

C'est une réaction analogue à celle qui donne les phénols.

**1630. Propriétés.** — L'alizarine cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, fusibles à 215° et volatiles entre 215° et 240°. On peut la sublimer dans un creuset de porcelaine chauffé au bain de sable. Elle est à peine soluble dans l'eau froide; elle se dissout mieux dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'esprit de bois, la benzine. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge sang.

Les alcalis colorent en rouge violet la solution alcoolique d'alizarine. Avec la chaux elle donne une coloration bleue.

Elle se dissout à chaud dans la solution d'alun, et s'en précipite par refroidissement. Le zinc en limaille réduit l'alizarine et redonne l'anthracène. L'alizarine forme avec l'alumine ou avec l'oxyde de fer des combinaisons insolubles (*laques*) employées en teinture.

**1631. Nitralizarine.** — L'acide hypoazotique en vapeur transforme l'alizarine sèche en *nitralizarine*  $C^{28}H^7(AzO^3)O^8$ . La nitralizarine se dissout dans le chloroforme et y cristallise en paillettes orangées à reflets verts. Elle est peu soluble dans l'eau. Elle fond vers 200°. Elle se fixe sur les fibres textiles végétales en présence d'un mordant (M. Strobel, M. Perkin, M. Rosenstiehl). Les réducteurs, en agissant sur la nitralizarine, donnent une matière colorante bleue.

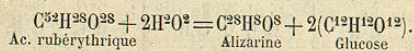
L'alizarine est la principale matière colorante de la garance; elle se fixe sur les étoffes par l'intermédiaire d'un mordant, alumine, oxyde de fer, etc.

**1632. Trioxyanthraquinone ou Purpurine**  $C^{28}H^8O^{10} \dots C^{14}H^8O^5$ . — La purpurine peut résulter de l'oxydation de l'alizarine, comme l'a montré M. F. de Lalande, en oxydant l'alizarine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Elle se produit également dans la réduction de la pseudopurpurine sous l'influence des réducteurs tels que l'acide iodhydrique.

La purpurine, en solution alcoolique, se colore en rouge par l'ammoniaque, tandis que l'alizarine se colore en violet.

La purpurine, par l'action des réducteurs, ne donne pas l'alizarine, mais son isomère la *purpuroxanthine* (MM. Schützenberger et Schiffert, M. Rosenstiehl).

**1633. Garance.** — L'alizarine a été découverte en 1826, par Robiquet et Collin, dans la *racine de garance* (*rubia tinctorium*). Cette racine contient l'acide *rubérythrique* mêlé avec des matières albuminoïdes; mucilagineuses. Cet acide se dédouble au contact d'une matière analogue à la diastase, ou, par ses acides, en *glucose* et *alizarine* :



Ac. rubérythrique                      Alizarine                      Glucose

La *garance du commerce* est la racine réduite en poudre par trituration et tamisage, puis conservée en tonneaux, où elle se colore peu à peu par suite de la décomposition que nous venons d'indiquer.

La *garancine* ou *charbon sulfurique de garance* s'obtient en traitant la racine de garance par son poids d'acide sulfurique : on laisse d'abord à la température ordinaire, puis on chauffe jusqu'à 100°. Les matières organiques attaquables sont carbonisées. Le charbon sulfurique, bien lavé, a un pouvoir tinctorial quadruple de celui de la garance brute.

La garancine commerciale contient, outre l'alizarine  $C^{28}H^8O^8$  et la *purpurine*  $C^{28}H^8O^{10}$ , de la *pseudopurpurine* et de la *purpuroxanthine* isomère de l'alizarine (MM. Schützenberger et Schiffert).

La garancine, épuisée par l'alcool bouillant, donne un liquide qui, en se refroidissant, abandonne des aiguilles jaune brun, mélange d'alizarine  $C^{28}H^8O^8$  et de *purpurine*  $C^{28}H^8O^{10}$ .

Pour séparer ces deux substances, on les redissout dans une dissolution bouillante d'alun : l'alizarine se précipite par refroidissement, la purpurine reste en dissolution.

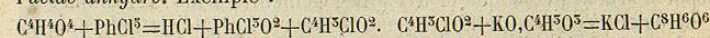
## CHAPITRE X

ACIDES ORGANIQUES ; ACIDES MONOBASIQUES ; ACIDES GRAS. — ACIDES DE LA SÉRIE ACRYLIQUE. — ACIDES AROMATIQUES. — ACIDE CINNAMIQUE.

**1634. Définition.** — Les acides organiques sont des corps qui s'unissent aux bases pour former des sels, jouissant des mêmes propriétés générales que les sels formés par les acides minéraux.

**Production.** — Ces acides résultent de l'oxydation des alcools (**1346**) ou de celle des aldéhydes (**1524**), mais ils prennent encore naissance dans beaucoup d'autres réactions : ainsi ils se produisent par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique de l'alcool immédiatement inférieur (**1376**), par l'action de l'eau ou des alcalis sur les éthers composés (**1363**), sur les amides (**1785**), sur les chlorures acides (**1531**); enfin plusieurs existent tout formés dans les végétaux et les animaux.

Pour les obtenir anhydres, on emploie un procédé dû à Gerhardt : l'acide hydraté est transformé, par le perchlorure de phosphore, en *chlorure acide*, qui réagissant sur le sel de potasse correspondant, donne l'acide anhydre. Exemple :

ACIDES GRAS  $C^{2n}H^{2n}O^4$ .

