

dans l'alcool¹, dans l'éther et dans les huiles grasses. Les essences brûlent avec une flamme fuligineuse.

Ces essences sont mêlées, dans les sucS végétaux, soit avec des matières albuminoïdes, soit avec des produits d'oxydation (*résines acides*).

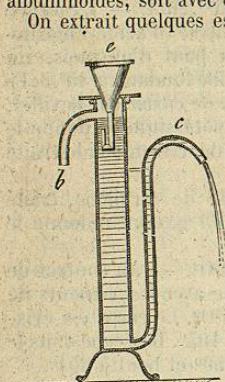


Fig. 425.
Réceptif florentin.

On extrait quelques essences, par une simple pression, mais le plus grand nombre s'obtient en mêlant avec de l'eau les parties du végétal ou les sucS qui les contiennent, et soumettant le tout, dans un alambic, à l'action d'un courant de vapeur d'eau. La tension de vapeur des essences est assez grande à 100°, pour qu'elles soient entraînées par la vapeur d'eau; on les reçoit dans les récipients florentins (fig. 425), où l'huile se rassemble (si elle est plus légère que l'eau) à la partie supérieure, et s'écoule par l'ouverture *b*, pendant que l'eau gagnant le fond, sort par le col de cygne *c*. Cette eau garde l'odeur de l'essence et est employée en pharmacie sous le nom d'eau distillée (*eau distillée d'amandes amères*, par exemple) (1612). Le résidu de la distillation constitue les résines sèches.

1315. Résines. — Les résines sont des corps solides à cassure conchoïdale, colorés en jaune ou en brun et plus ou moins transparents.

Elles se forment constamment dans l'oxydation lente des essences au contact de l'air. On les obtient ordinairement comme résidus de la distillation de sucS recueillis en faisant des incisions aux végétaux; elles s'y trouvent dissoutes dans une essence. Elles sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles.

Les résines brûlent à l'air avec une flamme épaisse, très fuligineuse. Chauffées, elles se décomposent et donnent des carbures d'hydrogène qu'on peut employer comme gaz de l'éclairage.

En présence des alcalis, les résines jouent le rôle d'acides très faibles :
COLOPHANE ou **ARCANSON.** — Elle résulte de l'oxydation de l'essence de térébenthine par l'air. C'est un mélange d'acide pinique $C^{20}H^{64}O^4$ soluble dans l'alcool froid, et d'acide sylvique isomère soluble dans l'alcool bouillant. Traitée par la soude du commerce, elle donne un *savon résineux*. Ce savon est employé dans le collage du papier à la mécanique.

On en mêle de 20 à 50 pour 100 dans les savons appelés *savons économiques*.
1316. Baumes. — On appelle *baumes* les matières résineuses qui contiennent de l'acide *cinnamique* ou de l'acide *benzoïque* : tels sont le *baume du Pérou*, le *baume de Tolu*, le *styrax*, le *benjoin*.

1317. Gommés-résines. — Les *gommés-résines* sont des mélanges de résine et de gomme; elles résultent de l'évaporation à l'air des sucS d'un grand nombre de plantes; telles sont l'*asa foetida*, la *gomme-ammoniaque*, la *myrrhe*, la *gomme-gutte*.

1318. Vernis. — Les vernis sont des dissolutions de résines, soit dans l'alcool (*verniss à l'alcool pour meubles*), soit dans les essences (*verniss à l'essence pour métaux*), soit enfin dans les huiles siccatives (*verniss gras pour voitures*). La *térébenthine*, qui coule du pin maritime, est un *verniss naturel*. Appliquées en couches minces, ces dissolutions sèchent à l'air, et laissent un vernis solide, qui préserve de l'humidité et des autres causes de destruction.

1319. Caoutchouc. — Le caoutchouc nous vient soit du Brésil, et en particulier de la province de Para, soit des Indes ou de Java, ou enfin du Gabon (Sénégal). Il est contenu dans le suc laiteux qui coule des incisions

1. L'eau de Cologne est une dissolution d'huiles essentielles dans l'alcool; on a une bonne eau de Cologne en dissolvant les matières suivantes dans 5 kilog. d'alcool à 56° :

Essence de citron . . .	41 grammes.	Essence de cédrat. . .	8 grammes.
Essence de bergamote. 40	—	Esprit de romarin. . .	250

faites aux arbres du genre *Hevea* (Brésil, Guyane), ou du *Siphonia cautchu* (Brésil), ou du *Ficus elastica* (Indes).

Le suc laiteux est reçu dans des baquets; on y trempe, soit des poires en argile, soit des battoirs en bois, et on dessèche le jus qui adhère, en passant dans la flamme d'un feu de bois vert.

En recommençant un certain nombre de fois, l'immersion des poires en argiles ou des battoirs en bois, et la dessiccation du suc adhérent, on obtient une couche épaisse de caoutchouc que l'on sépare de l'argile (poires de caoutchouc) (fig. 426) ou de la planche sur laquelle elle s'était formée¹.

