

sécration nouvelle le jour où Melsens, en substituant inversement l'hydrogène au chlore, a prouvé qu'on pouvait repasser de l'acide trichloracétique à l'acide acétique ordinaire.

1286. Corps homologues. — Grâce à l'emploi de méthodes générales, on a pu arriver à grouper des corps dont les propriétés présentent de telles analogies qu'il suffit d'étudier avec détails l'un d'eux, pris comme type, pour connaître les propriétés les plus importantes de tous les corps du même groupe. C'est ainsi qu'on a pu classer les composés de la chimie organique d'après leurs *fonctions chimiques* (1287) et dans chaque fonction, réunir dans une même *série* des corps présentant, dans leur composition des relations générales auxquelles correspondent des propriétés physiques et des propriétés chimiques intimement liées. C'est ainsi que dans les carbures d'hydrogène, on a pu réunir dans une série : le *méthane* C^2H^4 avec l'*éthane* C^2H^6 , le *propane* C^3H^8 , le *butane* C^4H^{10} , etc., qui diffèrent les uns des autres par C^2H^2 et ont pour formule générale $C^{2n}H^{2n+2}$. Les corps dans lesquels on trouve une pareille relation ont des propriétés semblables ; ils sont dits *homologues*, leur ensemble constitue une *série homologue*.

Chacun de ces carbures peut d'ailleurs donner naissance à des corps qui présentent de grandes analogies avec les composés formés par les autres. Ainsi l'*éthane* $C^2H^4.H^2$, en échangeant H^2 pour H^2O^2 donne l'*alcool* $C^2H^4.H^2O^2$. Celui-ci en perdant H^2 donne l'*aldéhyde* $C^2H^4.O^2$, qui en s'oxydant devient l'acide acétique $C^2H^4.O^4$, etc. A chaque carbure, *homologue de l'éthane* correspond une aldéhyde, un acide analogue au vinaigre, et un alcool ; tous ces acides sont homologues entre eux ; tous ces alcools sont homologues les uns des autres, etc.

1287. Classification des substances organiques d'après leurs fonctions chimiques. M. Berthelot les classe en plusieurs groupes :

Carbures d'hydrogène, tels que l'éthane $C^2H^4.H^2$... $CH^3.CH^5$;
Alcools, tels que l'alcool éthylique $C^2H^4(H^2O^2)$... $CH^3.CH^2.OH$;
Ethers, tels que l'acétate d'éthyle $C^2H^4(C^2H^4O^4)$... $CH^3.CH^2.O(C^2H^5O)$;
Aldéhydes, tels que l'aldéhyde éthylique $C^2H^4(O^2)$... $CH^3.CH.O$;
Acides organiques, tels que l'acide acétique $C^2H^4(O^4)$... $CH^3.CO.OH$;
Alcalis organiques, tels que l'éthylamine $C^2H^4(AzH^3)$... $CH^3.CH^2.AzH^2$;
Amides, tels que l'acétamide $C^2H^4AzO^2$... $CH^3.CO.AzH^2$;
Phénols ayant pour type l'acide phénique $C^6H^6O^2$... $C^6H^5.OH$.

Les *carbures d'hydrogène* sont les composés les plus simples.

Les *alcools*, corps ternaires, ont comme caractère général de se combiner aux acides, avec perte des éléments de l'eau pour former des composés appelés *ethers*.

Les *ethers* ont été comparés aux sels, qui résultent également de la combinaison d'un acide et d'un hydrate, avec perte d'eau.

Les *aldéhydes* dérivent des alcools, auxquels une légère oxydation enlève de l'hydrogène.

Les *acides organiques* dérivent des alcools par une oxydation énergique, fixant de l'oxygène, en même temps qu'elle enlève de l'hydrogène.

Les *alcalis organiques* sont des composés azotés, dérivant de la combinaison de l'ammoniaque avec les alcools par perte d'eau.

Les *amides* dérivent de la combinaison des acides avec l'ammoniaque par perte d'eau.

Les *phénols* ont une fonction distincte de celle des alcools ; mais forment, comme eux, des ethers en se combinant aux acides avec élimination d'eau.

CHAPITRE II

CARBURES D'HYDROGÈNE : — CARBURES SATURÉS OU PARAFFINES. — CARBURES ÉTHYLÉNIQUES OU OLÉFINES. — CARBURES ACÉTYLÉNIQUES. — CARBURES CAMPHÉNIQUES. — CARBURES AROMATIQUES ET CARBURES PYROGÉNÉS.

1288. Carbures types. — L'étude que nous avons faite de l'*acétylène* C^2H^2 (445 à 450), de l'*éthylène* C^2H^4 (451 à 456) et du *gaz des marais* C^2H^4 (457 à 462), nous permettra de comprendre les propriétés générales des nombreux carbures d'hydrogène ; car ces trois corps sont les types de trois séries de composés homologues importants dont les formules générales sont $C^{2n}H^{2n+2}$, $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n-2}$ et qui se rattachent aux alcools de la *série grasse*. Les autres carbures d'hydrogène appartiennent à des séries $C^{2n}H^{2n-4}$, $C^{2n}H^{2n-6}$, $C^{2n}H^{2n-8}$, etc., auxquelles nous rattacherons tous les autres composés du carbone avec l'hydrogène.

