du chlorure de calcium, qui donne naissance à un nouveau précipité de tartrate de chaux :



Tartrate de potasse.

Tartrate de chaux.

On réunit les deux précipités, on les lave et on décompose le tartrate de chaux par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu :

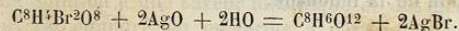


Tartrate de chaux.

Ac. tartrique.

On sépare le sulfate de chaux, on évapore la liqueur, qui par refroidissement laisse déposer l'acide tartrique. On purifie ensuite cet acide par de nouvelles cristallisations.

Nous rappellerons aussi que l'acide tartrique peut être obtenu en traitant l'acide dibromosuccinique par l'eau et l'oxyde d'argent :



Ac. dibromosuccinique.

Ac. tartrique.

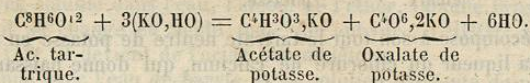
Propriétés. — L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe présentant des facettes hémihédriques; ces cristaux sont inaltérables à l'air.

L'acide tartrique possède une saveur acide et agréable; il se dissout dans une partie et demie d'eau froide et dans une proportion beaucoup moindre d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique fond vers 170°, puis, en perdant de l'eau, se transforme en de nouveaux acides dont la capacité de saturation est différente de celle du produit primitif. Maintenu longtemps à cette température, il finit par perdre 2 équivalents d'eau, et se changer en *acide tartrique anhydre*, $C^8H^4O^{10}$. A une température plus élevée, de l'acide carbonique se dégage, et l'on recueille à la distillation deux nouveaux acides: l'*acide pyrotartrique* $C^{10}H^8O^8$, et l'*acide pyruvique* $C^6H^4O^6$.

Les corps oxydants, comme le bioxyde de plomb, l'acide chromique, etc., en agissant sur l'acide tartrique, donnent de l'acide formique. Avec l'acide azotique, on obtient de l'acide oxalique.

Sous l'influence d'un excès de potasse caustique, l'acide tartrique se décompose vers 150° en acétate et en oxalate de potasse:



L'acide iodhydrique à 120° change successivement l'acide tartrique en acide malique, $C^8H^6O^{10}$, et en acide succinique, $C^8H^8O^8$.

La solution d'acide tartrique donne avec les sels de potasse concentrés un précipité blanc cristallin de bitartrate; cette réaction est souvent utilisée pour distinguer la potasse de la soude.

L'acide tartrique précipite l'eau de chaux et l'eau de baryte en excès, ce qui le distingue de l'acide malique. Il ne précipite pas le chlorure de calcium, ce qui le distingue de l'acide oxalique. Ajouté en quantité suffisante dans les dissolutions des sels de cuivre ou de sesquioxyde de fer, il empêche la précipitation de ces oxydes par la potasse.

Dans les fabriques d'indiennes, l'acide tartrique est employé aux mêmes usages que l'acide oxalique. On s'en sert, mélangé à du bicarbonate de soude, pour préparer l'eau de Seltz au moyen des appareils Briet. Enfin il remplace souvent l'acide citrique pour la fabrication de la limonade.

Tartrates. — L'acide tartrique, étant bibasique, donne en se combinant aux bases, deux séries de sels: les *tartrates neutres*,

$C^8H^4O^{10}, 2MO$, et les *tartrates acides* ou *bitartrates*, $C^8H^4O^{10}, MO, HO$.

Le *bitartrate de potasse* ou *crème de tartre*, ainsi nommé parce qu'en se séparant d'une dissolution bouillante, il surnage souvent la liqueur, a pour formule $C^8H^4O^{10}, KO, HO$. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe; ces cristaux possèdent une saveur acide et rougissent le tournesol. Lorsqu'on les expose à la chaleur, ils répandent une odeur de caramel. Cette odeur, que donne également l'acide tartrique en brûlant, est caractéristique.

Ce sel est peu soluble dans l'eau; il exige pour se dissoudre 200 fois son poids d'eau froide et 15 fois son poids d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool.