Le caoutchouc ainsi obtenu est blanc quand il est pur, il se colore en brun sous l'action prolongée de la lumière. Sa densité varie de 0,920 à 0,942; il est souple et élastique entre 10° et 55°. Il devient dur et à peine extensible à 8°. A 100°, il devient visqueux; il fond vers 180°.



Fig. 426. Poires de caoutchouc brut.

Les surfaces fraîchement coupées adhèrent et se soudent par pression. Il paraît formé de deux substances : l'une élastique, fibreuse ou cellulaire, l'autre poisseuse, semi-fluide, et contenue dans les utricules de la première. Le caoutchouc, réduit en lames minces, laisse passer le gaz avec des vitesses inégales; aussi Graham s'en est servi comme dialyseur.

GAZ.	VITESSE.	GAZ.	VITESSE.
Azote.	1	Oxygène.	2,556
Oxyde de carbone.	1,415	Hydrogène.	5,500
Gaz des marais.	2,148	Acide carbonique.	15,585

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau; il se gonfle dans l'huile légère de houille et dans l'éther; on peut le dissoudre dans un mélange de sulfure de carbone avec 6 pour 100 d'alcool absolu.

Soumis à l'action d'une température élevée, il se décompose en donnant du *caoutchène* C^8H^8 , de l'*isoprène* $C^{10}H^8$ et de la *caoutchine* $C^{20}H^{16}$.

L'hydrate de caoutchine $C^{20}H^{16} \cdot 2H^2O^2 + H^2O^2$ et l'hydrate d'isoprène sont identiques avec la terpène (M. G. Bouchardat).

Il brûle au contact de l'air avec une flamme d'un grand éclat.

Le chlore l'attaque lentement. Il résiste à l'action des acides et des alcalis à la température ordinaire.

Le soufre, en se combinant avec la partie fluide du caoutchouc, dans la proportion de 1 à 2 pour 100, donne au caoutchouc la propriété de rester élastique aux basses températures et de ne pas devenir poisseux, même à 100°.

Combiné au caoutchouc dans la proportion de 20 à 55 pour 100, le soufre donne au caoutchouc la dureté du marbre ou de l'ivoire (*caoutchouc durci*).

Le caoutchouc a été connu en Europe par un échantillon expédié par La Condamine, qui avait été envoyé au Pérou en 1756 par l'Académie des sciences. A la fin du siècle dernier, on l'employa pour effacer les traits de crayon (gomme élastique); en 1820, Nadler le découpa en fils pour tissus élastiques (bretelles, etc.). Makintosh utilisa le caoutchouc dissous pour l'étendre sur les étoffes et les rendre imperméables.

1. DAMBONITE $C^8H^8O^6 \dots C^4H^8O^5$. — Les sucS végétaux qui fournissent le caoutchouc ont été peu étudiés. M. A. Girard, en recueillant le suc, non encore épaissi, contenu dans l'intérieur de pains de caoutchouc importés du Gabon, a pu en extraire une matière sucrée bien cristallisée, dénuée de pouvoir rotatoire, qu'il a appelée la *dambonite*. Il lui a suffi d'épuiser par l'alcool le suc préalablement évaporé. La formule de la dambonite est $C^8H^8O^6 = C^4H^4 \cdot C^4H^4O^6$.

DAMBOSE $C^8H^8O^6 \dots C^5H^6O^5$. — La dambonite, traitée par l'acide iodhydrique, donne de l'iode de méthyle et de la dambose $C^8H^8O^6 : C^8H^8O^6 + HI = C^2H^2 \cdot HI + C^6H^6O^6$.

BORNÉSITE $C^{14}H^{14}O^{12} \dots C^7H^{14}O^6$. — M. Aimé Girard a extrait du caoutchouc de Bornéo une substance appelée *bornésite*. $C^{14}H^{14}O^{12} = C^{12}H^{10}(C^2H^4)O^{12}$.

MATÉSITE $C^{20}H^{20}O^{18} \dots C^{10}H^{20}O^9$. — Le caoutchouc de Madagascar lui a fourni la *matésite* $C^{20}H^{20}O^{18} = C^8H^{16}(C^2H^4)O^{18}$. Ces corps se comportent comme la dambonite quand on les traite par l'acide iodhydrique.

Actuellement, on emploie en France plus de 1 250 000 kilogr. de caoutchouc. On commence par le déchiqueter et le réduire en feuilles persillées de trous en le faisant passer, sous un filet d'eau, entre deux cylindres qui tournent avec des vitesses inégales; on le débarrasse de cette façon des débris de bois dont il était mélangé. Les feuilles séchées et saupoudrées de soufre ou d'oxyde de plomb passent entre les cylindres d'un laminoir; on les pétrit ensuite dans un *loup*, pour leur donner plus d'homogénéité; enfin on les comprime sous une presse hydraulique, et on abandonne, pendant des mois, dans une cave, le caoutchouc, ainsi amené en blocs (caoutchouc bloqué).

Le caoutchouc, rendu homogène par ces opérations, est découpé par des scies mécaniques en lames minces. Celles-ci peuvent être divisées en fils de diverses grosseurs (les fils les plus employés sont assez fins pour qu'il en tienne 7000 mètres par kilogramme).

