

CHAPITRE XI

ACIDES POLYBASQUES. — ACIDES A FONCTION MIXTE OU COMPLEXE.

ACIDES BIBASQUES $C^{2n}H^{2n}-2O^8$.

| | | | |
|----------------------|--------------------------------|---------------------|---|
| Acide oxalique. . . | $C^4H^2O^8 \dots C^2H^2O^4$ | Acide adipique. . . | $C^{12}H^{10}O^8 \dots C^6H^{10}O^4$ |
| — malonique. . . | $C^6H^4O^6 \dots C^3H^2O^3$ | — pimélique. . . | $C^{14}H^{12}O^8 \dots C^7H^{12}O^4$ |
| — succinique. . . | $C^8H^6O^8 \dots C^4H^3O^4$ | — subérique. . . | $C^{16}H^{14}O^8 \dots C^8H^{14}O^4$ |
| — pyrotartrique. . . | $C^{10}H^8O^8 \dots C^5H^4O^4$ | — sébacique. . . | $C^{20}H^{18}O^8 \dots C^{10}H^{18}O^4$ |

ACIDE OXALIQUE $(C^4H^2O^8 + 2H^2O^2 \dots C^2H^2O^4 + 2H^2O)$.

1673. — L'acide oxalique $C^4H^2(O^4)(O^4)$ peut être regardé comme le produit de 2 oxydations successives du glycol, dans chacune desquelles 4 volumes de vapeur d'eau du glycol sont remplacés par 4 volumes d'oxygène; il joue 2 fois le rôle d'acide monobasique; il forme avec les bases des *sels acides* et des *sels neutres*; il donne, avec les alcools, des *éthers acides* et des *éthers neutres*; avec l'ammoniaque, des *amides acides* et des *amides neutres*.

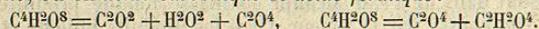
ÉTAT NATUREL. — L'acide oxalique existe dans la nature. On le rencontre dans l'oseille à l'état de bioxalate et de quadroxalate de potasse (*sel d'oseille*). Il existe à l'état d'oxalate de soude dans les plantes marines qui servent à l'extraction de la soude; à l'état d'oxalate de chaux, dans certains lichens, et dans quelques calculs urinaires.

1674. Préparation. — On prépare artificiellement l'acide oxalique en chauffant doucement 100^{er} de sucre ou d'amidon avec 800^{er} d'acide azotique et 1 litre d'eau. Quand la réaction est terminée, la liqueur laisse peu à peu déposer l'acide oxalique.

On obtient, dans l'industrie, l'acide oxalique en chauffant de la sciure de bois avec un mélange de potassé, de soude et de chaux.

1675. Propriétés physiques. — L'acide oxalique est un corps solide, incolore, d'une saveur aigre et piquante. Il est soluble dans 15^{er}, 1 d'eau froide et dans 1 partie d'eau chaude; il cristallise en prismes clinorhombiques dont la composition est $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$.

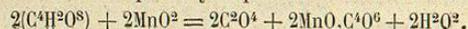
1676. Propriétés chimiques. — Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 98° dans son eau de cristallisation, et perd ensuite 4 équiv. d'eau. Sa formule est alors $C^4H^2O^8$; c'est un acide bibasique. Il ne peut exister anhydre. Si l'on continue à chauffer, il se volatilise entre 150° et 150° en se décomposant partiellement en *eau*, *acide carbonique* et *oxyde de carbone*, ou en *acide carbonique* et *acide formique*:



Cette dernière réaction est la seule qui se produise quand on chauffe l'acide à 100° avec de la glycérine. La première se produit seule quand on chauffe l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique concentré; on a alors volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (**137**).

L'acide oxalique est un réducteur énergique. Il décompose l'acide azotique sous l'influence de la chaleur en donnant l'acide carbonique.

Le bioxyde de manganèse, chauffé avec une dissolution bouillante d'acide oxalique, le transforme également en acide carbonique, en passant lui-même à l'état de protoxyde qui s'unit à l'acide non altéré:



L'acide oxalique en dissolution réduit le chlorure d'or avec dégagement d'acide *carbonique* et dépôt d'*or métallique*.

L'acide oxalique en dissolution, chauffé au bain-marie avec des copeaux de zinc, se transforme lentement en *acide glycolique* (**1685**).

Fondu avec de la potasse caustique, il donne du *carbonate de potasse* et de l'*hydrogène*. Il décompose le sulfate de cuivre en dissolution et donne un oxalate de *cuivre insoluble*.

A la dose de 15 à 20 grammes, l'acide oxalique est un poison énergique. Il agit sur le cœur et les centres nerveux dont il ralentit ou même paralyse complètement l'action; on combat ses effets par des vomitifs d'abord, puis au moyen d'une bouillie de chaux, de craie et de magnésie.

On le reconnaît à ce qu'il forme dans les sels de chaux un précipité blanc, *insoluble dans l'acide acétique*, et à ce que, traité par l'acide sulfurique, il donne volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

1677. Usages. — L'acide oxalique est employé comme *rongeur* dans les fabriques d'indiennes. Il sert à enlever les *taches d'encre* sur le linge et à nettoyer le cuivre. — La dissolution d'acide oxalique dissout le bleu de Prusse et donne une belle *encre bleue*. — En médecine, on emploie l'acide oxalique pour faire des pastilles rafraichissantes.

1678. Oxalates. — L'acide oxalique forme avec les bases des sels neutres $2MO, C^4O^6$, et des sels acides MO, HO, C^4O^6 .