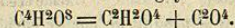
Acides	Formules	Point d'ébullition	Acides	Formules	Point de fusion
formique.	$C^2H^2O^4 \dots H \cdot C\theta^2H$	99°	pêlargon.	$C^{18}H^{18}O^4 \dots C^9H^{17} \cdot C\theta^2H$	18°
acétique.	$C^4H^4O^4 \dots C^2H^3 \cdot C\theta^2H$	120°	caprique.	$C^{20}H^{20}O^4 \dots C^9H^{19} \cdot C\theta^2H$	27°, 8
propion.	$C^6H^6O^4 \dots C^3H^5 \cdot C\theta^2H$	142°	laurique.	$C^{24}H^{24}O^4 \dots C^{11}H^{23} \cdot C\theta^2H$	43°, 8
butyriq.	$C^8H^8O^4 \dots C^4H^7 \cdot C\theta^2H$	163°	myristiq.	$C^{28}H^{28}O^4 \dots C^{13}H^{27} \cdot C\theta^2H$	53°, 6
valériq.	$C^{10}H^{10}O^4 \dots C^5H^9 \cdot C\theta^2H$	175°	palmitiq.	$C^{32}H^{32}O^4 \dots C^{15}H^{31} \cdot C\theta^2H$	62°, 2
caproiq.	$C^{12}H^{12}O^4 \dots C^6H^{11} \cdot C\theta^2H$	198°	stéariq.	$C^{36}H^{36}O^4 \dots C^{17}H^{35} \cdot C\theta^2H$	69°
céanthyli.	$C^{14}H^{14}O^4 \dots C^7H^{13} \cdot C\theta^2H$	212°	cérotiq.	$C^{34}H^{34}O^4 \dots C^{16}H^{33} \cdot C\theta^2H$	78°, 2
capryliq.	$C^{16}H^{16}O^4 \dots C^8H^{15} \cdot C\theta^2H$	236°	myriciq.	$C^{60}H^{60}O^4 \dots C^{29}H^{59} \cdot C\theta^2H$	88°

**PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.** — Ils sont monobasiques. Chauffés avec un alcool, ils donnent un éther composé (**1360**). Par distillation sèche, leurs sels de chaux donnent des acétones (**1544**) et de l'acétate de chaux. Leurs sels alcalins, chauffés avec un formiate, donnent une aldéhyde (**1523**). Avec le chlorure de phosphore ils donnent un chlorure acide (**1531**). Leurs sels ammoniacaux donnent, en perdant de l'eau d'abord, une amide (**1781**), puis un nitrile (**1782**). Avec le chlore ils donnent des produits de substitution (**1642**). Le point d'ébullition s'élève régulièrement quand on passe de l'un d'eux au suivant.

ACIDE FORMIQUE ( $C^2H^2O^4 \dots H \cdot C\theta^2H$ ).

**1635. Production et préparation.** — L'acide formique existe dans les fourmis rouges; il se produit dans l'oxydation de l'esprit de bois, soit au contact de l'air et du noir de platine, soit au contact de la potasse légèrement chauffée (**1390**).

On le prépare, en solution étendue, par la décomposition de l'acide oxalique cristallisé, chauffé avec de la glycérine (M. Berthelot) :

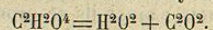


Pour l'avoir concentré, à 99 pour 100 d'acide monohydraté, on le sature par la soude. Le formiate de soude cristallise, on le dessèche, et on le décompose en le chauffant au bain-marie avec de l'acide oxalique desséché (M. Lorin).

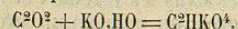
L'acide formique se produit encore dans l'oxydation d'un grand nombre de matières organiques, telles que l'amidon et le sucre, par le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

**1636. Propriétés physiques.** — L'acide formique est un liquide incolore, d'une saveur acide et d'une odeur piquante. Il cristallise à + 8°,6 (M. Berthelot) et bout à 99°; sa densité à 0° est 1,22. Il est soluble dans l'eau. Il dégage de la chaleur en se décomposant.

**1637. Propriétés chimiques.** — Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il se dédouble en eau et en oxyde de carbone<sup>1</sup> :

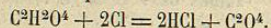


M. Berthelot a fait la synthèse de l'acide formique par la réaction inverse en chauffant, dans un ballon scellé, de l'oxyde de carbone avec une solution concentrée de potasse :



C'est un corps très réducteur. Si l'on chauffe dans un tube, fermé par un bout, de l'acide formique avec de l'azotate d'argent, il se produit un dépôt d'argent métallique et il y a dégagement d'acide carbonique.

Le chlore s'empare de l'hydrogène de l'acide hydraté, et détermine la production de l'acide carbonique :



**1638. Caractère des formiates.** — L'acide formique est un acide puissant qui donne avec les bases des sels cristallisés, moins solubles que les acétates, et réduisant par l'ébullition les sels d'argent et ceux de mercure. Les formiates sont décomposés par la chaleur.

Les formiates alcalins chauffés avec un excès d'alcali donnent un carbonate et de l'hydrogène.

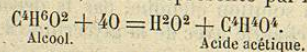
Le formiate de chaux donne, sous l'influence de la chaleur, de l'alcool méthylique et de l'aldéhyde méthylique.

L'acide formique donne des éthers avec les divers alcools; le *formiate d'éthyle* est employé pour donner à l'alcool l'odeur et la saveur du rhum.

#### ACIDE ACÉTIQUE (C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup>... CH<sup>3</sup>.CO<sup>2</sup>H).

**1639. Origine et extraction de l'acide acétique étendu.** — L'acide acétique existe, tout formé, à l'état d'acétate de potasse, de soude ou de chaux, dans la sève de presque toutes les plantes, et dans plusieurs liquides de l'économie animale. Il se forme dans la distillation sèche d'un grand nombre de substances organiques, le bois, l'amidon, etc.