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

Le bitartrate de potasse sert de mordant en teinture.

Le *tartrate neutre de potasse*, $C^8H^4O^{10}, 2KO + 4HO$, se prépare en neutralisant par du carbonate de potasse une solution bouillante de crème de tartre. Il cristallise difficilement; ses cristaux sont des prismes courts à base rhombe. Il est très-soluble dans l'eau, mais très-peu dans l'alcool.

Le *tartrate double de potasse et de soude* $C^8H^4O^{10}, KO, NaO + 8HO$, est connu depuis longtemps en médecine sous le nom de *sel de Seignette*; il est employé comme purgatif. On le prépare en saturant la crème de tartre par du carbonate de soude. Il est remarquable par la beauté et la grosseur de ses cristaux, qui sont des prismes droits à base rhombe. Il est soluble dans 1 1/4 partie d'eau à 12°.

Le *tartrate double de potasse et d'antimoine*, $C^8H^4O^{10}, KO, Sb^2O^3 + 2HO$, appelé ordinairement *émétique*, s'obtient en faisant bouillir 12 parties de crème de tartre avec 100 parties d'eau et 10 parties d'oxyde d'antimoine, préparé en décomposant le chlorure par l'eau. On filtre la liqueur bouillante, qui cristallise par refroidissement.

Les cristaux d'émétique sont des octaèdres à base rhombe, d'abord transparents, mais qui deviennent opaques par efflorescence. Ils sont solubles dans 19 parties d'eau à 9° et dans 1,9 partie à 100°. La solution a une saveur métallique et désagréable.

L'émétique est employé en médecine à petite dose (0gr,05) comme vomitif.

Chauffé à 100°, l'émétique perd ses 2 équivalents d'eau de

crystallisation. Si on porte la température à 200°, il perd encore 2 équivalents d'eau et sa formule correspond alors à celle de l'acide tartrique anhydre. Enfin calciné en vase clos, il laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine disséminé dans un excès de charbon, et qui est pyrophorique.

On emploie encore en médecine un *tartrate ferrico-potassique* (*boules de Nancy*) $C^8H^4O^{10}, KO, Fe^2O^3$, que l'on prépare en traitant la crème de tartre par le peroxyde de fer hydraté vers 60°, filtrant et évaporant au bain-marie, et un *tartrate borico-potassique* ou *crème de tartre soluble*, qui s'obtient au moyen de la crème de tartre et de l'acide borique.

Acide paratartrique ou racémique, $C^8H^6O^{12}$.

La dissolution d'acide tartrique agit énergiquement sur la lumière polarisée; elle dévie à droite le plan de polarisation.

En 1822, M. Kestner de Thann retira du tartre de certains vins d'Autriche et d'Italie un acide tartrique qui n'avait pas d'action sur la lumière polarisée et auquel il donna le nom d'*acide thannique*. Ce nom fut remplacé ensuite par celui d'*acide paratartrique* ou *racémique*, lorsque Gay-Lussac et Berzelius eurent prouvé que cet acide était isomérique avec l'acide tartrique.

Cet acide est moins soluble que l'acide tartrique; il cristallise avec 2 équivalents d'eau, tandis que les cristaux de ce dernier sont anhydres. Sa dissolution précipite l'azotate de chaux et le chlorure de calcium. Cette propriété, qui indique une grande insolubilité du paratartrate de chaux, permet de distinguer l'acide paratartrique de l'acide tartrique, ce dernier acide, en effet, ne précipitant pas les sels de chaux précédents.

Sauf ces points de dissemblance, l'acide racémique possède toutes les propriétés de l'acide tartrique ordinaire.

Un travail très-important de M. Pasteur a donné à l'acide racémique une grande importance théorique. Ce chimiste a démontré en effet que cet acide, qui est inactif sur la lumière polarisée, est formé par la réunion, en poids égaux, de deux acides, dont l'un est l'acide tartrique ordinaire, qui dévie à droite le plan de polarisation, et l'autre un acide qui n'en diffère que par une opposition d'hémiédrie dans les formes cristallines et par un pouvoir rotatoire identiquement égal, mais de sens opposé.