Les oxalates alcalins sont solubles; presque tous les autres oxalates sont insolubles; soumis à l'action de la chaleur, ils donnent de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, sans laisser de résidu de charbon (les autres acides organiques laissent un résidu de charbon quand on les calcine). — Si on fait l'expérience en chauffant les oxalates alcalins dans un tube fermé par un bout, il reste un carbonate; il reste un oxyde, ou le métal, quand on opère avec la plupart des autres oxalates.

On prépare les oxalates soit en saturant la base par l'acide (oxalates solubles), soit par double décomposition pour les oxalates insolubles.

Le *sel d'oseille* retiré de l'oseille est un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse. Il sert à enlever les taches d'encre.

L'*oxalate d'ammoniaque* $2AzH^4O, C^4O^6 + 2HO$ se prépare en saturant l'acide par l'ammoniaque. Il sert à reconnaître les *sels de chaux*. Soumis à l'action de la chaleur, il perd 4 équ. d'eau et donne l'*oxamide* (**1792**).

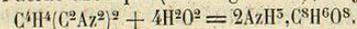
L'*oxalate d'argent* $2AgO, C^4O^6$ donne $2C^2O^4 + 2Ag$ avec explosion à 120°.

ACIDE SUCCINIQUE $(C^8H^6(O^4)(O^4) \dots C^6O^2H.C^6H^2.C^6H^2.C^6O^2H)$.

1679. Production. — Cet acide, que l'on obtient par la distillation du *succin*, existe dans la *térébenthine*, dans la *laitue vireuse* et dans l'*absinthe*. C'est un des produits de l'oxydation des corps gras, de la fermentation alcoolique, etc. Il se produit dans la réduction des acides malique (**1690**) et tartrique (**1692**) par l'acide iodhydrique.

SYNTHÈSE. — Pour l'obtenir, on chauffe au bain-marie, pendant 16 heures, une solution alcoolique étendue de 1 équiv. de *bromure d'éthylène* $(C^4H^4Br^2)$ et de 2 équiv. de *cyanure de potassium* (KC^2Az) ; on sépare par décantation le liquide alcoolique du précipité de bromure de potassium; on chasse l'alcool par ébullition, et on filtre: on obtient ainsi le *dicyanure d'éthylène* $C^4H^4(C^2Az)^2$. (M. Maxwell Simpson.)

On décompose ensuite le *dicyanure d'éthylène* par la potasse (M. Maxwell-Simpson) ou par l'acide azotique (M. Jungfleisch); il y a fixation d'eau:

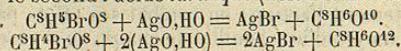


PROPRIÉTÉS. — L'acide succinique cristallise en prismes clinorhombiques, il fond à 180° et devient anhydre à 255°; il se dissout dans 5^v d'eau froide et dans 2^v,2 d'eau bouillante.

Les réactifs oxydants, tels que l'acide azotique bouillant, sont sans action sur l'acide succinique.

Chauffé en vase clos avec du brome, il donne des acides *monobromosuccinique* C⁸H⁶BrO⁸ et *dibromosuccinique* C⁸H⁴Br²O⁸ (Kékulé).

Ces corps, traités par l'eau et l'oxyde d'argent, donnent, le premier l'acide *malique*, le second l'acide *tartrique* (MM. Perkin et Duppa) :



ACIDES C²ⁿH²ⁿ⁻⁴O⁸.

1680. Acide camphorique C²⁰H¹⁶O⁸...C¹⁰H¹⁶O⁴. — Cet acide a été étudié à propos du camphre (1543).

ACIDES C²ⁿH²ⁿ⁻¹⁰O⁸

1681. Acides phtaliques C¹⁶H⁶O⁸...C⁸H⁶O⁴. — **Acide orthophtalique.** — S'obtient par une longue ébullition de la naphthaline avec l'acide nitrique (1331). Peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et l'éther. Il fond à 178° et perd de l'eau à une température plus élevée en donnant l'anhydride phtalique C¹⁶H⁴O⁶.

ANHYDRIDE PHTALIQUE à longues aiguilles brillantes, fusibles à 127°, bouillant à 277°. Il donne, avec 2 équiv. de phénol et perte de H²O², la phtaléine du phénol; avec la résorcine et perte de 2H²O² il donne la fluorescéine.

1682. Acide métaphtalique ou **isophtalique.** — Il se forme par oxydation du *métaxylène*. Cristaux peu solubles dans l'eau, fusibles au-dessus de 300°.

1683. Acide paraphtalique ou **téréphtalique.** — Il s'obtient par l'ébullition prolongée de l'essence de térébenthine avec l'acide azotique (1312), ou par l'oxydation du *paraxylène*. Poudre blanche très peu soluble, qui se sublime sans fondre et sans se décomposer.

ACIDES A FONCTION MIXTE OU COMPLEXE.

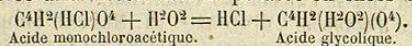
ACIDES-ALCOOLS. — ACIDES-PHÉNOLS. — ACIDES-ÉTERS. — ACIDES-ALDÉHYDES.

1684. Origine. — Les alcools et les phénols polyatomiques peuvent, par une première oxydation, acquérir la fonction acide, tout en conservant la propriété de subir les autres réactions des alcools ou des phénols. De là les acides à fonction complexe.

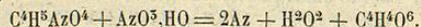
ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES.

acide glycolique C⁴H⁴O⁶...C²H⁴O⁵ Acide acétonique C⁸H⁸O⁶...C⁴H⁸O⁵
— lactique C⁶H⁶O⁶...C³H⁶O⁵ — leucique C¹²H¹²O⁶...C⁶H¹²O⁵.