1320. Vulcanisation du caoutchouc. — La vulcanisation du caoutchouc (combinaison avec 1 à 2 pour 100 de soufre) peut se faire de plusieurs manières :

1° **PROCÉDÉ HANCOCK.** — On plonge le caoutchouc dans un bain de soufre fondu à 120°; il en absorbe 10 à 12 pour 100. On chauffe ensuite à 150°; la combinaison de 1 à 2 pour 100 s'effectue; le reste est mécaniquement interposé.

On peut enlever le soufre non combiné en faisant bouillir le caoutchouc vulcanisé avec une dissolution de soude. Cette précaution est indispensable pour les tubes employés dans la préparation des gaz purs, dans les laboratoires.

2° **PROCÉDÉ GOODYEAR.** — On vulcanise plus généralement le caoutchouc après l'avoir, dès l'origine, chargé de fleur de soufre qui a été incorporée dans la masse pendant le pétrissage; il suffit, pour déterminer la combinaison, de chauffer le caoutchouc, ainsi chargé de soufre, à la température de 140°, soit dans une étuve à air sec, soit dans la vapeur d'eau à 4 $\frac{1}{2}$ atmosphères.

3° **PROCÉDÉ PARKES.** — On plonge les objets à vulcaniser dans du sulfure de carbone, auquel on a ajouté 2 pour 100 de chlorure de soufre. La durée du contact est d'environ 2 minutes pour les objets de 1^{mm} d'épaisseur (ballons, etc.). On plonge ensuite dans l'eau froide, qui s'oppose à la volatilisation du liquide, et lui permet de pénétrer dans toute l'épaisseur du caoutchouc.

On a soin de ne vulcaniser le caoutchouc que lorsqu'on l'a amené à son état définitif (tubes, ballons, vêtements, courroies, souliers, etc.), parce qu'une fois combiné au soufre le caoutchouc ne peut plus se *souder* à lui-même, ni se *coller* sur les étoffes à l'aide du caoutchouc dissous.

1321. Gutta-percha. — La gutta-percha est une matière analogue au caoutchouc; c'est le suc laiteux qui coule d'arbres du genre *Inosandra*, qui ont jusqu'à 20 mètres de hauteur et 2 mètres de diamètre. Ce suc laiteux est formé d'eau et d'une matière formant émulsion, qu'on sépare. Cette matière en s'évaporant, devient visqueuse et filante; on l'enroule alors comme de la ficelle sur une planche mince et on en fait les pains de gutta.

Cette gutta paraît formée de trois substances; la *gutta* C⁴⁰H⁵², dans la proportion de 75 à 80 pour 100; la *fluaville* C³⁰H³²O², dans la proportion de 6 à 4 pour 100, et l'*albane* C⁴⁰H³²O⁴, dans la proportion de 19 à 14 pour 100.

Sa densité varie de 0,975 à 0,980.

Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le sulfure de carbone. Elle est dure et non élastique à la température ordinaire; elle se ramollit vers 50° à 60°; elle fond vers 150°. Chauffée plus fortement, elle donne, à la distillation, l'*isoprène* C¹⁰H⁸ et la *caoutchine* C²⁰H¹⁶. Elle s'oxyde lentement au contact de l'air sous l'influence de la lumière, et devient cassante.

La gutta brute est d'abord déchiquetée, comme le caoutchouc, et réduite en feuilles persillées, pour la débarrasser des débris étrangers (écorces, bois). On la pétrit ensuite sous l'eau et on la soumet au laminage. La gutta se soude à elle-même avec facilité; aussi peut-on en faire des vases de formes très variées: cuvettes, entonnoirs, bouteilles pour l'acide fluorhydrique, etc. On l'emploie pour prendre des empreintes d'une grande perfection; il suffit pour cela de la ramollir sous l'eau à 50°, puis de l'appliquer avec pression sur les médailles que l'on veut reproduire; la gutta pénètre dans tous les détails de

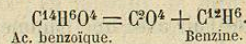
la pièce, et en reproduit exactement toute la finesse. Ces moules frottés avec de la plombagine sont constamment employés en galvanoplastie.

On utilise la propriété qu'a la gutta-percha d'être un corps mauvais conducteur pour isoler les fils des câbles télégraphiques.

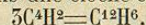
CARBURES AROMATIQUES.

Benzine C¹²H⁶...C⁶H⁶ bout à 80° | Xylène C¹⁰H¹⁰...C⁶H⁴(CH³)² bout à 159°
Toluène C¹⁴H⁸...C⁶H⁵(CH³) bout à 110° | Cumène C¹⁸H¹²...C⁶H⁵(CH³)³ bout à 165°

1322. Benzine C¹²H⁶...C⁶H⁶. La benzine a été découverte, en 1825 par Faraday, dans les produits de la distillation des huiles. Mitscherlich l'a obtenue en distillant du benzoate de chaux avec de la chaux :