Pour isoler ces deux composés, on abandonne à une cristallisation lente du racémate double de soude et d'ammoniaque: il se dépose deux sortes de cristaux, ayant même composition, mais présentant des facettes hémiédriques dissymétriques; ce qui veut dire que ces deux espèces de cristaux ont la forme de solides non

superposables, mais tels que seraient l'image d'un objet vu par réflexion dans un miroir et cet objet lui-même.

Si on recueille à part ces deux genres de cristaux et qu'on les dissolvait dans l'eau, on reconnaît que, tandis que l'une de ces dissolutions dévie à droite le plan de polarisation, l'autre le dévie à gauche. A l'aide de la première dissolution, on peut préparer un acide, identique à l'acide tartrique ordinaire, et nommé par M. Pasteur *acide dextroracémique*, ou *acide tartrique droit*; quant à la seconde dissolution, elle permet d'obtenir un acide qui ne diffère du précédent que par son action sur la lumière polarisée et la forme de ses cristaux qui portent des facettes hémiédriques de sens opposé: c'est l'*acide levoracémique* ou *tartrique gauche*.

Lorsqu'on mélange des dissolutions de poids égaux de ces deux acides, on constate un dégagement sensible de chaleur, indice d'une combinaison produite, et la liqueur laisse déposer des cristaux d'acide racémique sans facettes hémiédriques et sans pouvoir rotatoire.

Au lieu de séparer à la main les deux espèces de cristaux qui se forment pendant la cristallisation du racémate double de soude et d'ammoniaque, on peut encore, ainsi que l'a indiqué M. Gernez, ajouter dans la solution saturée du sel double un cristal de tartrate droit; le dextroracémate de soude et d'ammoniaque seul cristallise alors. Après la séparation de ce composé, l'addition dans la liqueur d'un cristal de tartrate gauche détermine la précipitation du levoracémate.

Enfin M. Pasteur a montré que l'on peut encore se procurer facilement l'acide tartrique gauche en semant quelques spores de *penicillium glaucum* dans une dissolution de racémate d'ammoniaque. Ce végétal se développe aux dépens du dextroracémate d'ammoniaque et laisse inaltéré le levoracémate qu'il est par suite facile d'isoler.

Sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique droit peut se transformer en acide tartrique gauche, et réciproquement. Cette transformation se produit lorsqu'on chauffe du tartrate droit ou du tartrate gauche de cinchonine pendant cinq à six heures à 170°, ainsi que l'a fait M. Pasteur, ou encore lorsqu'on maintient à 185°, pendant dix heures, en vase clos, de l'acide tartrique avec un peu d'eau, comme M. Jungfleisch l'a montré plus récemment. Dans les deux cas, de l'acide racémique prend naissance, par suite de l'acide tartrique gauche s'est donc produit aux dépens de l'acide droit.

En même temps, dans ces expériences, il se forme une certaine quantité d'un nouvel acide tartrique qui, comme l'acide racémique, n'est pas doué du pouvoir rotatoire mais qui se distingue de ce dernier en ce qu'il est incapable de se dédoubler comme lui en deux autres acides.

On connaît donc quatre acides tartriques différents : 1^o un acide doué du pouvoir rotatoire à droite; c'est celui que l'on trouve presque toujours dans les végétaux; 2^o un acide présentant un pouvoir rotatoire à gauche; 3^o un acide (acide racémique), n'ayant pas d'action sur la lumière polarisée, mais pouvant se scinder en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche; 4^o un acide inactif, non susceptible de se dédoubler.

Le sucre de lait, oxydé par de l'acide azotique, donne de l'acide tartrique droit; la mannite, traitée de même, fournit de l'acide racémique.