1685. Acide glycolique C⁴H²(H²O²)(O⁴)...GH².OH.CO²H. — Cet acide, qui résulte de l'oxydation du glycol par l'air en présence de la mousse de platine, s'obtient par l'ébullition prolongée de l'*acide monochloracétique* avec une dissolution de potasse en excès :



Il résulte également de l'action de l'acide azoteux sur le *glycolle* :

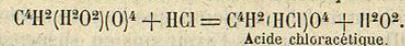


On le produit aussi par l'action hydrogénante du zinc en copeaux sur une dissolution d'acide oxalique (1676). Il donne des cristaux déliquescents, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 79°.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Ses propriétés s'expliquent par son double caractère d'acide monobasique et d'alcool monoatomique.

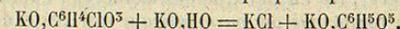
Comme *acide*, il peut se combiner aux bases et former du *glycolate de potasse* KO, C⁴H³O⁵ alcool et sel, ou réagir sur les alcools et donner l'éther *éthylglycolique* C⁴H⁴, C⁴H⁴O⁶, qui est à la fois alcool et éther.

Comme *alcool*, il peut, en agissant, sur l'acide chlorhydrique, prendre HCl en perdant H²O², et donner l'*acide chloracétique* éther et acide :



ACIDE LACTIQUE

1686. Acide lactique C⁶H⁶O⁶...GH⁵.CH²OH.CO²H. — L'acide lactique, qui résulte de l'oxydation du propylglycol, se forme aussi par l'action de la potasse sur l'acide chloropropionique :



Scheele a constaté qu'il existe à l'état libre dans le petit-lait, dans le jus aigre des betteraves et de la choucroute; il s'y produit aux dépens du *sucré*, sous l'influence du ferment *lactique* (M. Pasteur).

On le prépare en abandonnant à l'air du lait dans lequel on a ajouté du sucre; on y met de la craie pour saturer l'acide, et du fromage dont la matière azotée sert d'aliment au ferment lactique; on obtient ainsi du lactate de chaux. Ce sel, lavé et décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne l'acide lactique.

PROPRIÉTÉS. — L'acide lactique est un liquide incolore, de consistance sirupeuse; il ne se solidifie pas à -20°; il a une saveur acide. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'eau et se change d'abord en *acide lactique anhydre* C¹²H¹⁰O¹⁰, puis en lactide C¹²H⁸O⁸. Il présente, dans ses réactions chimiques, le double caractère d'alcool et d'acide, comme l'acide glycolique.

ACIDE PARALACTIQUE OU SARCOLACTIQUE. — Liebig et Berzelius ont constaté qu'il existe un isomère de l'acide lactique, l'acide *paralactique* ou *sarcolactique*, dans les liquides qui baignent les fibres musculaires ainsi que dans le sang et dans l'urine.

ACIDE-ALCOOL MONOBASIQUE ET DIALCOOLIQUE.

1687. Acide glycérique C⁶H⁶O⁸...C³H⁶O⁴. — On l'obtient en oxydant la glycérine par l'acide azotique étendu (1451).

ACIDE-ALCOOL MONOBASIQUE ET TRIALCOOLIQUE.

1688. Acide érythrique C⁸H⁸O¹⁰. — Il résulte de l'oxydation de l'érythrite par l'air en présence de la mousse de platine (1492).

ACIDE-ALCOOL BIBASIQUE ET MONOALCOOLIQUE.

ACIDE MALIQUE (C⁸H⁶O¹⁰...C⁴H⁶O⁵).

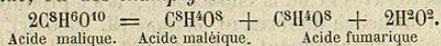
1689. État naturel, préparation. — Cet acide, que l'on peut regarder comme alcool monoatomique et acide bibasique C⁸H⁴(H²O²)(O⁴)(O⁴)...CO²H.CH²OH.CH².CO²H, correspond à un alcool triatomique C⁸H¹⁰O⁶ homologue de la glycérine. Il a été découvert par Scheele en 1785 dans

le jus de pomme; il existe dans les baies du sorbier et de l'épine-vinette, dans les fraises, les cerises, les framboises, dans les feuilles de tabac, dans les feuilles et les tiges de rhubarbe.

Pour le préparer, on exprime le jus des baies du sorbier récoltées avant leur maturité complète, on le porte à l'ébullition pour coaguler l'albumine et on filtre. On fait ensuite bouillir avec un lait de chaux; il se dépose du malate neutre de chaux qu'on lave et qu'on introduit peu à peu dans une dissolution bouillante d'acide azotique étendu, qui transforme le malate neutre insoluble en malate acide soluble à chaud et cristallisant par refroidissement. Ces cristaux purifiés sont transformés par l'acétate de plomb en malate de plomb, que l'on décompose par un courant d'acide sulfhydrique, après l'avoir mis en suspension dans l'eau.

1690. Propriétés. — L'acide malique cristallise par évaporation à une douce température, en aiguilles déliquescentes groupées en mamelons.

Cet acide est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution dévie à gauche le plan de polarisation. Il fond à 100°. A 120° il perd de l'eau et se convertit vers 175° en deux acides isomères: l'acide *maléique* qui distille et l'acide *fumarique* ou *paramaléique* qui reste dans la cornue. Ce dernier est identique à l'acide que l'on extrait de la *fumeterre*, ou du *lichen d'Islande*, ou des *champignons*:

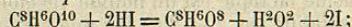


Acide malique. Acide maléique. Acide fumarique.

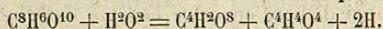
La dissolution d'acide malique ne trouble ni l'eau de chaux ni l'eau de baryte; elle forme avec les sels de plomb un dépôt floconneux.

L'acide azotique le transforme en acide *oxalique*.