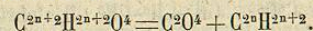
HYDROCARBURES SATURÉS ou **PARAFFINES** $C^{2n}H^{2n+2}$... C^nH^{2n+2}

1289. Hydrocarbures saturés ou paraffines. — Les *carbures d'hydrogène saturés* sont homologues du *méthane* ou *hydrure de méthyle*, ou *formène*, ou *gaz des marais* C^2H^4 , leur formule générale est $C^{2n}H^{2n+2}$. Tous ces carbures appelés aussi *paraffines*, sont caractérisés par ce fait qu'ils ne peuvent donner naissance à aucun composé par *addition*. Tous leurs dérivés sont formés par *substitution* de corps, simples ou composés, à un ou plusieurs équivalents d'hydrogène.

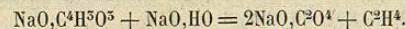
Méthane.	C^2H^4 ... CH^4	Pentane.	$C^{10}H^{12}$... C^5H^{12}
Éthane.	C^4H^6 ... C^2H^6	Hexane.	$C^{12}H^{14}$... C^6H^{14}
Propane.	C^6H^8 ... C^3H^8	Heptane.	$C^{14}H^{16}$... C^7H^{16}
Butane.	C^8H^{10} ... C^4H^{10}	Octane.	$C^{16}H^{18}$... C^8H^{18}

Ces carbures résistent à l'action de l'acide *sulfurique* et de l'acide *azotique*. Les premiers sont gazeux, ceux dont l'équivalent est plus lourd, comme l'hydrure d'amylène ou *pentane*, sont liquides ; enfin ceux dont l'équivalent est encore plus lourd, sont solides comme la *paraffine*. Ils sont insolubles dans l'eau.

Ces carbures se rattachent aux acides de la *série grasse* dont la formule est $C^{2n}H^{2n}O^4$. En effet, ces acides, soumis à l'action de la chaleur, avec un excès d'alcali, donnent du carbure d'hydrogène et de l'acide carbonique qui s'unit à l'alcali ¹.



C'est ainsi que le *méthane* ou *gaz des marais* C^2H^4 s'obtient (457) en chauffant l'acétate de soude avec de la chaux sodée :



Les recherches de M. Vanklyn nous ont d'ailleurs montré que l'on peut

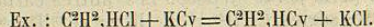
1. En général, quand le sel ne se décompose qu'à une température élevée, ou quand son équivalent est considérable, on obtient, en même temps que $C^{2n}H^{2n+2}$, une grande quantité de gaz C^2H^2 , par suite de l'action réductrice de $C^{2n}H^{2n+2}$ sur l'acide carbonique C^2O^4 . Pour les séparer, on profite de la faculté qu'ont les carbures $C^{2n}H^{2n}$ de se combiner au brome, pour former des composés analogues à la liqueur des Hollandais, tandis que les carbures saturés ne sont pas altérés.

repasser du carbure à l'acide gras correspondant, en faisant réagir l'acide carbonique sur le composé $C^{2n}H^{2n+1}K$; ce qui donne $C^{2n+2}H^{2n+1}KO^4$.

ACTION DU CHLORE. — Le chlore les attaque sous l'influence de la lumière diffuse comme il attaque le méthane (458), avec élimination successive d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et fixation d'une quantité de chlore équivalente; il se forme des produits de substitution.

Le 1^{er} terme de la substitution a pour formule $C^{2n}H^{2n}HCl$; c'est l'éther chlorhydrique (le chlorure) de l'alcool ayant pour formule $C^{2n}H^{2n}H^2O^2$.

Avec ces éthers chlorhydriques, on peut produire les alcools de la série grasse. C'est ainsi qu'avec C^2H^5Cl , dérivé de C^2H^4 , M. Berthelot a fait la synthèse de l'alcool méthylique. — En les faisant agir en vases clos, à des températures comprises entre 100° et 160°, sur des dissolutions alcooliques de sulfures, de cyanures, de sels alcalins, on peut engendrer les divers éthers que l'on obtiendrait par l'action des alcools correspondants sur les acides qui donnent naissance à ces éthers.



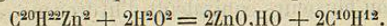
Éther méthylchlorhydrique Éther méthylecyanhydrique
ou chlorure de méthyle. ou cyanure de méthyle.

En faisant agir en vases clos ces éthers chlorhydriques sur l'ammoniac en solution alcoolique, on obtient les chlorhydrates des ammoniacs composées, homologues de la méthylamine et de l'éthylamine.



Éther méthylchlorhydrique Chlorhydrate de méthylamine

PRODUCTION. — M. Franckland les obtient, en traitant par l'eau la combinaison organométallique du zinc correspondante :



Zinc-amyle

Pentane.

On chauffe pour cela l'éther iodhydrique correspondant avec du zinc et de l'eau.

Ces carbures d'hydrogène prennent encore naissance dans la distillation des pétroles, du boghead (schiste bitumineux), du canel-coal (houille compacte à longue flamme) et des matières grasses.

1290. Méthane C^2H^4 . . . CH^3-H . Il a été étudié (457 à 462).

1291. Éthane C^4H^6 . . . CH^3-CH^3 . Il s'obtient par l'action de l'eau sur le zinc éthylique (1387). $C^8H^{10}Zn^2 + 2H^2O^2 = 2(ZnO.HO) + 2C^4H^6$.

On l'obtient aussi par l'électrolyse des acétates alcalins.