Les expériences de M. Jungfleisch dont il a été question précédemment conduisent à cette conséquence importante, que les substances organiques élaborées, sous l'influence de la vie n'ont pas seules le privilège d'exercer une action sur la lumière polarisée. On peut en effet obtenir de l'acide tartrique droit et de l'acide tartrique gauche à l'aide du mélange d'acide racémique et d'acide inactif qui résulte de l'action de l'oxyde d'argent hydraté sur l'acide dibromosuccinique. Or l'acide succinique peut être préparé synthétiquement, comme nous l'avons indiqué (page 252), en faisant agir la potasse sur le dicyanure d'éthylène, lequel se déduit du dibromure d'éthylène, $C^2H^2Br^2$, et l'éthylène lui-même peut-être obtenu par hydrogénation de l'acétylène.

Dérivés pyrogénés de l'acide tartrique.

Nous avons dit que lorsqu'on soumet l'acide tartrique à l'action d'une température croissante, mais inférieure à 180°, cet acide perd des quantités d'eau également croissantes et donne naissance à plusieurs acides ayant des capacités de saturation différentes, mais pouvant régénérer l'acide tartrique par l'action de l'eau. Ces faits établissent donc une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique et celles que nous avons indiquées en parlant des hydrates de l'acide phosphorique. Les acides dont nous nous occupons, comme ces derniers, prennent pour produire des sels neutres, des proportions de base correspondant exactement à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés.

Les acides dérivés de l'acide tartrique par deshydratation sont :

L'acide tartrique, $C^4H^4O^{10}, \frac{3}{2}HO$, qui est déliquescents et qui forme avec la chaux un sel soluble;

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

L'acide tartrique anhydre, $C^4H^4O^{10}$, qui est insoluble dans l'eau. L'existence de ces différents composés a été annoncée par

M. Frémy en 1837; ils ont fourni le premier exemple de la polyatomité des acides en chimie organique.

Si l'on soumet l'acide tartrique à une température supérieure à 180°, on obtient deux nouveaux acides, l'acide pyrotartrique et l'acide pyruvique, qui sont des produits pyrogénés, ne reproduisant dans aucune circonstance l'acide tartrique, car ils diffèrent de ce dernier non-seulement par de l'eau, mais par de l'acide carbonique.

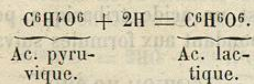
Acide pyrotartrique, $C^4H^4O^6, 2HO$. — Cet acide ne se produit qu'en très-petite quantité dans la distillation de l'acide tartrique, mais il se forme en proportion plus considérable lorsqu'on distille le bitartrate de potasse. Le liquide recueilli, étant évaporé au bain-marie, abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide pyrotartrique.

Cet acide cristallise sous forme de prismes obliques à base rhombe; il bout vers 190°. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses solutions ne précipitent ni l'eau de chaux, ni l'acétate neutre de plomb.

Acide pyruvique, $C^3H^4O^6$. — L'acide pyruvique prend naissance, ainsi que de l'acide acétique, lorsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation à une température comprise entre 215 et 220°. Pour séparer l'acide pyruvique, on sature le liquide obtenu à l'aide de carbonate de plomb; il se forme de l'acétate de plomb soluble et du pyruvate de plomb très-peu soluble, qui se précipite. On recueille ce précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide, puis on le décompose par l'acide sulfhydrique.

L'acide pyruvique, concentré par évaporation spontanée, est un liquide sirupeux jaunâtre, incristallisable, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Mis en présence de l'amalgame de sodium, ou même simplement du zinc, il fixe facilement 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en acide lactique :



Si l'on chauffe légèrement l'acide pyruvique avec du brome, on obtient des acides pyruviques bromés, dérivés par substitution, $C^3H^2Br^2O^6$ et $C^3HBr^3O^6$, qui sont cristallisables.

Acide citrique, $C^{12}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{20}O^{11}, 3HO$.

Cet acide, découvert par Scheele en 1784, existe dans les citrons, les oranges, les groseilles, les cerises, etc.