M. Berthelot en a réalisé la synthèse en chauffant de l'*acétylène* (fig. 427) dans une cloche courbe :



1323. Extraction. — C'est du goudron de houille qu'on retire la benzine¹. Elle se trouve dans les produits les plus volatils (*huiles légères*) que, dans la distillation du goudron, on recueille au-dessous de 150°. On les agite successivement avec 5 pour 100 d'acide sulfurique, pour enlever les alcalis entraînés, et avec 2 pour 100 de soude pour les débarrasser des phénols. On soumet ensuite le liquide à une distillation fractionnée, dans un appareil analogue à celui qui sert pour la rectification de l'alcool, et qui permet de recueillir successivement, suivant leur point d'ébullition, la benzine, le toluène, le xylène, etc. On achève la purification en faisant cristalliser la benzine

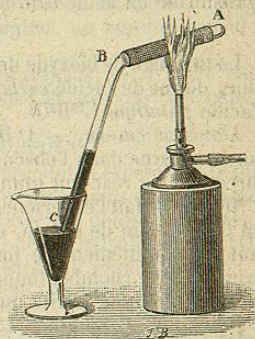


Fig. 427. — Synthèse de la benzine.

1. **PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE.** — La houille, soumise à la distillation, donne : 1° le gaz d'éclairage; 2° des eaux ammoniacales et des goudrons qui se séparent dans le barillet et dans les cylindres réfrigérants; 3° enfin un résidu appelé *coke*. Nous n'avons pas à revenir ici sur le gaz de l'éclairage (463 et suivants), ni sur les eaux ammoniacales (146), pas plus que sur le coke (422). Nous nous occuperons seulement des goudrons.

TRAITEMENT DES GOUDRONS. — Les goudrons sont chauffés dans une chaudière cylindrique qui communique avec un serpentín, où se condensent les produits volatils. Ces produits sont recueillis en trois portions fractionnées.

Huiles légères. — La première portion comprend les produits volatils entre 56° et 130°. Elle constitue les huiles légères qui contiennent surtout la *benzine* et ses homologues. La densité moyenne de ce produit est 0,84. On en obtient à peu près 6 pour 100 du poids du goudron.

Huiles. — Le deuxième produit contient les huiles qui ont passé de 150° à 200°. Elles marquent 15° au pèse-liqueur, et leur densité varie de 0,850 à 0,900.

Elles contiennent encore un peu de *benzine*, mais elles sont surtout formées de *phénol*, d'*aniline* et de ses homologues, de *styrène*, d'*hydrure de naphthaline* et de carbures plus complexes. On en obtient de 20 à 25 pour 100 du poids du goudron.

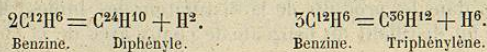
Huiles lourdes. — Le troisième produit passe au-dessus de 200°. Il constitue les huiles lourdes marquant environ 5° au pèse-liqueur. On en obtient de 6 à 10 pour 100 du poids total. Ces huiles sont très riches en *acénaphlène*, *fluorène*, *anthracène*, *phénanthrène*, etc.

Brai. — Il reste dans la cornue un résidu appelé *brai liquide*, *brai gras* ou *brai sec*, suivant qu'on a poussé plus ou moins la distillation. Il constitue 60 à 65 pour 100 du poids du goudron.

par refroidissement, et séparant les cristaux de la partie restée liquide. Après plusieurs cristallisations avec séparation de la partie liquide, on obtient la benzine pure.

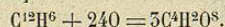
PROPRIÉTÉS. — La benzine est un liquide incolore dont la densité à 0° est 0,899. Elle se solidifie à 0°, en octaèdres droits à base rhombe; elle bout à 80°,4. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Elle dissout l'iode, le soufre, le phosphore, le camphre, la cire, les corps gras et le caoutchouc.

Sous l'influence de la chaleur, elle se décompose en donnant :



Elle brûle au contact de l'air avec une flamme fuligineuse.

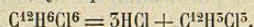
L'oxygène libre n'a pas d'action sur la benzine à la température ordinaire, mais les corps oxydants agissent : le permanganate de potasse la transforme en acide *oxalique* :



Le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique avec la benzine, donne de l'acide *carbonique* C^2O^4 , de l'acide *benzoïque* $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^4$ et de l'acide *phthalique* $\text{C}^{16}\text{H}^6\text{O}^8$.

ACTION DU CHLORE. — 1° HEXACHLORURE DE BENZINE. — Ce corps n'agit pas sur la benzine dans l'obscurité, mais, sous l'influence de rayons solaires directs, il y a réaction immédiate et formation d'*hexachlorure de benzine* $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^6$. On fait l'expérience en versant quelques gouttes de benzine dans un flacon plein de chlore, et exposant le flacon aux rayons solaires : on voit instantanément se former un nuage, qui se dépose en prismes droits à base rhombe, fondant à 155° et bouillant à 288°. Il se forme en même temps une petite quantité d'un isomère cristallisé en octaèdres réguliers (M. J. Meunier). La flamme du magnésium détermine de même la réaction instantanée du chlore.