C'est un gaz incolore liquéfié à 4° sous la pression de 46^{atm}.

Le chlore le transforme en chlorure d'éthyle C^4H^5Cl , puis en chlorure d'éthyle chloré, isomère de la liqueur des Hollandais⁴.

1292. Propane C^6H^8 . . . $CH^3-CH^2-CH^3$. Il s'obtient par l'action de l'eau sur le zinc propyle. Gaz liquéfiable donnant par le chlore deux chlorures isomères, le chlorure de propyle et le chlorure d'isopropyle².

1293. Butane C^8H^{10} . . . C^4H^{10} . — On connaît deux butanes :

1° BUTANE NORMAL, gaz liquéfié à + 1°;

2° ISOBUTANE ou TRIMÉTHYLMÉTHANE⁵, gaz liquéfié à — 18°.

1294. Pentane $C^{10}H^{12}$. . . C^5H^{12} . — On connaît trois pentanes⁴.

1. Chlorure d'éthyle chloré CH^3-CHCl^2 . Liqueur des Hollandais CH^2Cl-CH^2Cl .
2. Chlorure de propyle $CH^3-CH^2-CH^2Cl$. Chlorure d'isopropyle $CH^3-CHCl-CH^3$. Butane $CH^3-CH^2-CH^2-CH^3$. Isobutane ou triméthylméthane $CH \equiv (CH^3)^3$.
4. Pentane normal $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$. Isopentane $(CH^3)^2 = CH-CH^2-CH^3$, tétraméthylméthane $(CH^3)^4 = C$.

1° PENTANE NORMAL liquide bout à 38°. 2° ISOPENTANE liquide bout à 50°. 3° TÉTRAMÉTHYLMÉTHANE liquide bout à 9° et cristallise à — 20°.

1295. Pétrole. — Les pétroles (huiles de pierre) connus depuis une haute antiquité sont très abondants en Pensylvanie (Amérique du Nord) et sur les bords de la mer Caspienne.

Pelouze et Cahours ont constaté l'existence dans les pétroles, d'une série d'hydrocarbures homologues du méthane. En se bornant aux composés qui entrent en ébullition à une température inférieure à 360°, ils ont pu isoler et étudier treize hydrocarbures C^8H^{10} , . . . $C^{52}H^{54}$, qui se caractérisent tous, comme le méthane, par leur résistance chimique.

Dans l'industrie on distille les pétroles pour en extraire :

1° ÉTHER DE PÉTROLE distillant de 45° à 70°, sa densité est 0,65;

2° ESSENCE DE PÉTROLE ou ESSENCE MINÉRALE distillant de 70° à 120°. Sa densité est 0,70 à 0,74. Inflammable au-dessous de 40° et employée pour l'éclairage (gaz Mille, lampes à éponge);

3° PÉTROLE POUR LAMPES, distillant de 150° à 280° et ne s'enflammant qu'au-dessus de 45°. Sa densité est 0,78 à 0,81;

4° HUILES LOURDES, distillant entre 280° et 400°. Elles laissent déposer par refroidissement de la paraffine solide. Elles servent au graissage;

5° VASELINE, résidu décoloré par le noir animal.

1296. Paraffine. — ($C^{48}H^{50}$. . . $C^{241}H^{50}$). — Suivant Cahours et Pelouze, la paraffine, qui est caractérisée par sa résistance à toute combinaison définie (*parum affinis*), est le type de cette série. Sa formule paraît être $C^{48}H^{50}$.

Cette belle substance fut découverte en 1829 par Reichembach, dans les produits goudronneux de la distillation du bois et d'autres substances organiques. Elle a été retrouvée par Selligues, puis par Laurent, dans les matières volatiles de la distillation des schistes.

EXTRACTION. — On la retire des goudrons de boghead (schistes bitumineux) d'Écosse, de l'ozokérite (bitume cireux) de la mer Caspienne, du goudron de Rangoon (Birmanie), des huiles lourdes du pétrole, etc.

On l'extrait par refroidissement des huiles lourdes où elle est dissoute.

Quand on la retire du goudron de Rangoon, on distille d'abord à la vapeur, pour éliminer les carbures volatils, puis on traite le goudron en fusion par 6 à 8 pour 100 d'acide sulfurique; il se produit un précipité noir. La matière surnageante est lavée à l'eau, puis distillée à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée : ce qui distille au-dessus de 150° et surtout vers 350° est principalement formé de paraffine. Cette paraffine brute est refroidie lentement; on la presse ensuite progressivement, de manière à séparer les huiles. On achève de la purifier en la refondant avec 6 à 8 pour 100 de sulfure de carbone ou d'huile légère de pétrole qui dissout le goudron noir; on comprime : le liquide sort entraînant les matières noires étrangères, et laisse la paraffine.

PROPRIÉTÉS. — Cette substance est blanche, cristallisable, demi-transparente. Elle fond vers 40°. Il paraît exister plusieurs paraffines homologues, dont le point de fusion varie entre 44° et 60°, suivant leur provenance. Les paraffines, soumises à la distillation, donnent un produit distillé plus fusible et un résidu moins fusible.

Les paraffines, dissoutes dans l'éther, le sulfure de carbone, ou un carbure liquide volatil, abandonnent, par refroidissement, un produit moins fusible, que la paraffine restée dissoute, et obtenue par évaporation.