Il se produit dans l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin, la bière ou le cidre, au contact de l'air et d'un mycoderme (*mycoderma aceti*); il prend, dans ce cas, le nom de *vinaigre*. Tout liquide contenant de l'alcool, ou susceptible de devenir alcoolique par la fermentation, peut servir à la fabrication du vinaigre. L'acétification de l'alcool se produit avec un dégagement de 114c; elle se représente par la formule :



1. Vers la fin de la réaction il se produit de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

**1640. Fabrication du vinaigre de bois.** — On obtient du vinaigre de bois en calcinant du bois dans une grande cornue cylindrique C (fig. 458). Les produits liquides sont condensés dans un grand serpentín b,

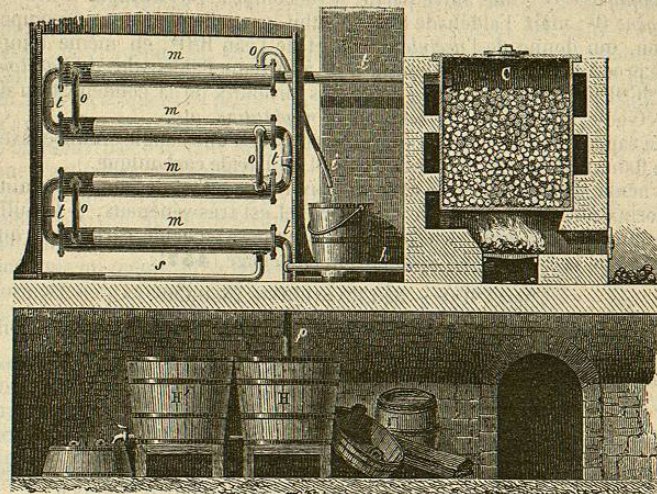


Fig. 458. — Préparation de l'acide pyroligneux.

refroidi par de l'eau m, et recueillis dans un réservoir H. Les gaz sont ramenés par le tube h sous la grille, où ils entretiennent la combustion.

Le vinaigre de bois ou *acide pyroligneux* ainsi obtenu est coloré en brun; on le décante pour le séparer de la plus grande partie des goudrons, puis on le distille de nouveau pour séparer (1389) l'esprit de bois qui passe dans les premiers produits. Les vapeurs d'acide sont arrêtées dans une chaudière contenant de l'eau, du sulfate de soude et de la chaux en suspension; il se forme d'abord de l'acétate de chaux; celui-ci donne, avec le sulfate de soude, du sulfate de chaux qui se précipite, et de l'acétate de soude soluble qui cristallise par évaporation. Ces cristaux sont encore colorés par des traces de matières goudroneuses; on les torréfie à environ 300°, puis on reprend le produit par l'eau: on obtient alors par une nouvelle évaporation de l'acétate de soude pur. Cet acétate, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide acétique pur.

Pour avoir l'acide acétique monohydraté, on le refroidit et on sépare la partie liquide des cristaux formés. Ces cristaux, fondus et soumis à de nouvelles cristallisations, donnent l'acide acétique monohydraté.

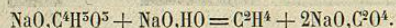
**1641. Propriétés physiques.** — L'acide acétique au maximum de concentration est solide au-dessous de 17°. Sa densité à 0° est 1,08; il fond à 17° et bout à 120°. Son odeur est caractéristique et suffocante. Sa saveur est fortement acide: il est très corrosif. La densité de sa vapeur est 2,09, à partir de 240°; elle correspond à 4 volumes<sup>1</sup>.

1. M. Cahours a constaté que la densité de vapeur de l'acide acétique et de ses homologues, prise un peu au-dessus du point d'ébullition, est plus forte que la densité théorique, et qu'elle va en diminuant quand on la prend à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à ce qu'elle devienne constante.

**1642. Propriétés chimiques.** — ACTION DE LA CHALEUR. — Quand on fait passer de l'acide acétique en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, une partie se décompose en *méthane*  $C^2H^4$  et *acide carbonique*  $C^2O^4$ ; une autre partie se décompose en *aldéhyde*  $C^2H^4O^2$  et *oxygène*  $O^2$ ; mais l'aldéhyde formée subit partiellement une décomposition, qui donne de l'*acétylène*  $C^2H^2$  et de l'eau  $H^2O^2$ ; en même temps il se produit, par substitution de  $C^2H^4$  à  $H^2$  dans l'aldéhyde, de l'*acétone*  $C^4H^2(C^2H^4)O^2$ . On a en même temps les produits de la condensation de l'acétylène, c'est-à-dire la *benzine*, la *naphtaline*, etc.

La vapeur d'acide acétique brûle, au contact d'une bougie allumée, avec une flamme bleue, et donne de l'eau et de l'acide carbonique.

L'acide acétique, chauffé avec du cuivre au contact de l'air, détermine la formation d'un acétate de cuivre; ce sel est très vénéneux. — Chauffé avec un excès de base alcaline, il se décompose en acide carbonique qui se fixe sur la base, et en *méthane* qui se dégage (457):



Le chlore donne, avec l'acide acétique, sous l'influence des rayons solaires, trois produits de substitution:

L'acide *monochloracétique*  $C^4H^5ClO^4$ .

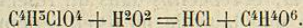
L'acide *dichloracétique*  $C^4H^3Cl^2O^4$ .

L'acide *trichloracétique*  $C^4HCl^3O^4$ .

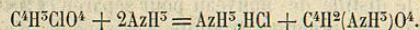
Ils sont monobasiques comme l'acide acétique.

ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE ( $C^4H^5ClO^4$ ). — F. Leblanc l'a obtenu en faisant passer un courant de chlore dans l'acide acétique à sa température d'ébullition.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à  $36^\circ$ . Sa densité à  $0^\circ$  est 1,595; il bout à  $186^\circ$ . Au contact de l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en *acide glycolique* (Hofmann et Kékulé):



Une solution alcoolique d'ammoniaque, chauffée avec l'acide monochloracétique, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et du *glycocolle* (Cahours):



ACIDE TRICHLORACÉTIQUE ( $C^4HCl^3O^4$ ). — Cet acide a été découvert, en 1840, par Dumas, qui l'obtenait par l'action du chlore sur l'acide acétique. On le prépare par l'action de l'acide azotique sur le *chloral anhydre* (Kolbe), ou plus facilement, par l'action de cet acide sur l'*hydrate de chloral* (M. A. Clermont).

Il cristallise en rhomboédres dont la densité est 1,417.

Il fond à  $46^\circ$  et bout à  $195^\circ$ . Sa densité de vapeur est 5,5.

Il forme, avec les bases, des sels isomorphes des acétates.

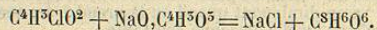
Il se dédouble, comme l'acide acétique, en présence d'un excès d'alcali, et donne du *chloroforme*:



Il produit, en agissant sur les alcools en présence de l'acide sulfurique, les *éthers trichloracétiques* (M. A. Clermont).

Melsens, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'acide trichloracétique, a réalisé la substitution inverse de l'hydrogène au chlore, et reproduit l'acide acétique.

**1643. Acide acétique anhydre** ( $C^4H^6O^6$ ... $C^4H^6O^5$ ). — L'acide acétique anhydre s'obtient (Gerhardt) par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acétate de soude



L'acide acétique anhydre présente les propriétés des aldéhydes (M. Loir).

**1644. Préparation du vinaigre.** — L'oxydation est due à la présence du *mycoderme du vinaigre* (fig. 459), qui se développe en pellicule mince à la surface des liquides alcooliques contenant des matières azotées et des phosphates. Ce mycoderme, en se développant au contact de l'air, prend l'oxygène pour le fixer sur l'alcool et transformer ce liquide en acide acétique. Les parties du mycoderme immergées dans le liquide, n'ayant plus le contact de l'air, n'agissent pas. Il faut éviter que l'action se prolonge trop, car, dès qu'il n'y a plus d'alcool, l'activité du mycoderme détermine l'oxydation de l'acide acétique lui-même, et sa transformation en eau et acide carbonique.

1° PROCÉDÉ ORLÉANAIS. — Dans des tonneaux de 250 litres environ de capacité, rangés dans un hangar et maintenus à une température d'environ  $30^\circ$ , on verse d'abord 100 litres de vinaigre, puis 10 litres de vin. La fermentation acétique se développe, et au bout d'un mois environ, on retire 10 litres de vinaigre que l'on remplace par 10 litres de vin. Une fois ainsi en travail, chaque tonneau fournit 10 litres de vinaigre tous les huit jours. Ce procédé ne s'applique qu'au vin. Il donne d'ailleurs du vinaigre de bonne qualité.

2° PROCÉDÉ SCHUTZENBACH OU ALLEMAND. — On emploie un grand tonneau (fig. 460), divisé par deux cloisons horizontales en trois compartiments. Dans le compartiment moyen se trouvent des copeaux de hêtre; des ouvertures *o*, pratiquées latéralement, permettent l'accès de l'air, qui, après avoir passé à travers les copeaux, s'échappe par le tube *t*. Ce compartiment moyen communique avec la partie supérieure par de petites ouvertures, bouchées partiellement à l'aide de ficelles retenues par un nœud fait à leur extrémité. Le liquide versé dans le



Fig. 459. — Mycoderme du vinaigre.

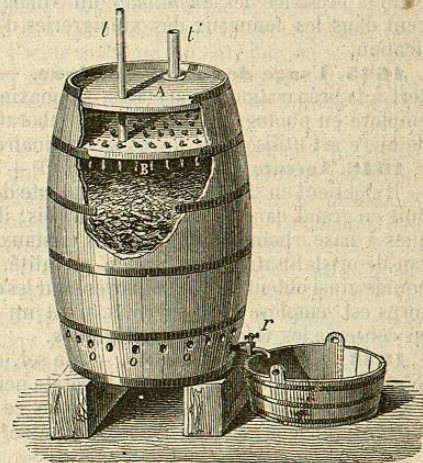


Fig. 460. — Acétification de l'alcool (procédé Schutzenbach).

compartiment supérieur, coule goutte à goutte sur les copeaux, qui se recouvrent bien vite d'un voile de mycoderme du vinaigre; l'acétification se fait rapidement, et le vinaigre descend dans le compartiment inférieur, d'où on le soutire de temps en temps.

Ce procédé est très expéditif. Mais, par suite de l'activité de l'acétification, il y a élévation de température et perte d'une certaine quantité d'alcool entraîné par le courant d'air. Enfin, ce vinaigre n'a pas l'arôme agréable que le vinaigre de vin doit aux principes volatils qu'il a conservés à la température basse où on le prépare.

5° PROCÉDÉ LUXEMBOURGEOIS. — Les tonneaux remplis de copeaux de hêtre ont leur axe horizontal; on les remplit à moitié de liquide alcoolique, mêlé d'une matière azotée destinée à nourrir le mycoderme qui se développe sur les copeaux. Toutes les 6 heures on fait faire au tonneau une rotation complète autour de son axe, de manière à mouiller les copeaux de la partie supérieure. L'air entre par la partie antérieure du tonneau, à la hauteur de l'axe, et sort par la partie supérieure. L'acétification est plus régulière que dans le procédé allemand.