Ce corps, mis en contact avec une solution alcoolique de potasse, se décompose en acide chlorhydrique et *benzine trichlorée* :



2° BENZINES CHLORÉES. — On obtient les *dérivés chlorés* successifs de la benzine, en faisant arriver un courant de chlore dans la benzine où l'on dissout un peu d'iode; il se forme du chlorure d'iode qui réagit sur la benzine avec dépôt d'iode. Les *benzines chlorées* $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Cl}$, $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Cl}^2$, $\text{C}^{12}\text{H}^3\text{Cl}^3$, $\text{C}^{12}\text{H}^2\text{Cl}^4$, $\text{C}^{12}\text{HCl}^5$, C^{12}Cl^6 , ont été étudiées par M. Jungfleisch; elles ont une remarquable stabilité en présence de la potasse.

Le brom., en réagissant sur la benzine, donne l'*hexabromure de benzine*.

Il donne aussi des produits de substitution : la *benzine monobromée* qui bout à 152°, et la benzine dibromée, qui fond à 89° et bout à 219°.

DIPHÉNYLE. — La benzine bromée donne avec le sodium, du bromure de sodium et le *diphényle* $\text{C}^{24}\text{H}^{10}$, fondant à 70°,5 et bouillant à 245°.

ACTION DES CHLORURES ALCOOLIQUES EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM. CARBURES DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION. — Le chlorure de méthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ en

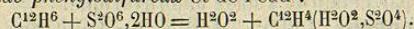
Le *brai liquide*, qui devient pâteux à froid, est reçu dans des tonnes en fer, et envoyé aux *fabriques de charbon de Paris*. Le *brai gras* est reçu dans des réservoirs en tôle, puis emballé dans des fûts en bois et employé à la *préparation des asphaltés*. Le *brai sec*, reçu dans des fosses, y acquiert la dureté de la pierre; il est destiné aux *fabricants d'agglomérés*.

agissant sur la benzine contenant du chlorure d'aluminium, donne la *méthylbenzine* ou *toluène* C^{14}H^8 ... C^6H^5 - CH^3 . Le chlorure d'éthyle $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}$ donnerait l'éthylbenzine $\text{C}^{16}\text{H}^{10}$... C^6H^5 - C^2H^5 . En continuant l'action du chlore on a successivement des produits substitués comme la *diméthylbenzine* ou *xylyène* $\text{C}^{18}\text{H}^{12}$... C^6H^4 (CH^3) 2 , la *méthyléthylbenzine* $\text{C}^{18}\text{H}^{12}$... C^6H^4 - CH^3 - C^2H^5 ou la *diéthylbenzine* $\text{C}^{20}\text{H}^{14}$... C^6H^4 (C^2H^5) 2 , puis des produits trisubstitués comme le *mésitylène* $\text{C}^{18}\text{H}^{12}$... C^6H^3 (CH^3) 3 , etc.; des produits tétrasubstitués comme le *durol* $\text{C}^{20}\text{H}^{14}$... C^6H^2 (CH^3) 4 , etc.; des produits pentasubstitués, comme la *pentaméthylbenzine* $\text{C}^{22}\text{H}^{16}$... $\text{C}^4\text{H}(\text{CH}^3)$ 5 , etc.; enfin des produits hexasubstitués, comme l'*hexaméthylbenzine* $\text{C}^{24}\text{H}^{18}$... $\text{C}^6(\text{CH}^3)$ 6 .

Le chloroforme C^2HCl^3 , en agissant de même sur la benzine avec le chlorure d'aluminium, donne le *triphénylméthane* $\text{C}^{58}\text{H}^{16}$... $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)$ 3 auquel on rattache la *rosaniline* (1347).

Cette méthode générale de synthèse, due à MM. Friedel et Crafts, permet d'obtenir par l'action des chlorures dérivés du méthane et de ses homologues, sur la benzine et ses homologues, un nombre considérable de carbures d'hydrogène¹.

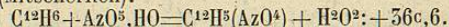
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE. ACIDE PHÉNYL SULFUREUX. — L'acide sulfurique concentré et en excès, agité à 110° ou 120° avec de la benzine, donne de l'acide *phénylsulfureux* et de l'eau :



Si on sature la liqueur par de la baryte, qui précipite l'excès d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, on obtient du *phénylsulfite de baryte* soluble. En ajoutant ensuite du sulfate de potasse qui donne un nouveau précipité de sulfate de baryte, on transforme le phénylsulfite de baryte en *phénylsulfite de potasse* utilisé pour la synthèse du *phénol* (1501).

ACIDE PHÉNYLDISULFUREUX. — En chauffant à 200° la benzine avec un excès d'acide sulfurique monohydraté, on obtient l'acide *phényldisulfureux*.

1324. ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE. — Lorsqu'on verse peu à peu de la benzine dans de l'acide nitrique fumant et refroidi, la benzine semble se dissoudre; mais, si on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau, il se précipite un liquide huileux plus dense que l'eau, qui est la *nitrobenzine* (Mitscherlich).



Une réaction analogue se produit avec les homologues de la benzine.

1325. Usages. — La plus grande partie de la benzine du commerce est transformée en *nitrobenzine* qui sert à la fabrication de l'*aniline*.

On en emploie aussi pour le dégraissage; 5 part. de benzine et 1 part. d'alcool donnent un mélange qui dissout les matières grasses mieux que la benzine seule. 2 part. de benzine et 1 part. d'alcool dissolvent les vernis. Un mélange de 1 part. de benzine et de 2 part. d'alcool constitue une huile qui brûle sans fumée dans des lampes spéciales.