APPLICATIONS. — On emploie la paraffine pour faire de belles bougies translucides. Elles brûlent sans fumée quand la mèche est assez fine. Ces bougies très fusibles se corbent trop facilement, quand la température s'élève, pour qu'on puisse utiliser la paraffine pure. On la mélange d'ordinaire avec un peu d'acide stéarique pour la rendre moins fusible.

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES OU OLÉFINES ($C^{2n}H^{2n}$. . . C^nH^{2n}).

1297. Oléfines. Carbures éthyléniques. — Nous avons vu (451) que l'alcool $C^4H^6O^2$, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, se dédou-

ble vers 160° en éthylène C^2H^4 et eau H^2O . Les alcools homologues de l'alcool éthylique (*alcools de la série grasse*) se déshydratent de même, soit par l'acide sulfurique concentré, soit par le chlorure de zinc, sous l'influence de la chaleur et fournissent les carbures homologues de l'éthylène, et dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n}$ ou C^nH^{2n} :

C^4H^8 ... C^2H^4 éthylène gazeux	$C^{16}H^{32}$... C^8H^{16} caprylène bout à 125°
C^6H^{12} ... C^3H^6 propylène gazeux	$C^{18}H^{36}$... C^9H^{18} élaène — 140°
C^8H^{16} ... C^4H^8 butylène liq. bout à + 3°	$C^{20}H^{40}$... $C^{10}H^{20}$ paramylène — 160°
$C^{10}H^{20}$... C^5H^{10} amyl. — — + 39°	$C^{22}H^{44}$... $C^{11}H^{22}$ cétène — 260°
$C^{12}H^{24}$... C^6H^{12} caproïl. — — + 35°	$C^{24}H^{48}$... $C^{12}H^{24}$ cérotène sol.
$C^{14}H^{28}$... C^7H^{14} œnanthylène.	$C^{26}H^{52}$... $C^{13}H^{26}$ mélissène sol.

PROPRIÉTÉS. — Ces carbures sont incolores. Ceux dont l'équiv. est faible sont gazeux. Quand l'équiv. augmente, le carbure est liquide comme l'amyène, et le point d'ébullition s'élève régulièrement; quand l'équivalent est très lourd, le carbure devient solide comme le mélissène. Ces carbures sont insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, plus solubles encore dans l'éther; mais le meilleur dissolvant d'un carbure solide est un carbure liquide.

Tous sont combustibles. Les carbures dont l'équivalent est faible, brûlent avec une flamme claire: celle des carbures très condensés est fuligineuse. Tous ces carbures sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se combinent, par addition, avec les corps simples ou composés.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Ils se combinent avec l'acide sulfurique. La combinaison se fait d'autant plus facilement que l'on opère avec un carbure plus condensé: l'éthylène, agité dans un flacon avec du mercure et de l'acide sulfurique, est peu à peu absorbé par ce dernier, qui en dissout 120 vol. pour former l'acide éthylsulfurique C^4H^8, H^2O^2, S^2O^6 . Cet acide distillé avec de l'eau, donne l'alcool ordinaire et de l'acide sulfurique. Le propylène C^6H^{12} s'absorbe plus facilement; quant au butylène C^8H^{16} , il est absorbé sans qu'on ait besoin d'agiter.

Les composés ainsi obtenus avec les homologues de l'éthylène, étendus ensuite avec de l'eau et soumis à l'action de la chaleur, donnent aussi un alcool (*alcool d'hydratation* ou *alcool secondaire*) isomère de l'alcool normal correspondant, et régénèrent l'acide sulfurique.

ACTION DES HYDRACIDES. — Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique se combinent avec les carbures homologues de l'éthylène, et donnent des éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique de ces *alcools d'hydratation*.

ACTION DU CHLORE, BROME, IODE. — Le chlore se combine avec les carbures éthyléniques pour former des chlorures homologues de la liqueur des Hollandais $C^4H^8Cl^2$ (453).

Ces chlorures, traités par une solution alcoolique de potasse, se dédoublent en acide chlorhydrique et carbure chloré, qui brûle avec une flamme verte: $C^4H^8Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl$.

Le brome se combine avec ces carbures en dégageant de la chaleur. L'iode se combine aussi directement avec ces carbures.

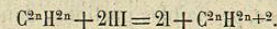
1. Les carbures $C^{2n}H^{2n}$, donnent avec HBr les éthers des alcools monoatomiques. Quand ils se combinent avec Br^2 ils peuvent, par l'action de l'hydrate d'oxyde d'argent, conduire aux *alcools diatomiques* (*glycols*).

Si aux bromures $C^{2n}H^{2n}Br^2$ on enlève, par l'action d'une solution alcoolique de potasse HBr, on obtient le carbure $C^{2n}H^{2n-1}Br$, qui peut se combiner avec Br^2 et donner $C^{2n}H^{2n-2}Br^2$. Ce carbure peut, par l'hydrate d'oxyde d'argent, conduire aux *alcools triatomiques*. $C^{2n}H^{2n-2}Br^2$ conduirait de même aux *alcools tétraatomiques*, etc.

POLYMÈRES. — Lorsqu'un carbure d'hydrogène de la formule $C^{2n}H^{2n}$ prend naissance dans une réaction, plusieurs de ses polymères se forment en général en même temps. Ainsi, lorsqu'on chauffe de l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique, il se produit de l'eau, et non seulement $C^{10}H^{20}$ qui bout à 31°, mais $C^{20}H^{40}$ qui bout à 160°, $C^{30}H^{60}$ qui bout à 250°, $C^{40}H^{80}$ qui bout à 320°, etc.