Chauffé avec l'acide iodhydrique en vase clos à 150° (Schmidt), il donne de l'acide *succinique*:



La potasse hydratée le dédouble en acides *oxalique* et *acétique*:



L'acide malique, acide bibasique et alcool, forme des sels neutres $2MO, C^8H^4O^8$, des sels acides $MO, HO, C^8H^4O^8$.

Il engendre une *amide-acide*, l'acide *aspartique* $C^8H^4(AzH^5)O^8$, et une *amine-amide*, l'*asparagine* $C^8H^8Az^2O^6$.

ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET DIALCOOLLIQUES.

ACIDE TARTRIQUE $C^8H^6O^{12} - C^4H^6O^6$.

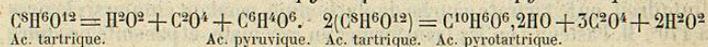
1691. État naturel, extraction. — L'acide tartrique, que l'on peut regarder comme *alcool diatomique* et *acide bibasique* $C^8H^2(H^2O^2)^2(O^4)(O^4)$, correspond à un alcool tétratômique $C^8H^{10}O^8$, isomère de l'érythrite. Il a été découvert par Scheele en 1770: il existe à l'état de bitartrate de potasse ou de chaux dans le jus des raisins, des sorbes, des mûres et des topinambours. La croûte saline (*tartré*) qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin est formée de bitartrate de potasse (*crème de tartre*) mêlé de tartrate de chaux et de matières colorantes.

PRÉPARATION. — On dissout le tartre brut ou la lie des vins dans 4 à 2 p. 100 d'acide chlorhydrique dilué dans l'eau bouillante, qui dissout le tartrate de chaux avec le tartrate de potasse, puis on sature par de la chaux ou de la craie. Il se précipite du tartrate neutre de chaux; ce tartrate lavé est décomposé par l'acide sulfurique, qui donne un précipité de sulfate de chaux insoluble et une dissolution d'acide tartrique.

Cette liqueur filtrée est évaporée à basse température, dans des appareils en plomb, où l'on fait le vide, puis mise dans des cristallisoirs où elle laisse déposer de l'acide tartrique granulé, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

1692. Propriétés. — L'acide tartrique est un corps solide, cristallisé en prismes clinorhombiques présentant des facettes hémédriques *dissymétriques*. 100^{gr} d'eau à 0° dissolvent 115^{gr} d'acide tartrique; à 100° ils dissolvent 345^{gr}, 350 (M. Leidic). Il a une saveur acide agréable.

ACTION DE LA CHALEUR. — Sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique fond vers 170°, puis perd 2 équivalents d'eau et devient *anhydre*. A une température plus élevée, il perd de l'eau et de l'acide carbonique en se transformant en acide *pyruvique* et en acide *pyrotartrique*:



Ac. tartrique. Ac. pyruvique. Ac. tartrique. Ac. pyrotartrique.

Calciné au contact de l'air, l'acide tartrique se boursoufle, s'enflamme et brûle en répandant une odeur de caramel.

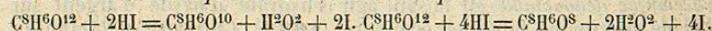
L'acide tartrique donne un précipité dans l'eau de chaux et dans l'eau de baryte en excès, ce qui le distingue de l'acide *malique* (**1690**).

Il ne précipite pas les dissolutions étendues de *chlorure de calcium*, ce qui le distingue de l'acide *oxalique*.

Ajouté en quantité suffisante dans les dissolutions des sels de cuivre ou de sesquioxyde de fer, il empêche la précipitation de ces oxydes.

Les corps oxydants le décomposent à une température peu élevée. Le bichromate de potasse, le bioxyde de manganèse et le bioxyde de plomb le transforment en acide *carbonique* et acide *formique*. L'acide azotique le change d'abord en acide *nitrotartrique* $C^8H^4(AzO^4)^2O^{12}$, puis en acide *tartrique* $C^8H^4O^{10}$ et enfin en acide *oxalique*.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE. — L'acide iodhydrique le réduit en donnant de l'acide *malique* ou de l'acide *succinique*:



ACTION SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE. — La dissolution d'acide tartrique agit sur la lumière polarisée. Elle dévie à *droite* le plan de polarisation.

1693. Acide racémique. — Kestner a trouvé en 1822, dans les tartres de certains vins, un acide tartrique qui *n'agit pas* sur la lumière polarisée et qu'on a appelé acide paratartrique ou *racémique*.

Cet acide se distingue de l'acide tartrique non seulement par l'absence de *pouvoir rotatoire* et de *facettes hémédriques*, mais aussi parce qu'il est moins soluble que l'acide tartrique (100^{gr} d'eau à 0° dissolvent 8^{gr}, 160 d'acide racémique; à 100° ils en dissolvent 137^{gr}, 8. M. Leidic), et parce qu'il donne dans les dissolutions même très étendues de chlorure de calcium un précipité insoluble dans le sel ammoniac.

1694. Dédoublement de l'acide racémique. — M. Pasteur, en faisant cristalliser le racémate double de soude et d'ammoniaque, a obtenu deux sels doubles ayant même composition, mais dont les cristaux présentent des facettes hémédriques *dissymétriques*. Les cristaux de ces deux sels ne sont pas superposables; l'un est l'image de l'autre vu par réflexion dans un miroir. Les dissolutions de ces deux sels agissent différemment sur la lumière polarisée: l'une dévie à *droite*, l'autre à *gauche*.

Pour séparer les deux sels: au lieu de trier les cristaux à la main, on peut, dans une dissolution *sursaturée* de ces deux sels, ajouter un cristal de tartrate droit, qui précipite le *tartrate droit* sans faire cristalliser le

tartrate gauche (M. Gernez). Un cristal de tartrate gauche déterminera dans la liqueur décantée la cristallisation du *tartrate gauche*.