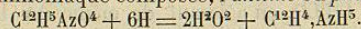
1326. Nitrobenzine. $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{AzO}^4$... C^6H^5 - AzO^4 . — On prépare indu-

1. Inversement le chlorure d'aluminium agissant seul sur ces carbures d'hydrogène à une douce température, les décompose en produits plus simples : c'est ainsi qu'en agissant sur l'*hexaméthylbenzine*, il donne la *pentaméthylbenzine*, le *durol*, le *mésitylène*, le *xylyène*, etc. En agissant sur le *triphénylméthane* il donne du *diphénylméthane*. Il agit même, quoique plus difficilement, sur la benzine et ses homologues. MM. Friedel et Crafts expliquent ces phénomènes de combinaison et de décomposition en admettant qu'il se forme, dans ces réactions, une combinaison organométallique $\text{C}^{12}\text{H}^6 + 2\text{Al}^2\text{Cl}^3 = \text{C}^{12}\text{H}^5\text{Al}^2\text{Cl}^3 + \text{HCl}$. Le composé $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Al}^2\text{Cl}^3$ réagirait sur les chlorures organiques pour donner des synthèses, ou se décomposerait en *diphényle* et sous-chlorure d'aluminium qui, avec l'acide chlorhydrique, reforme du chlorure d'aluminium.

striellement la nitrobenzine, en versant peu à peu 2 part. de benzine dans un mélange refroidi de 1 part. d'acide azotique pour 1 part. d'acide sulfurique. Une agitation continue empêche la formation de couches liquides séparées. On étend ensuite avec une grande quantité d'eau, et on lave le composé oléagineux qui se précipite.

C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur d'essence d'amandes amères, dont la densité à 0° est 1,5. Elle se solidifie à 3° et bout à 220°. On l'emploie en parfumerie sous le nom d'essence de mirbane¹.

Sa propriété la plus importante, découverte par Zinin, est sa réduction par l'hydrogène (action du fer et de l'acide acétique étendu) : il se forme de l'eau et une ammoniacale composée, l'aniline ou phénylamine (1740).



La nitrobenzine, maintenue en ébullition avec de l'acide nitrique fumant, se transforme en binitrobenzine $C^{12}H^4(AzO^4)^2$ soluble dans l'alcool, où elle cristallise en aiguilles fusibles à 86° (H. Sainte-Claire-Deville).

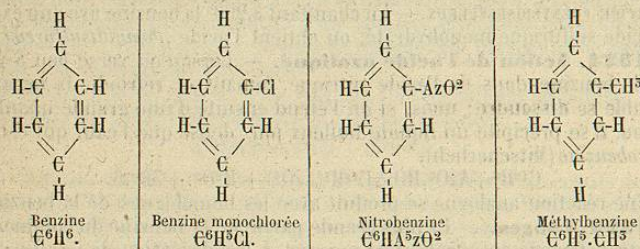
La binitrobenzine réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique donne la phénylène-diamine : $C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 12H = 4H^2O + C^{12}H^2(AzH^5)^2$.

AZOBENZOL. $(C^{12}H^5Az)^2$. . . $(C^6H^5Az)^2$. Il résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur la solution alcoolique de nitrobenzine.

HYDRAZOBENZOL $(C^{12}H^6Az)^2$. . . $(C^6H^6Az)^2$. Il se produit dans la réduction de l'azobenzol par l'étain et l'acide chlorhydrique.

1327. Thiophène $C^8H^4S^2$. . . C^4H^2S . — Ce corps découvert par M. V. Meyer peut être regardé comme de la benzine dans laquelle un des trois acétylènes serait remplacé par du soufre. Il en existe (0,5 0/0) dans la benzine provenant du goudron de houille². Pour l'obtenir on

1. Constitution de la benzine. Hypothèse de M. Kékulé. M. Kékulé admet que dans la



benzine les 6 atomes de carbone forment une chaîne fermée, chacun d'eux étant lié à ses voisins, d'un côté par une, et de l'autre par deux valences; les valences libres étant saturées par les 6 atomes d'hydrogène qui jouent dans la molécule un rôle identique. Dans cette hypothèse, les composés aromatiques dérivent de la benzine par substitution d'éléments ou de radicaux aux atomes d'hydrogène.

Dans l'hexagone de M. Kékulé, les atomes de carbone sont liés aux atomes de carbone voisins d'un côté par une valence et de l'autre par deux valences.

La symétrie est mieux observée dans le prisme droit à base de triangle équilatéral, par lequel M. Ladenbourg représente la benzine. Chaque atome de carbone, uni à un atome d'hydrogène, échange avec les trois atomes de carbone voisins trois valences représentées par les trois arêtes qui concourent au sommet.

2. La présence du thiophène dans la benzine se reconnaît à ce que, avec l'isatine et l'acide sulfurique concentré, il se produit une belle coloration bleue que ne donne pas la benzine pure.

agit 400 kilogr. de benzine avec 16 kilogr. d'acide sulfurique, pendant deux heures : l'acide thiophène-sulfonique brut obtenu est noir, on l'étend de son volume d'eau et on le distille dans un courant de vapeur d'eau.