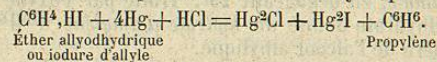
Lorsqu'un carbure d'hydrogène, à formule très complexe, prend naissance à une température élevée, il se dédouble partiellement en plusieurs carbures homologues. C'est ainsi que, lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide oléique $C^{56}H^{112}O^4$ en présence de la chaux sodée, il se produit de l'acide carbonique et il se forme non pas $C^{56}H^{112}$, mais $C^4H^8, C^6H^{12}, C^8H^{16}, C^{10}H^{20}, C^{12}H^{24}, C^{14}H^{28}, C^{16}H^{32}, C^{18}H^{36}$, etc.

REMARQUE. — On peut passer des carbures de la série $C^{2n}H^{2n}$ à ceux de la série $C^{2n}H^{2n+2}$, en chauffant le carbure $C^{2n}H^{2n}$ avec un excès d'une solution concentrée d'acide iodhydrique en tube scellé, à 280°; il se forme $C^{2n}H^{2n+2}$ et un dépôt d'iode :



1298. **Éthylène** C^2H^4 ... $CH^2 = CH^2$. Il a été étudié (451 à 456).

1299. **Propylène** C^3H^6 ... $CH^2 - CH = CH^2$. — MM. Berthelot et de Luca préparent ce gaz pur en chauffant 3 parties d'éther allyliodhydrique avec 15 parties de mercure et 5 parties d'acide chlorhydrique :

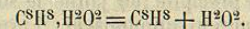


C'est un gaz incolore, doué d'une odeur légèrement alliacée; il se liquéfie sous une pression de 4 atmosphères. L'eau en dissout moitié de son volume; l'alcool en dissout 12 volumes. Il est rapidement absorbé par l'acide sulfurique qui en dissout 200 vol. avec formation d'un isomère de l'acide *propylsulfurique*. L'acide ainsi formé, décomposé par l'eau à l'ébullition, donne un alcool *propylique secondaire* ou *hydrate de propylène* C^6H^{12}, H^2O^2 . Oxydé lentement à froid par l'acide chromique, il donne l'*aldéhyde propionique* $C^6H^{12}O^2$, puis l'*acide propionique* $C^6H^{12}O^4$.

Le propylène s'unit au chlore ou au brome, pour former un chlorure ou un bromure de propylène. Ce dernier est liquide, et bout à 145°. On l'obtient, comme le bromure d'éthylène, en mettant du brome dans plusieurs flacons de Woulf, et y faisant arriver le gaz propylène, jusqu'à décoloration. On lave avec une dissolution faible de potasse, et on distille entre 140 et 150°.

1300. **Butylène** (C^4H^8 ... C^4H^8). — On connaît trois butylènes isomères: le *diméthyléthylène symétrique*, le *diméthyléthylène dissymétrique* et l'*éthyléthylène* 2.

1° DIMÉTHYLÉTHYLENE SYMÉTRIQUE. — Il s'obtient en déshydratant l'alcool butylique de fermentation, par le chlorure de zinc :



Il bout à + 3°, se solidifie à une basse température. Il se combine avec Br^2 pour former $C^8H^{16}Br^2$ qui bout à 158°.

1. La polymérisation de $2C^{10}H^{20}$ liquide = $C^{20}H^{40}$ liquide dégage 11c,8.
 $2C^{10}H^{20}$ gaz = $C^{20}H^{40}$ gaz — 15c,4.

2. *Diméthyléthylène symétrique* $(CH^2 - CH = CH - CH^2)$.
Diméthyléthylène dissymétrique $(CH^2)^2 - C = CH^2$.
Ethyléthylène $C^3H^6 - CH = CH^2$.

2° DIMÉTHYLÉTHYLÈNE DISSYMMÉTRIQUE. — Il s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'*iodure de butyle*; il se produit également, comme le précédent, dans la déshydratation de l'alcool butylique de fermentation par le chlorure de zinc. Il bout à -6° . En se combinant à Br^2 il donne un bromure qui bout à 149° .

5° ÉTHYLÉTHYLÈNE. — Il résulte de l'action du sodium sur un mélange d'*iodure d'éthyle* et d'*éthylène bromé*. Il bout à -5° . Il s'unit à Br^2 pour donner un bromure bouillant à 166° .

1301. Amylène ($\text{C}^{10}\text{H}^{10}$... C^8H^{10}). — Il existe 5 *amylènes* ou *pentènes*¹. On obtient trois de ces corps en chauffant l'alcool amylique de fermentation avec du chlorure de zinc, et en dirigeant les vapeurs qui distillent dans un récipient bien refroidi. On rectifie le produit sur du chlorure de calcium, en recueillant ce qui passe au-dessous de 40° .

1° TRIMÉTHYLÉTHYLÈNE OU AMYLÈNE ORDINAIRE. — Il se prépare pur en déshydratant l'*alcool amylique tertiaire*. C'est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur éthérée assez agréable; il bout à 36° .

Si l'on verse du brome, par faibles portions, dans de l'*amylène* fortement refroidi, chaque goutte fait entendre un sifflement, indice de la chaleur dégagée par la combinaison des deux corps. Le produit est le *bromure d'amylène* $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Br}^2$, liquide incolore bouillant de 170° à 180° .