1695. Acide droit, acide gauche. — On retire du premier sel un acide *dextroracémique* identique à l'acide tartrique droit que l'on connaissait, et du second un acide *levoracémique* ou tartrique gauche qui diffère du précédent par son action sur la lumière polarisée, et par la disposition des facettes hémiedriques.

Poids égaux de ces deux acides donnent, lorsqu'on mélange leurs dissolutions concentrées, une véritable combinaison avec dégagement de chaleur; et précipitation d'acide *racémique*, moins soluble et ne présentant ni facettes hémiedriques, ni pouvoir rotatoire.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE DROIT EN ACIDE GAUCHE. — En chauffant le tartrate droit, ou le tartrate gauche de cinchonine, pendant cinq ou six heures à 170°, M. Pasteur a pu les transformer en racémate, et par suite produire l'acide droit avec l'acide gauche ou réciproquement. — Il s'est de plus formé dans cette expérience une certaine quantité d'un nouvel acide tartrique *inactif* et qui n'a pu être dédoublé. La même transformation s'obtient en chauffant l'acide tartrique avec un peu d'eau en vase clos à 160° pendant 50 heures (M. Jungfleisch). L'acide *inactif* chauffé avec de l'eau à 175° se transforme partiellement en acide *racémique* jusqu'à ce qu'il se soit établi un équilibre entre les deux acides. Il paraît exister une *tension de transformation*. — L'acide *racémique* et l'acide tartrique *inactif* prennent naissance dans les fabriques d'acide tartrique sous la double influence de la chaleur et de l'alumine (M. Jungfleisch).

1696. Existence de quatre acides tartriques. — Il y a donc quatre acides tartriques : un *acide droit*, un *acide gauche*, un *acide inactif par compensation* dédoublable en deux acides actifs, et un *acide inactif, non directement dédoublable*.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE RACÉMIQUE. — MM. Perkin et Duppa ont produit l'acide *racémique dédoublable* en faisant agir l'hydrate d'oxyde d'argent sur l'acide succinique bibromé ordinaire (**1679**), $C^8H^4Br^2O^8 + 2AgOH = 2AgBr + C^8H^6O^{12}$. M. Jungfleisch est arrivé au même résultat en employant non plus l'acide succinique ordinaire, mais l'acide *succinique produit par synthèse* à partir des éléments par le procédé de M. Maxwell Simpson (**1679**). Cette expérience de M. Jungfleisch, complétant celle de MM. Perkin et Duppa, établit l'identité des acides tartriques de synthèse et de fermentation; elle montre de plus que le pouvoir rotatoire peut exister dans les *substances artificielles* comme dans les *substances naturelles*.

1697. Usages. — L'acide tartrique est employé dans les laboratoires comme réactif des *sels de potasse* : versé en excès dans une solution d'un sel de potasse, il y produit un précipité cristallin par suite de la faible solubilité du bitartrate de potasse. L'acide tartrique est employé pour faire des boissons rafraichissantes. L'acide tartrique et le bicarbonate de soude servent à la fabrication de l'eau de Seltz (**436**). Dans les fabriques d'indiennes, on emploie l'acide tartrique comme *rongeant*.

1698. Tartrates. — L'acide tartrique se combine avec 1 ou 2 équiv. de base. Il forme ainsi des *tartrates acides* $MO, HO, C^8H^4O^{10}$ et des *tartrates neutres* $2MO, C^8H^4H^{10}$. Les tartrates neutres *alcalins* sont *seuls solubles*.

1699. Bitartrate de potasse $KO, HO, C^8H^4H^{10}$. — Le bitartrate de potasse cristallise en prismes orthorhombiques qui exigent pour se dissoudre 240 fois leur poids d'eau froide et 15 fois leur poids d'eau bouillante.

1700. Tartrate double de potasse et de soude ou sel de Sei-

gnette $KO, NaO, C^8H^4O^{10} + 8HO$. — Quand on fait bouillir 200 gr. de crème de tartre avec 150 gr. de carbonate de soude cristallisé et 650 gr. d'eau, on obtient par refroidissement des prismes orthorhombiques qui constituent le *sel de Seignette*. Ce sel est employé comme purgatif.

1701. Émétique $KO, SbO^5, C^8H^4O^{10} + 2HO$. — On peut, dans le bitartrate de potasse, remplacer l'équivalent d'eau basique par un oxyde de la formule MO^5 , tel que SbO^5 . Ainsi, en faisant bouillir, pendant une heure, 120 gr. de crème de tartre avec 100 gr. d'oxyde d'antimoine SbO^5 et 1 litre d'eau, on obtient, par refroidissement de la liqueur filtrée, des octaèdres orthorhombiques, transparents et efflorescents à l'air.

L'*émétique*, calciné très fortement, donne un alliage *pyrophorique* de potassium et d'antimoine disséminé dans un excès de charbon. Lorsqu'on projette quelques gouttes d'eau sur cet alliage froid, récemment préparé, il détone en lançant des gerbes d'étincelles.

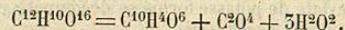
L'*émétique* est employé en médecine à petite dose (0^{gr},05), comme vomitif. A plus forte dose, 0^{gr},15 à 0^{gr},50, c'est un véritable poison.

On emploie encore en médecine un tartrate borico-potassique (*crème de tartre soluble*) $KO, BoO^5, C^8H^4O^{10}$ et un tartrate ferrico-potassique (*boules de Nancy*) $KO, Fe^2O^5, C^8H^4O^{10}$.

ACIDES ALCOOLS BIBASIQUES ET TÉTRALCOOLLIQUES.

1702. Acide saccharique $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$. — L'acide nitrique étendu transforme la *mannite* en *acide saccharique*, acide *bi-basique* et alcool tétratomique (**1496**). Il est très soluble dans l'eau.