PROPRIÉTÉS. — Le thiophène est un liquide incolore, d'une odeur très faible, bouillant à 84°. Insoluble dans l'eau. Sa densité à 25° est 1,062.

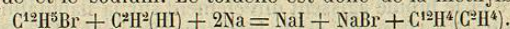
Le chlore, le brome et l'iode donnent en agissant sur le thiophène des produits de substitution tels que $C^8H^5ClS^2$, $C^8H^5Cl^2S^2$ et $C^8Cl^4S^2$.

Un courant d'air chargé de vapeur de thiophène, passant dans de l'acide nitrique fumant, donne le mononitrothiophène $C^8H^4(AzO^4)S^2$, en cristaux fusibles à 44° et bouillant à 224°; et deux dinitrothiophènes l'un fusible à 52°, et se transformant par distillations répétées vers 290°, avec la vapeur d'eau en son isomère, fusible à 75°.

On connaît des acides thiophène-sulfoniques et thiophène-carboniques.

1328. Toluène. $C^{14}H^8$. . . C^6H^5 (CH^3). — Le toluène a été découvert, en 1837, par Pelletier et Walter. Il a été obtenu par H. Sainte-Claire Deville en distillant le baume de Tolu. On l'extrait des goudrons de houille.

On a pu l'obtenir en traitant la benzine bromée par l'éther méthyl-iodhydrique et le sodium. Le toluène est donc de la méthylbenzine :



Le chlore, en agissant à froid sur le toluène, donne le toluène chloré $C^{14}H^7Cl$ qui par substitution de H^2O^2 à HCl donnera le crésol (1506). En agissant à la température d'ébullition, il donne l'éther benzylchlorhydrique ou chlorure de benzyle $C^{14}H^6, HCl$, isomère du toluène chloré, mais donnant de l'alcool benzylque par substitution de H^2O^2 à HCl .

L'acide azotique donne avec le toluène deux nitrotoluènes isomères (Beilstein), l'un solide fondant à 52° et bouillant à 255°, l'autre liquide.

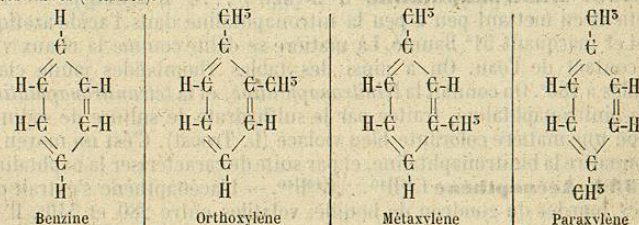
1329. Xylènes $C^{16}H^{10}$. . . C^6H^4 (CH^3)². — Le xylène du goudron de houille contient trois produits isomères :

ORTHOXYLÈNE. C'est un liquide incolore bouillant à 140°. L'acide nitrique le change en acide orthotoluïque.

MÉTAXYLÈNE. Il forme la majeure partie du xylène brut de houille; il bout à 137°. L'acide chromique le transforme en acide métaphthalique (isophthalique).

PARAXYLÈNE. Solide, fusible à 15°, bout à 136°. L'acide nitrique étendu le transforme en acide paratoluïque; l'acide chromique le change en acide paraphthalique (téréphalique)¹.

1. Les isoméries dans les dérivés de la benzine résultent des positions relatives des hydrogènes remplacés par un élément ou un radical. Pour les dérivés disubstitués, le nombre des isomères possibles est trois. On nomme orthodérivés ceux dans lesquels les hydrogènes substitués sont supposés voisins l'un de l'autre, métadérivés ceux dans lesquels les hydrogènes substitués sont supposés séparés par un hydrogène resté intact, et paradérivés ceux dans lesquels on les suppose séparés par deux hydrogènes restés libres (Kœrner).



CARBURES PYROGÉNÉS

1330. Cynamène (Styrolène) $C^{16}H^8 \dots C^8H^8$. — Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur aromatique. Sa densité à 0° est 0,924; il bout à 145°. Il existe dans le styrax liquide; il agit sur la lumière polarisée. On obtient un styrolène inactif par l'action de la chaleur sur un mélange de benzine et d'acétylène: réciproquement, le styrolène se décompose sous l'influence de la chaleur, en benzine et en acétylène.

1330 bis. Naphtaline ($C^{20}H^8 \dots C^{10}H^8$). — La naphtaline a été étudiée par Laurent; elle se produit dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques: on la retire des huiles lourdes du goudron de houille par refroidissement. On la purifie par sublimation. Elle se produit par l'action de l'acétylène sur la benzine ou sur le styrolène:

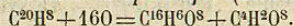


Elle se présente en lamelles cristallines incolores, d'une odeur goudronneuse. Elle fond à 79° et bout à 218°. Elle a une tension de vapeur sensible à 15°. Elle brûle avec une flamme très fuligineuse. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore et le brome agissent directement sur la naphtaline. Le premier produit de cette action est le bichlorure de naphtaline $C^{20}H^8Cl^2$. Le tétrachlorure $C^{20}H^8Cl^4$ résulte de l'action prolongée du chlore (Laurent).