Avec l'acide iodhydrique, il donne un *iodhydrate d'amylène* isomère de l'*iodure d'amyle*, en dégageant 29c. Traité par l'oxyde d'argent hydraté, cet iodhydrate donne un *hydrate d'amylène* $\text{C}^{10}\text{H}^{10}, \text{H}^2\text{O}^2$, *alcool tertiaire*, isomère de l'alcool amylique.

2° PROPYLÉTHYLÈNE. — On l'obtient en chauffant du sodium avec un mélange d'*iodure d'éthyle* et de *propylène iodé*; il bout à 40° ;

3° ISOPROPYLÉTHYLÈNE. — C'est le produit principal de l'action de la potasse alcoolique sur l'*iodure de l'alcool amylique de fermentation inactif*. Il bout à 21° ;

4° MÉTHYLÉTHYLÉTHYLÈNE. — Il résulte de l'action de la potasse alcoolique sur l'*iodure de l'alcool amylique secondaire*. Il bout à 39° ;

5° ISOMÉTHYLÉTHYLÉTHYLÈNE. — Il s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'*iodure de l'alcool amylique de fermentation actif*. Il bout à 32° .

CARBURES ACÉTYLÉNIQUES ($\text{C}^{2n}\text{H}^{2-2}$... C^nH^{2-2}).

Ces carbures se polymérisent facilement sous l'influence de la chaleur.

Acétylène	C^2H^2 ... C^2H^2
Allylène	C^6H^4 ... C^3H^4
Crotonylène	C^8H^4 ... C^4H^6
Valérylène	C^{10}H^8 ... C^5H^8

1302. Acétylène C^2H^2 ... $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Il a été étudié aux §§ 445 à 450.

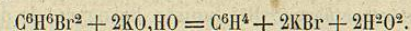
1303. Allylène C^6H^4 ... $\text{CH}^2-\text{C}\equiv\text{CH}$. — Gaz incolore et d'une odeur désagréable. L'allylène précipite en jaune le sous-chlorure de cuivre, et en blanc l'azotate d'argent ammoniacal; il produit des composés analogues aux acétylures, et que l'acide chlorhydrique décompose. Il est

1. Triméthyléthylène $(\text{CH}^3)^2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}^3$.
- Propyléthylène $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$.
- Isopropyléthylène $(\text{CH}^3)_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}^2$.
- Méthyléthyléthylène $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$.
- Isométhyléthylène $\begin{matrix} \text{CH}^3 & \text{CH}^3 \\ & \text{CH}^3 \end{matrix} > \text{C}=\text{CH}^2$.

absorbé par l'acide sulfurique, avec lequel il forme un acide *allylsulfurique*, que l'eau décompose en acide sulfurique et en un *hydrate d'allylène* $\text{C}^6\text{H}^4, \text{H}^2\text{O}^2$ identique à l'*acétone*.

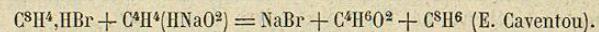
Il s'unit directement avec HI pour former l'*iodure d'allyle*.

Il a été obtenu par Sawitsch, en traitant le bromure de propylène $\text{C}^6\text{H}^6\text{Br}^2$ par une solution alcoolique de potasse, en tube scellé, chauffé au bain-marie :

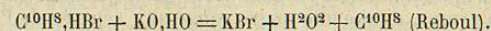


Oxydé par l'acide chromique, il donne d'abord l'*oxyde d'allylène* $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$, puis l'*acide propionique* $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4$.

1304. Crotonylène. C^8H^6 ... C^4H^6 . C'est un liquide bouillant à 20° .



1305. Valérylène C^{10}H^8 ... C^5H^8 . C'est un liquide bouillant vers 46° .



(CARBURES CAMPHÉNIQUES (SÉRIE TERPÉNIQUE))

1306. Formule. — Carbures de la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$ et leurs polymères.

1307. Bornéène $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$... $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$. Le *bornéène* est sécrété, comme le *bornéol* (1433) par le *Dryobalanops aromatica*. C'est un liquide plus léger que l'eau; il bout à 165° ; il est *dextrogyre*.

On l'obtient par l'action de l'acide phosphorique sur le *bornéol*. Le bornéol laevogyre donne, dans ces conditions, un bornéène laevogyre.

1308. Essence de térébenthine ($\text{C}^{20}\text{H}^{16}$... $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$). — Cette essence s'obtient en distillant, avec de l'eau, la résine commerciale appelée *térébenthine*, qui coule d'incisions faites aux pins, aux sapins ou aux mélèzes, et qui est un mélange de 15 à 25 d'essence avec 85 à 75 de colophane. L'essence obtenue est redistillée avec de l'eau, puis rectifiée sur du chlorure de calcium en morceaux. Si on veut l'avoir pure, on neutralise par du carbonate de soude les acides qu'elle forme au contact de l'air, et on la distille, au bain-marie, dans le vide.

TÉRÉBENTHÈNE $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$. — L'essence ainsi obtenue, à l'aide de la térébenthine de Bordeaux (du pin maritime), constitue l'essence française ou *térébenthène*. Elle bout à $156^{\circ}, 5$. Elle est *laevogyre* [α] = $-40^{\circ}, 52^1$.