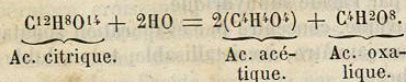
Pour l'obtenir, on clarifie le jus de citron en le laissant fermenter pendant quelques jours, puis on le sature au moyen de carbonate de chaux; du citrate de chaux se précipite mais une partie de l'acide reste en solution à l'état de sel acide. Pour en déterminer la précipitation, on ajoute de l'eau de chaux jusqu'à ce que la liqueur soit neutre, et on porte à l'ébullition. Le citrate de chaux est alors recueilli sur une toile, lavé à l'eau bouillante, puis décomposé par l'acide sulfurique étendu, employé en léger excès. Il se forme du sulfate de chaux peu soluble et l'acide citrique reste en solution dans la liqueur. On la filtre de nouveau, on la concentre jusqu'à ce que la surface commence à se recouvrir d'une pellicule, puis on l'abandonne au refroidissement: il se dépose des cristaux d'acide citrique.

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

L'acide citrique cristallise en prismes droits à base rhombe, solubles dans moins de leur poids d'eau froide; sa saveur est acide et agréable. Il renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd si on le maintient quelque temps à une température inférieure à 100°. Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution d'acide citrique, elle se couvre rapidement de moisissures.

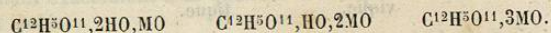
La solution d'acide citrique ne précipite pas la potasse, ce qui distingue cet acide de l'acide tartrique; elle ne trouble pas l'eau de chaux à froid, mais elle la trouble à l'ébullition.

L'acide citrique, chauffé avec de l'hydrate de potasse jusqu'à fusion de celle-ci, se transforme en acides acétique et oxalique:



Lorsqu'on chauffe doucement un mélange d'acide citrique et d'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'acétone.

L'acide citrique est un acide tribasique, pouvant donner trois séries de sels correspondant aux formules suivantes:

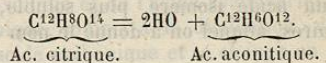


Les citrates alcalins, ainsi que ceux de magnésie, de fer, de zinc, etc., sont solubles; les citrates neutres de chaux, de strontiane et de baryte sont à peu près insolubles.

L'acide citrique est employé dans la préparation des limonades. Il peut servir comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes. On l'emploie pour précipiter la matière colorante rose contenue dans les fleurs du carthame.

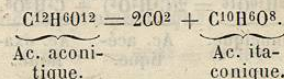
On utilise en médecine le citrate de magnésie, le citrate de fer et le citrate double d'ammoniaque et de sesquioxyde de fer.

Dérivés pyrogénés de l'acide citrique. — Soumis à l'action de la chaleur, l'acide citrique fond vers 175°, puis perd de l'eau. Si l'on arrête l'opération au moment où les corps huileux apparaissent, on obtient un résidu déliquescent, qui a été nommé *acide aconitique*, parce qu'on a trouvé d'abord cet acide dans un végétal, l'aconitum napellus. Cet acide a pour formule $C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^3O^9, 3HO$:

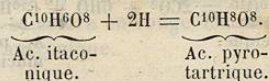


Cet acide d'apparence cristalline est tribasique, comme l'acide citrique; il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

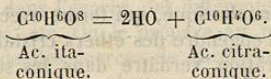
Si l'on pousse plus loin la distillation de l'acide citrique, de l'acide carbonique se dégage et en même temps il passe dans le récipient une matière huileuse, qui se concrète par le refroidissement, et qui est formée par un nouvel acide, l'*acide itaconique*:



Cet acide, qui cristallise facilement, est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est bibasique. Mis en contact de l'amalgame de sodium, il fixe 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en acide pyrotartrique:



Si l'on poursuit l'action de la chaleur sur l'acide itaconique, on le dédouble en eau et en *acide citraconique* anhydre:



Acide mucique, $C^{12}H^{10}O^{16}$.

L'acide mucique, découvert par Scheele, prend naissance lorsqu'on oxyde par l'acide azotique la gomme, le sucre de lait, la dulcité, etc.