1703. Acide mucique $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$. — La *dulcité*, sous l'influence de l'acidenitrique, donne de l'acide *mucique* (**1498**), isomère de l'acide *saccharique*. Il est peu soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. La chaleur le décompose en eau, acide carbonique et acide *pyromucique* $C^{10}H^4O^6$,



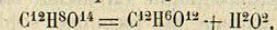
ACIDE-ALCOOL TRIBASIQUE ET MONOALCOOLIQUE.

ACIDE CITRIQUE $C^{12}O^8H^{14} \dots C^6H^8O^7$.

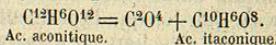
1704. État naturel, préparation $C^{12}H^6(H^2O^2)(O^4)(O^4)(O^4)$. — Cet acide, que l'on peut regarder comme alcool monoatomique et acide tribasique, a été découvert par Scheele en 1784; il existe dans les citrons, les oranges, les groseilles, les cerises, etc. On le prépare à l'aide du jus de citron qu'on laisse fermenter, puis qu'on sature par la craie et la chaux; le précipité de citrate de chaux lavé est décomposé par l'acide sulfurique étendu. La synthèse de l'acide citrique, indiquée par MM. Glutz et Fischer, a été réalisée par MM. Grimaux et Adam.

1705. Propriétés. — Il cristallise en prismes orthorhombiques, solubles dans moins de leur poids d'eau froide. La dissolution se couvre peu à peu de moisissures. Elle ne trouble pas l'eau de chaux à froid, elle la trouble à l'ébullition. C'est un acide tribasique.

ACTION DE LA CHALEUR. — Il fond lorsqu'on le chauffe et perd de l'eau à 175° en se transformant en acide *aconitique*, identique à celui que l'on extrait de l'*aconit*. Cet acide, à une température plus élevée, donne l'acide *itaconique* en perdant de l'acide carbonique :

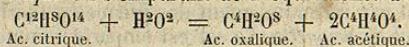


Ac. citrique. Ac. aconitique.



Ac. aconitique. Ac. itaconique.

Avec la potasse en fusion, l'acide citrique donne de l'acide *oxalique* et de l'acide *acétique* en s'emparant de 2 équivalents d'eau :



APPLICATIONS. — On utilise en médecine le citrate de magnésie (limonade Rogé) et le citrate double d'ammoniaque et de fer.

ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

Les acides-phénols résultent de l'oxydation des alcools-phénols, comme les acides-alcools résultent de l'oxydation des alcools polyatomiques.

1706. Acide salicylique ou **orthoxybenzoïque** $\text{C}^{14}\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2)(\text{O}^4) \dots \text{C}^7\text{H}^6\text{O}^5$. — En s'oxydant au contact de la potasse fondue, la salicine donne l'acide salicylique, acide-phénol. L'acide salicylique est l'un des trois *acides oxybenzoïques* isomères.

M. Cahours l'a obtenu par la distillation de l'essence de *gaultheria procumbens* avec de la potasse : il se dégage de l'esprit de bois, et il reste du salicylate de potasse, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

On le prépare actuellement en dissolvant du sodium ou de la soude dans l'acide *phénique*, et faisant arriver dans le phénate de soude maintenu à 150° un courant d'acide carbonique (Kolb et Lautemann).

L'acide salicylique cristallise en longues aiguilles. Il fond à 150°. Un litre d'eau en dissout 15^{gr},5 à 0° et 79^{gr} à 100°.

La dissolution de cet acide colore en violet les sels de sesquioxvde de fer. Chauffé rapidement, il se dédouble en acide carbonique et en phénol.

L'hydrogène fourni par l'amalgame de sodium le transforme en *aldéhyde salicylique* $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^4$.

Le chlore et le brome donnent des produits de substitution. L'acide salicylique est monobasique. Il forme des sels bien définis. Il donne, avec les alcools méthylique ou éthylique, des essences qui sont des *éthers composés*.

1707. Acide paroxybenzoïque. — En faisant agir l'acide carbonique sur le phénate de potasse, on obtient très peu d'acide salicylique; la plus grande partie du salicylate de potasse formé se décompose en *paraoxybenzoate de potasse*, *phénol* et *acide carbonique*.

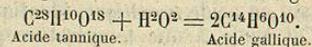
ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET DIPHÉNOLIQUES.

1708. Acides dioxybenzoïques $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8$. — On connaît 4 acides *dioxybenzoïques*. Les 2 plus importants sont 1° l'*acide oxybenzoïque* que l'on obtient en traitant par le carbonate de potasse l'*acide salicylique monoiomé*; 2° l'*acide protocatéchiq*ue que l'on obtient dans l'oxydation de l'*aldéhyde protocatéchiq*ue ou dans l'action de la potasse sur l'acide *paraoxybenzoïque monobromé*. On le prépare en fondant la catéchine avec la potasse.

1709. Acide orsellique $\text{C}^{16}\text{H}^8\text{O}^8$ — $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^4$. — Cet acide se forme dans la saponification de l'*érythrine*, *éther diorsellique* de l'*érythrite* (1941).

ACIDE-PHÉNOL MONOBASIQUE ET TRIPHÉNOLIQUE.

1710. Acide gallique $\text{C}^{14}(\text{H}^2\text{O}^2)^3(\text{O}^4) \dots \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^5\text{CO}^2\text{H}$. — La dissolution d'acide tannique de la noix de galle, exposée au contact de l'air, subit la fermentation *gallique* sous l'influence d'un ferment végétal, le *penicillium glaucum* ou l'*aspergillus niger* (M. Van Tieghem), en absorbant les éléments de l'eau. La présence de l'air et du végétal sont nécessaires :



Le tannin naturel contenant des *glucosides* donne en même temps du *glucose* qui, lorsque la fermentation gallique est terminée, subit la fermentation alcoolique et disparaît.