AUSTRALÈNE $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$. — L'essence extraite de la térébenthine anglaise (du

1. LUMIÈRE POLARISÉE. POUVOIR ROTATOIRE. SUBSTANCES DEXTROGYRES. SUBSTANCES LAEOGYRES. Quand un rayon de lumière tombe sur une plaque de verre noir en faisant avec elle un angle de $35^{\circ}25'$, le rayon réfléchi qui en provient a acquis des propriétés que ne possédait pas le rayon incident. En effet, s'il rencontre sous le même angle une seconde plaque de verre noir, il ne se réfléchit pas, si le second plan de réflexion est perpendiculaire au premier. Il se réfléchit partiellement, si les deux plans, au lieu d'être à angle droit, font un angle plus petit, et l'intensité du rayon réfléchi croît quand cet angle diminue; elle est maximum quand l'angle est nul. On exprime ce fait en disant que le rayon réfléchi sur la première surface est *polarisé*, et son plan de réflexion est en même temps son *plan de polarisation*.

Si sur le trajet du rayon polarisé et devant le second miroir, placé de manière à éteindre ce rayon, on interpose une cuve en verre à faces parallèles contenant de la dextrine, on voit le rayon réfléchi par le second miroir apparaître: et pour l'éteindre de nouveau, il faut tourner le deuxième miroir d'un certain angle *vers la droite*. On dit alors que le plan de polarisation a été *dévié à droite*, et que la dextrine a un *pouvoir rotatoire à droite*; elle est *dextrogyre*.

Si, au lieu de dextrine, on avait mis dans la cuve de l'essence de térébenthine ordinaire, le rayon réfléchi aurait encore apparu; mais pour l'éteindre il eût fallu tourner

pin d'Australie) est l'essence anglaise ou *australène*; elle est *dextrogyre*.

Elle présente les mêmes réactions chimiques que le *térébenthène*.

1309. Modifications isomériques du térébenthène. — ISOTÉRÉBENTHÈNE $C^{20}H^{16}$... $C^{10}H^{16}$; MÉTATÉRÉBENTHÈNE $C^{40}H^{32}$... $C^{20}H^{32}$. Le térébenthène, chauffé en tube scellé à 250° pendant plusieurs heures, se transforme en deux modifications douées de pouvoir rotatoire; ce sont: l'*sotérébenthène* $C^{20}H^{16}$, liquide *lævogyre*, de densité 0,845, bouillant à 176°, et le *métatérébenthène* $C^{40}H^{32}$, liquide *lævogyre*, de densité 0,91 et bouillant à 560° (M. Berthelot).

TÉTATÉRÉBENTHÈNE $C^{80}H^{64}$... $C^{40}H^{64}$. — Le protochlorure d'antimoine, ajouté peu à peu au térébenthène, le transforme en *tétratérebenthène* solide $C^{80}H^{64}$ (M. Riban). Ce corps est soluble dans la benzine et dans l'essence de térébenthène. Il est *dextrogyre* $[\alpha] = +20^\circ$.

TÉRÈBÈNE $C^{20}H^{16}$, COLOPHÈNE $C^{40}H^{32}$. — Le mélange d'essence avec 1/20 d'acide sulfurique, maintenu pendant vingt-quatre heures à 0°, et agité de temps en temps, donne une masse rouge qui, séparée de l'excès d'acide et distillée, fournit deux modifications dénuées de pouvoir rotatoire: le *térébène* $C^{20}H^{16}$, qui bout à 160°, et le *colophène* $C^{40}H^{32}$, qui bout entre 518° et 520° (H. Sainte-Claire Deville). Ce dernier corps est identique à celui que l'on obtient en distillant la colophane. Il se forme en même temps un peu de *cymène* $C^{20}H^{14}$, et de l'acide sulfureux résultant de l'action de $C^{20}H^{16}$ sur l'acide sulfurique à l'ébullition (M. Riban).

Le fluorure de bore produit cette transformation sur 160 vol. d'essence.

1310. Action de l'acide chlorhydrique. — CHLORHYDRATE LIQUIDE ET CHLORHYDRATE SOLIDE $C^{20}H^{16}, HCl$... $C^{10}H^{16}, HCl$. — L'acide chlorhydrique exerce sur l'essence une action remarquable: un courant de ce gaz, passant dans l'essence refroidie, donne deux chlorhydrates de térébenthène isomériques $C^{20}H^{16}, HCl$: l'un liquide, brun; l'autre solide, blanc cristallin (*camphre artificiel*) fond à 131°; tous deux sont *lævogyres*. L'essence de térébenthène paraît donc être un mélange de deux essences isomères et de même pouvoir rotatoire;

TÉRÉBYLÈNE $C^{20}H^{16}$... $C^{10}H^{16}$. — Le chlorhydrate liquide $C^{20}H^{16}, HCl$ donne, lorsqu'on le chauffe, de l'acide chlorhydrique et un liquide inactif, le *térébylène* $C^{20}H^{16}$, qui, par l'acide chlorhydrique, reproduit le chlorhydrate liquide. Il se distingue ainsi du *térébène* qui, par l'acide chlorhydrique, donne un chlorhydrate de même formule, solide, fusible à 125° (M. Riban) et partiellement décomposable à la température ordinaire.