Pour préparer cet acide, on traite 1 partie de sucre de lait en

poudre par 2 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,4. Dès que l'action commence, on enlève le feu; après que l'attaque est terminée, on ajoute à la liqueur son volume d'eau, ce qui détermine la précipitation de l'acide mucique. Pour le purifier, on le transforme en mucate d'ammoniaque, que l'on fait cristalliser, puis que l'on décompose par l'acide azotique.

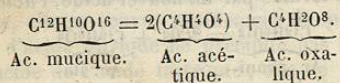
L'acide mucique est une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 6 parties d'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool.

Sous l'influence d'une ébullition prolongée avec de l'eau, il se transforme en un acide isomère, plus soluble, cristallisant en tables rectangulaires, auquel on a donné le nom d'*acide paramucique*.

L'acide sulfurique dissout l'acide mucique en se colorant en rouge cramoisi et en formant un acide sulfoconjugué.

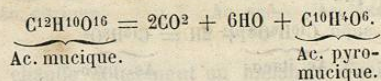
L'acide azotique bouillant le transforme en acides oxalique et racémique.

Sous l'influence de l'hydrate de potasse fondu, il donne de l'acide azotique et de l'acide oxalique :



L'acide mucique est un acide bibasique; quelques mucates cristallisent avec facilité.

Lorsqu'on soumet l'acide mucique à la distillation, il perd de l'eau et de l'acide carbonique et se change en *acide pyromucique* :



L'acide pyromucique cristallise sous forme de lames allongées incolores, fusibles à 130° et volatiles sans décomposition. Il est assez peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

C'est un acide monobasique, qui forme avec les bases des sels cristallisables et qui engendre des éthers cristallisant avec facilité. Il produit une coloration verdâtre dans les sels de sesquioxyde de fer.

Acide méconique, $C^{14}H^{12}O^{14}$.

Cet acide a été retiré de l'opium par Sertuerner. Pour le préparer, on épuise l'opium par l'eau; on sature par du carbonate de chaux la liqueur ainsi obtenue, puis on y ajoute du chlorure

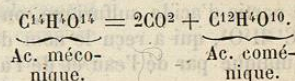
de calcium. Le méconate de chaux se précipite; on le lave, et on le décompose par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide méconique cristallise sous forme de paillettes ou encore en prismes, renfermant 6 équivalents d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°. C'est un acide tribasique. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout dans 4 parties d'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool.

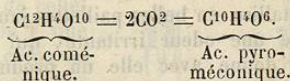
Une réaction caractéristique de cet acide est la coloration rouge intense qu'il prend sous l'influence des sels de sesquioxyde de fer.

L'acide azotique attaque vivement l'acide méconique en produisant de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique.

L'acide méconique, soumis à la distillation, dégage vers 200° 2 équivalents d'acide carbonique et se change en un nouvel acide, l'*acide coménique*, qui se présente sous forme de petits grains, très-peu solubles dans l'eau et dans l'alcool :



À 260°, l'acide coménique se dédouble à son tour en acide carbonique et en *acide pyroméconique* :



L'acide pyroméconique cristallise facilement; il fond vers 125° et peut être sublimé sans altération; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. C'est un acide monobasique; il réduit à l'ébullition les sels d'or et colore en rouge les sels de sesquioxyde de fer, comme l'acide méconique.

Acide quinique, $C^{14}H^{12}O^{12}$.

Cet acide existe dans l'écorce des différentes espèces de quinquinas, dans le café, etc. On le prépare au moyen de la décoction aqueuse et acide des écorces de quinquina. Après avoir précipité les alcaloïdes par la chaux, on filtre et on évapore la liqueur en consistance de sirop. Le quinate de chaux cristallise; on le lave avec de l'alcool, puis on le fait recristalliser. Quand on s'est procuré ce sel à l'état de pureté, on le décompose, par exemple, au moyen de l'acide oxalique.

L'acide quinique cristallise sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, solubles dans 2,5 parties d'eau froide, à peine solubles dans l'alcool. Il fond à 155°. Ses solutions dévient à gauche le