On obtient le même dédoublement par une ébullition prolongée de la noix de galle en poudre avec l'acide sulfurique très dilué. Le mélange desséché est traité par l'alcool bouillant; il lui cède l'acide gallique, qui cristallise par refroidissement en aiguilles soyeuses, blanches, solubles dans 100 parties d'eau froide ou dans 5 parties d'eau bouillante. Cet acide a été découvert par Scheele en 1786. Chauffé, il perd H^2O^2 à 100°. A 200° il se dédouble en acide *carbonique* et en acide *pyrogallique* (1516).

Cet acide ne précipite pas la gélatine, il précipite les sels de sesquioxvde de fer. Il se colore au contact de l'air et de la potasse. Il réduit les sels d'argent sous l'influence de la lumière.

L'acide gallique $\text{C}^{14}(\text{H}^2\text{O}^2)^3(\text{O}^4)$, acide-phénol, s'éthérifie en se combinant à lui-même pour donner l'*éther digallique* ou *tannin* $\text{C}^{14}(\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^{10})(\text{H}^2\text{O}^2)^2(\text{O}^4)$ avec perte des éléments de l'eau (M. Hugo Schiff).

ACIDE-ÉTHER-PHÉNOL.

1711. Tannin ou **acide digallique** $\text{C}^{14}(\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^{10})(\text{H}^2\text{O}^2)^2(\text{O}^4) \dots \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$. — Le tannin existe dans l'écorce de la plupart des arbres, et en particulier dans l'écorce du chêne, de l'orme, du marronnier, etc.; il existe aussi dans la *noix de galle*. Les tannins de divers végétaux ne sont pas identiques à celui du chêne; ils s'en rapprochent par la propriété de coaguler les matières albuminoïdes et la solution de gélatine; ils produisent une coloration noire avec les sels de sesquioxvde de fer.

Pour extraire le tannin de la noix de galle, qui en contient la moitié de son poids, on emploie un appareil à *déplacement* (fig. 462), formé d'une allonge en verre A, dont le col s'engage dans le goulot d'un flacon. On place dans l'allonge, d'abord un tampon d'amiant F, puis de la noix de galle pulvérisée, et on achève de remplir avec de l'éther ordinaire; on ferme avec un bouchon à l'émeri la partie supérieure de l'allonge. L'eau de l'éther dissout peu à peu le tannin en filtrant à travers la noix de galle, et on obtient au fond du flacon deux couches de liquide; la couche inférieure, sirupeuse, de couleur ambrée, chargée de tannin, et au-dessus un liquide moins coloré, qui est de l'éther privé d'eau. On lave le liquide sirupeux avec de l'éther, puis on évapore dans le vide ou à une température inférieure à 100°.

PROPRIÉTÉS. — L'acide tannique pur est un corps solide d'un blanc jaunâtre, sans odeur, d'une saveur très astringente, soluble dans l'eau et incristallisable. La dissolution de tannin précipite la plupart des matières animales, telles que la gélatine, l'albumine. Elle forme avec la peau des animaux une combinaison imputrescible.

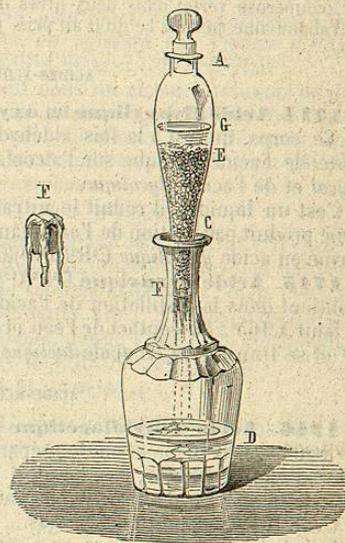


Fig 462. — Extraction du tannin.

L'acide tannique précipite presque toutes les dissolutions salines. Il forme avec les sels de sesquioxyle de fer un précipité noir qui est la base de l'encre ordinaire. Avec les sels de protoxyde de fer il ne donne d'abord rien ; mais au contact de l'air la liqueur se colore peu à peu et passe au noir, grâce à l'absorption de l'oxygène par le protoxyde de fer.

On rapproche du tannin les composés suivants :

| | | |
|--------------------------------|--|-------------------------------|
| L'acide catéchique du cachou. | | L'acide caféannique du café. |
| — morintannique du bois jaune. | | — quinotannique du quinquina. |

1712. Tannage des peaux. — L'écorce de chêne est utilisée dans la mégisserie pour le tannage des cuirs. Les peaux bien lavées et nettoyées sont débarrassées des poils par une macération dans un lait de chaux (*pelanage*), suivie d'un épilage ou *débourrage*, effectué à l'aide d'un couteau rond, sur un chevalet, où les peaux sont placées du côté de la chair. Après le débouillage, vient le gonflement destiné à détendre les peaux de manière à les préparer à recevoir l'action du *tan*. Ce *gonflement* se fait à l'aide d'une dissolution de tan aigri (*jusée*), d'abord faible, puis de plus en plus forte. On procède ensuite à la *mise en fosse* : les peaux gonflées sont placées dans une grande fosse, en couches successives, séparées par de la poudre d'écorce de chêne (*tan*) ; puis on arrose le tout. Le tannin se dissout peu à peu et se combine avec la peau ; il faut renouveler deux fois le *tan* à trois mois d'intervalle. Les peaux ainsi *tannées* sont séchées à l'air et soumises au *corroyage*.