Le brome attaque violemment la naphtaline en donnant de la *naphtaline bromée* et de l'*acide bromhydrique*; on a utilisé cette réaction pour préparer ce dernier acide.

1331. Acide phtalique. $C^{16}H^6O^8 \dots C^8H^6O^4$. L'acide azotique, par une ébullition prolongée avec la naphtaline, la change en acide orthophtalique, isomère de l'acide *téréphtalique* (1312), et *acide oxalique*;



On l'obtient d'ordinaire en oxydant par l'acide azotique le mélange de tétrachlorure de naphtaline et de tétrachlorure de chloronaphtaline, que l'on obtient en traitant la naphtaline par le chlorate de potasse mêlé avec l'acide chlorhydrique. Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'eau et de l'acide *anhydre* $C^{16}H^4O^6$, qui se sublime en longues aiguilles.

1332. Nitronaphtaline $C^{20}H^7AzO^4 \dots C^{10}H^7 - AzO^2$. — Elle a été étudiée par Laurent. Quand on verse dans une grande capsule bien refroidie 600 grammes d'acide nitrique à 44° Baumé et 100 grammes de naphtaline, il se produit, sans dégagement de gaz, un liquide huileux qui se solidifie peu à peu (L. Troost); c'est la nitronaphtaline $C^{20}H^7AzO^4$. On la jette dans une terrine pleine d'eau, et on la purifie en la dissolvant dans l'alcool bouillant. Elle se dépose en écailles jaunes fusibles à 45°.

1333. Binitronaphtaline $C^{20}H^6(AzO^4)^2 \dots C^{10}H^6 = (AzO^2)^2$. — Elle s'obtient en mettant peu à peu la nitronaphtaline dans l'acide azotique froid et marquant 51° Baumé. La matière se délite comme la chaux vive au contact de l'eau. On a ainsi des tables rhomboïdes jaune clair, fusibles à 185°. On connaît la *trinitronaphtaline*, et la *tétranitronaphtaline*.

La binitronaphtaline, traitée par le sulfhydrate de sulfure de sodium, donne une matière colorante bleu violacé (L. Troost). C'est un moyen de reconnaître la binitronaphtaline, et par suite de caractériser la naphtaline.

1334. Acénaphthène $C^{24}H^{10} \dots C^{12}H^{10}$. — L'acénaphthène s'extrait des huiles lourdes du goudron de houille, volatiles entre 280 et 340°. Il s'y

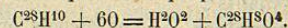
trouve avec le fluorène $C^{26}H^{10}$, le phénanthrène $C^{28}H^{10}$ et l'anthracène, qui a la même formule. Il est soluble dans l'alcool bouillant, et cristallise par refroidissement en prismes incolores, fusibles à 93° et bouillant entre 280° et 285°. Il se produit également par l'action de l'acétylène sur la naphtaline sous l'influence de la chaleur $C^{20}H^8 + C^4H^2 = C^{24}H^{10}$.

1335. Fluorène $C^{26}H^{10} \dots C^{13}H^{10}$. — Il fond à 113°; c'est un diphénylène-méthane ($C^{12}H^4$) $_2C^2H^2$. On en dérive l'alcool fluorénique $C^{26}H^8(H^2O^2)$ qui fond à 153° et bout à 305° (M. Barbier).

1336. Anthracène $C^{28}H^{10} \dots C^{14}H^{10}$. — Les produits solides des huiles lourdes, débarrassés par compression à chaud, de la naphtaline et des autres produits les plus fusibles, sont soumis à la distillation. On recueille ce qui passe entre 340° et 360°; puis, après une rectification, on dissout ce produit dans l'huile légère de houille, et on soumet à plusieurs cristallisations successives, en débarrassant chaque fois par compression les cristaux des matières liquides, adhérentes. On sublime enfin à la température d'ébullition, et on obtient des lamelles rhomboïdales incolores¹,

1337. Propriétés. — L'anthracène fond à 210° et bout à 350°. La densité de vapeur est 6,5 (L. Troost) et correspond à 4 vol.

Il est soluble dans l'alcool bouillant, mais insoluble dans l'alcool froid. Avec le chlore et le brome, il donne des anthracènes chlorés ou bromés. Les corps oxydants, comme l'acide chromique, l'attaquent en donnant des composés oxydés, parmi lesquels M. Anderson a remarqué l'*oxyanthracène* ou *anthraquinone* qui sert à préparer l'alizarine (1628):



1338. Phénanthrène — $C^{28}H^{10} \dots C^{14}H^{10}$. Ce carbure isomère de l'anthracène accompagne ce dernier dans l'huile lourde de houille; il se produit dans l'action de la chaleur sur le toluène (M. Barbier).

1. La *naphtaline* résulterait de la soudure de deux noyaux benzéniques par l'intermédiaire de deux atomes de carbone communs aux deux noyaux (Erlenmayer). L'*anthracène* résulterait de la soudure de trois noyaux benzéniques; le noyau intermédiaire étant soudé par deux atomes de carbone à chacun de ses voisins (Græbe).