4° PROCÉDÉ PASTEUR. — M. Pasteur a indiqué un procédé qui présente les avantages des deux précédents, sans en avoir les inconvénients. On opère l'acétification du vin en le mettant dans de larges cuves peu profondes, où le liquide a peu d'épaisseur, mais présente une surface libre considérable. On sème le mycoderme à la surface de ce liquide en prenant, à l'aide d'une baguette, la plante jeune et très active, dans une cuve fermentant depuis 2 à 3 jours.

La cuve est couverte pour éviter les pertes par évaporation. On peut ainsi obtenir chaque jour 12 à 15 hectolitres de vinaigre avec un matériel qui n'en donnerait que 2 à 3 hectolitres par le procédé orléanais ordinaire. Après chaque opération, on nettoie la cuve; de cette façon, on évite la présence des *anguillules* du vinaigre, qui se développent souvent dans les tonneaux des vinaigreries d'Orléans et arrêtent l'acétification.

**1645. Usage de l'acide acétique.** — L'acide acétique ordinaire sert à la préparation des acétates. Au maximum de concentration, il est employé en photographie et dans les laboratoires. Le vinaigre de vin ou de bière est utilisé pour les usages culinaires.

**1646. Acétate de soude**  $(\text{NaO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}^2 \dots \text{C}^2\text{H}^3\text{NaO}^2 + 3\text{H}^2\text{O})$ . — Il s'obtient en saturant par le carbonate de soude, l'acide acétique produit en grand dans la distillation du bois; il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Chauffés, ces cristaux fondent vers 60° dans leur eau de cristallisation. La grande quantité de chaleur absorbée par le liquide ainsi obtenu, le fait employer pour les chauffettertes des wagons. Ce corps est employé en médecine. C'est un antiseptique à l'aide duquel on conserve les viandes et les légumes.

**1647. Acétate d'alumine.** — Ce sel, employé comme *mordant* en teinture, se prépare en traitant l'acétate neutre de plomb par le sulfate d'alumine ou par l'alun de potasse. Dans ce dernier cas, l'acétate d'alumine est mêlé avec de l'acétate de potasse.

1. WATERPROOFS. — En dissolvant 1 kilogr. d'alun dans 40 kilogr. d'eau, et mêlant à cette liqueur une dissolution de 1 kilogr. d'acétate de plomb dans 40 kilogr. d'eau, on obtient un bain d'acétate d'alumine, employé pour donner aux étoffes la propriété d'être *imperméables* à l'eau, tout en laissant passer les gaz de la transpiration.

On trempe les vêtements dans ce bain, et on les y laisse quelques minutes, de manière que le liquide les imprègne complètement, puis on les fait sécher à l'air à la

**1648. Acétate neutre de plomb**  $\text{PbO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + 3\text{HO} \dots \text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ . — Ce sel, appelé autrefois sel de Saturne, s'obtient en dissolvant la litharge dans l'acide acétique. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide. Sa dissolution a une saveur sucrée et astringente. Le sel fond à 75° dans son eau de cristallisation (fusion aqueuse); il perd à 100° son eau de cristallisation et un peu d'acide, puis il fond de nouveau à 180° (fusion ignée). Il sert à préparer le chromate de plomb et l'acétate d'alumine.

ACÉTATE BIBASIQUE. — Lorsqu'on fait bouillir 1 équivalent d'acétate neutre avec 1 équivalent de massicot, on obtient un acétate basique qui cristallise; il a pour formule  $\text{PbO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + \text{PbO}, \text{HO} + 3\text{HO}$ .

ACÉTATE TRIBASIQUE  $(\text{PbO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + 2\text{PbO}, \text{HO} + 4\text{HO})$ . — Ce corps s'obtient en faisant digérer 70<sup>gr</sup> de massicot avec 60<sup>gr</sup> d'acétate neutre. La solution est fortement alcaline. Traitée par un courant d'acide carbonique, elle donne du carbonate de plomb et se transforme en acétate neutre (**1135**).

EXTRAIT DE SATURNE. — Ce composé, employé en médecine, s'obtient en faisant bouillir 60<sup>gr</sup> d'acétate neutre cristallisé, avec 20<sup>gr</sup> de litharge et 180<sup>gr</sup> d'eau, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un dépôt blanc insignifiant, qui est du carbonate de plomb. Quelques gouttes de la liqueur limpide, versées dans l'eau ordinaire, y produisent un trouble qui est dû à la formation de carbonate et de sulfate de plomb, résultant de la décomposition de l'acétate de plomb par les sulfates et carbonates de l'eau courante. — L'eau blanche de Goulard s'obtient en versant de 10 à 30 grammes d'extrait de Saturne dans 1 litre d'eau de rivière.

**1649. Acétate neutre de cuivre**  $\text{CuO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + \text{HO} \dots \text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 + \text{H}^2\text{O}$ . — Ce sel, appelé *verdet*, s'obtient en mêlant des dissolutions chaudes d'acétate de soude et de sulfate de cuivre. Il cristallise, par refroidissement, en prismes clinorhombiques d'un vert bleuâtre. Il est soluble dans 5 fois son poids d'eau bouillante; sa solution étendue se décompose peu à peu à l'ébullition en *acétate tribasique* et acide acétique. — Chauffés, les cristaux perdent leur eau vers 140°, puis se décomposent vers 240°, en laissant dégager de l'acide acétique qui entraîne un peu d'acétate de sous-oxyde de cuivre et un peu d'acélon. Il reste dans la cornue du cuivre métallique très divisé, et mêlé de charbon. Le liquide rectifié constitue le *vinaigre radical*.

**1650. Vert-de-gris.** — Le vert-de-gris est un acétate bibasique  $\text{CuO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + \text{CuO}, \text{HO} + 5\text{HO}$  que l'on obtenait aux environs de Montpellier, et dans le midi de la France, en abandonnant à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin. Peu à peu, l'alcool qui imprègne le marc de raisin s'oxyde, et passe à l'état d'acide acétique; le cuivre passe à l'état d'oxyde, qui se combine à l'acide. Au bout de quelques semaines, le métal est recouvert d'une croûte bleuâtre de vert-de-gris. On la détache, on la pétrit avec un peu de vinaigre et on en forme des boules qu'on livre au commerce. Ce sel est employé en médecine, pour former des emplâtres et des onguents. Le vert-de-gris est utilisé en peinture et pour la teinture en noir.

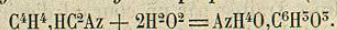
VERT DE SCHWEINFURT. — Pour obtenir l'acéto-arsénite de cuivre (*vert de Schweinfurt*), on dissout dans 1 litre d'eau bouillante 80<sup>gr</sup> d'acide arsénieux, puis on y ajoute 100<sup>gr</sup> de verdet pulvérisé et délayé dans l'eau.

température ordinaire. L'étoffe se trouve recouverte d'un sous-acétate d'alumine, espèce de corps gras qui n'est pas mouillé par l'eau. C'est par ce procédé, utilisé d'abord à Marseille, que l'on prépare les manteaux appelés *waterproofs*.

Après une ébullition prolongée, on a une belle poudre verte employée en peinture, pour les papiers peints ou les feuilles artificielles.

**1651. Caractères de l'acide acétique et des acétates.** — Pour reconnaître un acétate, on peut le chauffer avec de l'acide sulfurique dans un tube ouvert par un bout : il se dégage des vapeurs d'acide acétique. Si on le traite par le perchlorure de fer, il se produit une coloration brune. Un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, chauffé de même, dégage des vapeurs blanches épaisses, douées d'une odeur d'ail caractéristique, qui sont un mélange de *cacodyle*  $C^8H^{12}As^2O^2$  et d'*oxyde de cacodyle*  $C^8H^{12}As^2O^2$ .

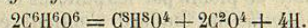
**1652. Acide propionique**  $(C^6H^6O^4 \dots C^3H^3.C^3O^2H)$ . — Cet acide qui résulte de l'oxydation de l'alcool propylique, se produit par l'action de la potasse sur le *cyanure d'éthyle* ou *propionitrile* (1376).



**1653. Acide butyrique normal**  $C^8H^{10}O^4 \dots C^3H^7.C^3O^2H$ . — Il a été découvert par M. Chevreul dans le beurre, où il existe en combinaison dans la *butyrine*, éther de la glycérine. On le prépare en abandonnant, pendant l'été, une solution de glucose avec de la craie et du vieux fromage.

Le *ferment lactique* se développe alors avec rapidité et transforme le glucose en *acide lactique*  $C^{12}H^{22}O^{12} = 2C^6H^{10}O^6$  qui se combine avec la chaux.

Le *bacillus amylobacter* transforme l'acide lactique en *acide butyrique*, *acide carbonique* et *hydrogène* :



M. Van Tieghem a constaté que le *bacillus amylobacter* peut transformer directement le glucose en acide butyrique.

L'acide butyrique bout à 163°. Son odeur rappelle celle du beurre rance.

*Acide isobutyrique*. — Il résulte de l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation. On le prépare en décomposant le *cyanure d'isopropyle* par la potasse. Il bout à 154°.

**1654. Acides valériques**  $C^{10}H^{10}O^4 \dots C^4H^9.C^3O^2H$ . — On connaît quatre acides valériques :

L'*acide valérique normal* résulte de l'oxydation de l'alcool amylique normal.

L'*acide valérique ordinaire* a été retiré de l'huile de dauphin par M. Chevreul. On l'obtient par la distillation de la racine de valériane avec l'eau. Il se produit par l'oxydation de l'alcool amylique de fermentation.

L'*acide méthyléthylacétique* ou *acide valérique actif* dérive de l'alcool amylique actif.

L'*acide triméthylacétique* dérive du *cyanure de butyle tertiaire*.

**1655. Acide caproïque normal**  $C^{12}H^{22}O^4 \dots C^6H^{11}.C^3O^2H$ . — Il a été retiré du beurre par M. Chevreul en 1818. C'est un liquide incolore, oléagineux, qui bout à 198°; il est soluble dans l'alcool.

On l'obtient par l'action de l'eau sur le *cyanure d'amyle* normal.

**1656. Acide œnanthylrique**  $C^{14}H^{26}O^4 \dots C^8H^{15}.C^3O^2H$ . — Un acide œnanthylrique, découvert par Laurent en 1857, se produit par l'action de l'acide azotique étendu sur l'*huile de ricin* à l'ébullition.

C'est un corps cristallisé, fondant à 10° et bouillant à 224°.

**1657. Acide caprylique**  $C^{16}H^{30}O^4 \dots C^8H^{15}.C^3O^2H$ . — Un acide caprylique, découvert en 1844 par M. Lerch, existe dans le beurre de vache et dans celui de coco.

**1658. Acide pèlargonique**  $C^{18}H^{34}O^4 \dots C^9H^{17}.C^3O^2H$ . — Découvert en 1848 par M. Pless dans l'huile volatile de *Pelargonium roseum*. Il a été obtenu par Gerhard et M. Cahours, en faisant agir l'acide azotique sur l'*essence de rue*.

**1659. Acide caprique**  $C^{20}H^{40}O^4 \dots C^9H^{19}.C^3O^2H$ . — Cet acide, découvert par M. Chevreul dans le beurre de vache, existe aussi dans le beurre de coco. Gerhardt avait cru l'obtenir par l'action de l'acide azotique faible sur l'*essence*

de rue qui contiendrait, suivant lui, de l'aldéhyde caprique; ces résultats ont été contestés par Williams et Harbordt.

**1660. Acide palmitique** ou **margarique**  $C^{32}H^{64}O^4 \dots C^{15}H^{31}.C^3O^2H$ . — Cet acide existe dans la graisse humaine, le blanc de baleine, la cire des abeilles et la cire de Carnahuba, ainsi que dans l'huile de palme. C'est de ce dernier corps qu'on l'extrait. On distille l'huile de palme dans la vapeur d'eau surchauffée qui dédouble l'huile en glycérine et acides gras. La masse, refroidie et soumise à la pression pour extraire les produits liquides, laisse l'acide palmitique, en gâteau blanc, qui sont utilisés surtout en Angleterre pour faire des bougies. Il fond à 62°; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

M. Chevreul l'a préparé en saponifiant l'huile d'olive par l'oxyde de plomb, lavant le précipité avec de l'éther, et le décomposant par l'acide chlorhydrique.

**1661. Acide stéarique**  $C^{36}H^{72}O^4 \dots C^{17}H^{35}.C^3O^2H$ . — On l'obtient en saponifiant par la soude le suif de mouton, et dissolvant le produit ainsi obtenu dans une grande quantité d'eau chaude. Il se sépare, par refroidissement, du stéarate et du palmitate de soude, qu'on lave et qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool bouillant. Le stéarate cristallise par refroidissement. On le décompose par un acide. L'acide stéarique est employé pour les bougies (1472).

C'est un corps blanc, fusible à 69°, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les stéarates alcalins seuls solubles dans l'eau; ils perdent une partie de leur base par le contact prolongé avec une grande quantité d'eau.

**1662. Acide cérotique**  $C^{34}H^{68}O^4 \dots C^{16}H^{33}.C^3O^2H$ . — On l'extrait de la *cire des abeilles* par l'alcool bouillant qui dissout cet acide. Il fond à 78°.

**1663. Acide myricique**  $C^{60}H^{120}O^4 \dots C^{29}H^{59}.C^3O^2H$ . — Cet acide résulte de l'oxydation de l'alcool myricique par la chaux sodée. Il fond à 88°.

#### ACIDES DE LA SÉRIE ACRYLIQUE $(C^{2n}H^{2n-2}O^4)$ .

Acide acrylique..  $C^6H^8O^4 \dots C^3H^4O^2$  Acide angélique.  $C^{10}H^{16}O^4 \dots C^5H^8O^2$   
— crotonique  $C^8H^{12}O^4 \dots C^4H^6O^2$  — oléique.  $C^{18}H^{30}O^4 \dots C^9H^{15}O^2$

**1664. Acide acrylique**  $C^6H^8O^4 \dots CH^2=CH.C^3O^2H$ . — Il s'obtient en traitant l'acroléine par l'oxyde d'argent; il se forme de l'acrylate d'argent que l'on décompose par l'acide sulfhydrique.

L'acide acrylique se solidifie à — 7°, et bout à 140°.

**1665. Acide crotonique**  $C^8H^{12}O^4 \dots CH^3.CH=CH.C^3O^2H$ . — Cet acide, qui fond à 78°, a été découvert dans l'huile de *croton tiglium*.

On connaît un *acide isocrotonique*, non solidifié à — 15° et se transformant par la chaleur en acide crotonique.

**1666. Acide angélique**  $(C^{10}H^{16}O^4 \dots C^5H^8O^2)$ . — Ce corps a été retiré de la racine d'angélique (Buchner). Il cristallise en longues aiguilles. Il fond à 45° et bout à 191°.

**1667. Acide oléique**  $C^{18}H^{30}O^4 \dots C^9H^{15}O^2$ . — On le prépare en saponifiant par la litharge l'huile d'olive ou l'huile d'amandes douces : on épuise par l'éther, qui dissout l'oléate de plomb et laisse le margarate. La solution éthérée, traitée par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure de plomb insoluble et de l'acide oléique soluble. On chasse l'éther par distillation : il reste de l'acide que l'on purifie en le faisant congeler à — 6°. On sépare la partie restée liquide, et on solidifie de nouveau : le point de solidification s'élève peu à peu.

L'acide oléique s'obtient dans l'industrie comme produit accessoire de la fabrication de l'acide stéarique. Il sert à faire des savons.

Son point de fusion est 14°. Exposé à l'air, il absorbe environ 20 fois son volume d'oxygène. Soumis à distillation, il se décompose partiellement en donnant l'éthylène  $C^2H^4$  et ses homologues.

Chauffé avec la potasse, il se dédouble en acide *acétique* et en acide *palmitique*.

Chauffé avec l'acide azotique, il donne les *acides homologues* de l'acide acétique  $C^4H^4O^4$ , jusqu'à  $C^{20}H^{20}O^4$ , qui distillent, et de l'acide oxalique avec ses homologues, les acides *succinique*, *adipique*, *subérique*.

Les vapeurs nitriques passant dans l'acide oléique refroidi le transforment en son isomère l'acide *oléidique*, fusible à  $45^\circ$ .

#### ACIDES DE LA SÉRIE AROMATIQUE

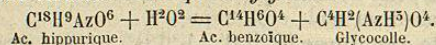
AC. BENZOÏQUE  $C^{14}H^6O^4$ . AC. TOLUÏQUE  $C^9H^8O^4$ . AC. CUMINIQUE  $C^{20}H^{12}O^4$ .

**1668. Acide benzoïque**  $C^{14}H^6O^4 \dots C^8H^5 \cdot CO^2H$ . — Cet acide se trouve dans le benjoin, dans le baume de Tolu, dans le bois de gaiac.

Pour le préparer, on met du benjoin concassé en poudre grossière dans un têt en terre (fig. 461), on tend au-dessus une feuille de papier à filtre que l'on colle sur les bords. Cette feuille forme la base d'un cône de carton dont l'ouverture est fixée sur les bords du têt. On chauffe ensuite lentement pendant 3 ou 4 heures. On trouve après refroidissement, sur les parois du cône et sur le diaphragme, des lamelles cristallines minces d'acide benzoïque (*fleurs du benjoin*).

On obtient un meilleur rendement en formant une pâte liquide avec du benjoin et du carbonate de soude, chauffant cette pâte pendant quelques heures, puis l'étendant d'eau pour dissoudre le benzoate de soude. La liqueur filtrée est traitée par l'acide sulfurique : l'acide benzoïque se précipite, on le redissout dans l'alcool, pour le débarrasser d'une résine qui s'est précipitée en même temps que lui.

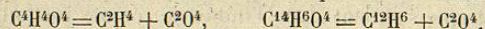
On prépare une grande quantité d'acide benzoïque en faisant bouillir l'urine concentrée des herbivores avec de l'acide chlorhydrique. Cette urine contient de l'acide *hippurique*  $C^{18}H^9AzO^6$  qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, se dédouble au contact de l'eau en acide *benzoïque* et *glycocolle* :



Le même dédoublement se produit à la température ordinaire, par fermentation sous l'influence d'une torulacée (M. Van Tieghem)<sup>2</sup>.

**1669. Propriétés.** — L'acide benzoïque est cristallisé en aiguilles très minces, brillantes, inodores, d'une saveur faible ; il fond à  $121^\circ$  et bout à  $256^\circ$ . Ses vapeurs excitent la toux. Un litre d'eau en dissout  $1^{\text{er}}$ , 70 à  $0^\circ$  ;  $2^{\text{er}}$ , 45 à  $15^\circ$ , et  $58^{\text{er}}$  à  $100^\circ$  (M. E. Bourgoïn). Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

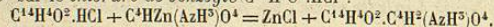
**ACTION DE LA CHALEUR.** — Chauffé, il fond et brûle avec une flamme éclatante. Quand on fait passer ses vapeurs dans un tube de porcelaine, on obtient une réaction semblable à celle que donne l'acide acétique :



1. Le benjoin coule d'incisions faites au styrax-benjoin, arbre qui croît à Sumatra, à Java, à Malacca.

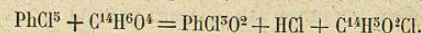
2. L'acide hippurique ne diffère de l'acide benzoïque que par la substitution de 1 équivalent de *glycocolle* à 4 volumes de vapeur d'eau.

Dessaigne a produit la réaction inverse en faisant réagir le glycocolle zincique  $C^4HZn(AzH^3)O^4$  sur le chlorure de benzoyle  $C^{14}H^6O^2 \cdot HCl$  :

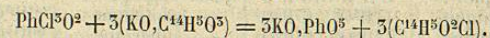


Le chlore donne, avec l'acide benzoïque, de l'acide *benzoïque chloré*  $C^{14}H^5ClO^4$ .

Avec de l'acide azotique, il donne l'acide *benzoïque nitré*  $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$ . Avec le perchlore de phosphore, il donne du *chlorure de benzoyle* :

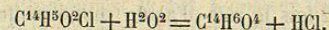


**1670. Chlorure de benzoyle**  $C^{14}H^5O^2Cl \dots C^7H^5OCl$ . — Il s'obtient par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le benzoate de potasse :

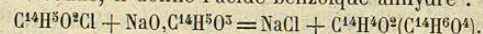


C'est un liquide incolore d'une odeur irritante ; il est très réfringent. Sa densité à  $0^\circ$  est 1,25. Il bout à  $198^{\text{r}}, 7$  (Liebig et Wöhler).

Ce chlorure, en réagissant sur les sulfures, cyanure, iodure de potassium, donne des *sulfure*, *cyanure*, *iodure de benzoyle* (Liebig et Wöhler). En réagissant sur l'eau, il donne de l'acide benzoïque :



**1671. Acide benzoïque anhydre**  $C^{28}O^{10}O^6$ . — En réagissant sur le benzoate de soude, il donne l'acide benzoïque anhydre :

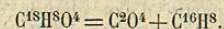


#### ACIDES DE LA SÉRIE CINNAMIQUE — ( $C^{22}H^{22-10}O^4$ ).

**1672. Acide cinnamique**  $C^{18}H^8O^4 \dots C^8H^7 \cdot CO^2H$ . — Il existe dans le styrax liquide et dans les baumes de Tolu et du Pérou (Dumas et Péligot).

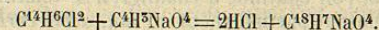
**PRÉPARATION.** — On le prépare en chauffant le styrax liquide avec moitié de son poids de soude et un excès d'eau. La dissolution de cinnamate de soude, séparée des matières résineuses, est ensuite décomposée par l'acide sulfurique. On purifie l'acide en le redissolvant dans l'eau bouillante ou dans l'alcool. Il cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à  $129^\circ$ , et bouillant à  $200^\circ$ .

Cet acide se décompose sous l'influence de la chaleur en acide carbonique et *cinnamène* :



Traité par l'acide nitrique, il donne deux dérivés nitrés isomères.

**SYNTHÈSE DE L'ACIDE CINNAMIQUE.** — M. Baeyer a fait la synthèse de l'acide cinnamique en chauffant de l'éther *benzylchlorhydrique chloré* avec de l'acétate de soude à  $190^\circ$  :



On dissout dans de l'eau alcaline la masse fondue produite par la réaction ; on chasse par la vapeur d'eau les produits huileux et on met l'acide *cinnamique* en liberté par l'action d'un acide minéral.

Cette synthèse est importante pour la préparation de l'*indigo artificiel* (1823).