1713. Fabrication de l'encre. — On emploie la noix de galle pour préparer l'encre. Pour avoir une bonne encre, on fait infuser 1^{litre} de noix de galle pulvérisée dans 4^{litres} d'eau ; on filtre et on ajoute à la liqueur claire, d'abord 500^{gr} de gomme arabique, puis une dissolution de 500^{gr} de sulfate de fer (couperose verte) dans deux litres d'eau. On agite le mélange à l'air, et on l'abandonne jusqu'à ce qu'il ait pris, par oxydation, une belle teinte noire.

ACIDES-ALDÉHYDES.

1714. Acide glyoxylique ou oxyglycolique $C^2H^2(O^2)(O^4) \dots C^2H^2O^5$. — Ce corps, qui est à la fois aldéhyde et acide, s'obtient dans l'action lente de l'acide azoté sur l'alcool. Il se produit dans l'oxydation du *glycol* et de l'acide *glycolique*.

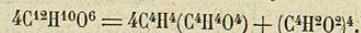
C'est un liquide ; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. L'hydrogène produit par l'action de l'amalgame de potassium sur l'eau le transforme en acide *glycolique* $C^2H^2(H^2O^2)(O^4)$.

1715. Acide pyruvique $C^2H^2(O^2)(O^4) \dots CH^5.CO.CO^2H$. — Cet acide s'obtient dans la distillation de l'acide tartrique (**1692**). Il est liquide et bout à 165°. Au contact de l'eau et de l'amalgame de sodium il prend H^2 et se transforme en acide *lactique*.

ACIDE-ACÉTONE.

1716. Acide éthyl-diacétique ou acide éthyl-acétylacétique $C^{12}H^{10}O^6 \dots C^6H^{10}O^5$. — Pour le préparer on fait réagir 10^{gr} de sodium sur 100^{gr} d'acétate d'éthyle ; il se produit de l'alcool sodé et de l'éthyl-diacétate de soude ; on décompose par l'acide acétique étendu et on distille. C'est un liquide qui bout à 184°.

La chaleur le décompose en acétate d'éthyle et acide déshydracétique



L'éthyl-diacétate de soude agissant sur l'iodure d'éthyle donne l'éthyl-diacétate d'éthyle.

CHAPITRE XII

COMPOSÉS AZOTÉS BASIQUES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS ET AUX PHÉNOLS. — AMINES, PHOSPHINES, ARSINES. — AMINE-ALCOOL. — DIAMINES. — AMINE-ACIDE. — ANILINE, SES HOMOLOGUES ET SES DÉRIVÉS. — COULEURS D'ANILINE.

1717. Composition. — Aux alcools et aux phénols correspondent des composés azotés, basiques, *amines* ou *ammoniaques composées*, représentés par la substitution des éléments de l'ammoniaque aux éléments de l'eau à volumes égaux dans les alcools ou les phénols.

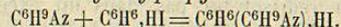
AMINES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

1718. Amines. — AMINES PRIMAIRES. — Si l'on remplace dans l'alcool ordinaire 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'ammoniaque, on obtient une *amine primaire*, l'éthylamine, ayant les propriétés chimiques de l'ammoniaque. Les alcools homologues de l'alcool ordinaire fournissent les amines primaires homologues de l'éthylamine :

| | | | |
|-------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|
| Méthylamine | $C^2H^2(AzH^5) = C^2H^5.AzH^2$ | Propylamine | $C^6H^6(AzH^5) = C^6H^7.AzH^2$ |
| Éthylamine | $C^4H^4(AzH^5) = C^4H^5.AzH^2$ | Butylamine | $C^8H^8(AzH^5) = C^8H^9.AzH^2$ |

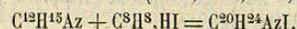
AMINES SECONDAIRES. — En remplaçant dans un alcool 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'une *amine primaire*, on obtient une *amine secondaire* qui peut contenir des carbures identiques ou des carbures différents. Ainsi la *méthylamine* C^2H^5Az , en agissant sur l'iodure d'éthyle C^4H^4, HI , donne la *méthyléthylamine* $C^4H^4(C^2H^5Az) = C^2H^2.C^4H^4(AzH^5)$.

AMINES TERTIAIRES. — En remplaçant dans un alcool 4 volumes de vapeur d'eau par 4 volumes d'une *amine secondaire*, on obtient une *amine tertiaire* qui peut contenir des carbures identiques ou différents. Ainsi la *méthyléthylamine* C^6H^6Az , en agissant sur l'iodure de propyle C^6H^6, HI , donne l'iodhydrate de *méthyléthylpropylamine* :

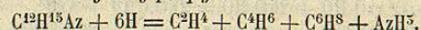


Cette base peut se représenter par $C^{12}H^{15}Az$ ou $C^2H^2.C^4H^4.C^6H^6(AzH^5)$.

Les amines tertiaires, en agissant sur un éther iodhydrique, donnent un composé analogue à l'iodure de *tétréthylammonium*, mais pouvant provenir de carbures alcooliques différents. Ainsi, la *méthyléthylpropylamine*, en agissant sur l'iodure de butyle, donne l'iodure de *méthyléthylpropylbutylammonium* $C^{20}H^{24}AzI = (C^2H^2.C^4H^4.C^6H^6.C^8H^8, AzH^4)I$:



ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE. — L'acide iodhydrique, en solution saturée, agissant en vase clos à 280° sur ces amines, leur cède de l'hydrogène, et régénère l'ammoniaque et les *hydrures alcooliques* (M. Berthelot). Ainsi avec la *méthyléthylpropylamine* on aura :



MODES GÉNÉRAUX DE FORMATION DES AMINES. — Les amines prennent naissance :

1° Dans l'action de l'ammoniaque sur les *iodures alcooliques* (W. Hoffmann) ;