CAMPHÈNE $C^{20}H^{16}$... $C^{10}H^{16}$. — Le *camphre artificiel* ou chlorhydrate solide $C^{20}H^{16}, HCl$ chauffé à 240° avec du stéarate de soude, cède de l'acide chlorhydrique à l'alcali, et donne du *camphène* $C^{20}H^{16}$ solide, fusible à 45° et bouillant à 156°.

Ce camphène, traité par l'acide chlorhydrique, reproduit le *camphre artificiel* seul. Il absorbe l'oxygène en présence du noir de platine; il s'oxyde également par l'acide chromique (M. Berthelot), ou sous l'action le second miroir d'un certain angle à gauche: l'essence de térébenthène a donc un *pouvoir rotatoire* à gauche: elle est *lævogyre*.

Le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ se détermine par les formules: $[\alpha] = \frac{a}{l\delta}$ et $\delta = \frac{dp}{p+p'}$, dans lesquelles a est la déviation mesurée, l la longueur du tube, p le poids de la substance active, p' le poids de l'eau et d la densité de la dissolution.

Le sens de la déviation et son intensité, fournissent d'utiles indications pour distinguer et caractériser plusieurs substances organiques.

1. C^{20} diamant + $H^{16} = C^{20}$ cristallisé + 22c8; $C^{20}H^{16}$ cristallisé dégage en brûlant 1469a

d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique à 100° (M. Riban), et donne un *camphre* $C^{20}H^{16}O^2$, ayant un pouvoir rotatoire de même sens que le camphène employé.

DICHLORHYDRATE DE TERPILÈNE $C^{20}H^{16}, 2HCl$... $C^{10}H^{16}, 2HCl$. — L'essence de térébenthène, mêlée avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique et agitée de temps en temps, donne, au bout d'un mois, un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$, en prismes à base rhombe fondant à 45°, 5. Ce dichlorhydrate de terpilène est isomère du *camphre de citron* (H. Deville), il en a les réactions essentielles. Traité par le potassium il donne le *citène*, identique à celui que donne le camphre de citron solide traité par la chaux.

TERPILÈNE $C^{20}H^{16}$... $C^{10}H^{16}$. — Le dichlorhydrate de terpilène, traité par le potassium, donne le *terpilène*, qui par HCl gazeux redonne le dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$.

TERPINE OU HYDRATE DE TERPILÈNE $C^{20}H^{16}, 2H^2O^2 + H^2O^2$. — Au contact de l'air humide, l'essence de térébenthène se combine avec les éléments de l'eau et finit par donner un composé $C^{20}H^{20}O^4 + H^2O^2$. Ce corps est cristallisé en prismes droits à base rhombe; il fond à 105°. Desséché dans le vide, il perd H^2O^2 et donne $C^{20}H^{20}O^4$ qui fond à 150° et bout à 254°.

La terpine se produit plus rapidement quand on abandonne pendant plusieurs semaines 8^p d'essence de térébenthène avec 1^p d'alcool et 2^p d'acide azotique étendu (de densité 1,25). On obtient une bouillie cristalline dont on sépare les cristaux sur un entonnoir; on les sèche avec du papier buvard et on les redissout dans l'eau bouillante.

1311. Action de l'oxygène. — L'essence de térébenthène brûle avec une flamme fuligineuse lorsqu'une mèche plonge dans le liquide.

L'essence de térébenthène s'oxyde lentement à l'air, et se résinifie en donnant des acides *pinique* et *sybique* isomères $C^{20}H^{16}O^4$. Mais elle donne d'abord des composés intermédiaires, doués de propriétés oxydantes, et qui décolorent l'indigo, surtout lorsqu'on chauffe légèrement.

L'acide azotique concentré produit avec l'essence de térébenthène un vive effervescence. S'il est mêlé d'acide sulfurique, il y a inflammation.

1312. Acide téréphtalique $C^{16}H^6O^8$... $C^8H^6O^4$. — L'acide azotique étendu donne avec l'essence de térébenthène, à la température d'ébullition, de l'acide téréphtalique $C^{16}H^6O^8$, puis de l'acide oxalique $C^4H^2O^4$.

1313. Usages. — L'essence de térébenthène est un dissolvant précieux; elle dissout le soufre, le phosphore, les matières grasses, les résines et le caoutchouc. Elle est employée pour dissoudre les résines et former les vernis à l'essence. L'alcool, mêlé avec 1/10 d'essence, est employé pour l'éclairage, on l'appelle *gaz liquide*. Le mélange, à parties égales, d'essences de térébenthène et de citron est employé sous le nom d'*essence vestimentale* pour enlever les taches de graisse.

1314. Carbures isomères de l'essence de térébenthène. — Des carbures isomères de l'essence de térébenthène et ayant pour formule, soit $C^{20}H^{16}$, comme l'essence de *sabine*, ou de *girouffe*, de *bouleau*, de *genièvre*, de *poivre*, soit $C^{10}H^8$, comme l'essence de *bergamote* ou de *citron*, soit $C^{20}H^{24}$, comme l'essence de *cubèbe* ou de *copahu*, existent dans les principes odorants contenus dans différents organes des végétaux. On désignait autrefois ces principes volatils sous le nom d'*huiles essentielles* ou d'*essences*, et on les distinguait des huiles fixes par leur propriété de laisser sur le papier une tache translucide comme celle des huiles fixes, mais susceptible de disparaître sous l'influence de la chaleur. Ces corps, doués d'une odeur vive et pénétrante, ont une saveur brûlante: ils sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent